

4.  $C_3H_7OH$  und Methylacetat:  $C_3H_7OH$  hat  $p_1 = 53.3$  Atm. (Guldberg), Methylacetat hat  $p_1 = 52.5$  (Guldberg) und  $\frac{T \text{ 12 mm}}{T \text{ 760 mm}}$  ist für  $C_3H_7OH = 0.7766$ , für Methylacetat  $= 0.7495$ ; Diff.  $= 0.0271$ , während die höchste Differenz der  $\frac{T \text{ 12 mm}}{T \text{ 760 mm}}$  von mehr als 140 Körpern (aus der gesammten Zahl 150) verschiedenster chemischer Natur 0.04 ausmachte. —

Aber abgesehen von dem Allen, sollten wir auch annehmen können (was in Wirklichkeit nicht der Fall ist), dass der allgemeine Schluss von Guldberg richtig sei, so können wir uns doch nicht die Frage ersparen: warum haben eben die Glieder der Ameisensäurereihe, die Ester (wie das Guldberg anführt), nicht weit von einander differirende kritische Drucke, und warum haben z. B. Wasser und Grubengas so weit von einander differirende kritische Drucke (170 Atm. und 46.8 Atm.)? Der Schluss (wenn er auch auf mehrere Reihen sich stützen muss), dass die kritischen Drucke eine Function der chemischen Natur der Körper sind, ist unvermeidlich. Im Lichte aber des Guldberg'schen Schlusses werden wir weiter annehmen dürfen, dass die  $\frac{T}{T^v}$  auch eine Function der chemischen Natur der Körper sind. Wir kommen also auch auf diesem Wege zu dem von mir aufgestellten Gesetz, dass der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper eine Function ihrer chemischen Natur ist.

Stuttgart, Organisches Laboratorium von Prof. Dr. Hell.

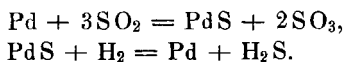
### 337. J. Uhl: Ueber Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]  
(Eingegangen am 5 Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bei den nachbeschriebenen Versuchen zur Verwendung gekommene Schwefeldioxyd wurde mit Kupfer und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, in wenig Wasser gewaschen und durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die angewandten Metalle wurden jedesmal vor dem Gebrauch auf ihre vollständige Reinheit geprüft.

Bei Palladium, in Asbestform, das sich in einer Kugelhöhre befand und über welches Schwefeldioxyd geleitet wurde, war bei ge-

wöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken. Erst beim Erhitzen zeigte sich reichliche Dämpfbildung und Verkohlen des Korks, durch welchen ein Ableitungsrohr mit der Kugelhöhre verbunden war. Die entstandenen Nebel wurden in einer Vorlage, die etwas Wasser enthielt, aufgefangen und durch Eindampfen mit etwas Zucker als Schwefelsäure erkannt. Etwa vorhandenes Schwefeldioxyd war vorher durch Erwärmen vertrieben worden. Nach dem Erkalten zeigte der Palladiumasbest eine etwas dunklere Farbe als frisch ge-  
glühter. Es wurde nun Wasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelt, durch Bleiacetat- und Silbernitratlösung gewaschen und ebenfalls durch Ueberleiten über Phosphorpenoxyd getrocknet, über diesen Palladiumasbest geleitet bis alles noch vorhandene Schwefeldioxyd entfernt war. Dann wurde erhitzt und nun bildete sich reichlich Schwefelwasserstoff, der durch Bleiacetat und Kupfersulfat nachgewiesen wurde. Dass die Verbindung des Schwefels mit Palladium keine mechanische, sondern eine rein chemische ist, wurde bewiesen durch Erhitzen des Palladiumasbests, wodurch kein Schwefel wegsublimirte. Der ganze Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Der Versuch wurde mit Palladiumblech wiederholt und führte genau zu denselben Ergebnissen. In beiden Fällen liess die Schwefeltrioxydentwicklung nach einiger Zeit nach, was sich erklärt, wenn man annimmt, dass sich die Oberfläche des Palladiums mit einer Schicht von Sulfid überzieht, so dass weiteres Schwefeldioxyd nicht mehr einwirken kann.

Bei den folgenden Versuchen mit anderen Metallen wurden dieselben Apparate angewandt und im allgemeinen auch derselbe Gang eingehalten wie bei Palladium.

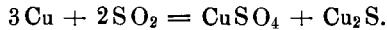
Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Platin führte zu ähnlichen Ergebnissen wie bei Palladium. Es bildete sich freies Schwefeltrioxyd und Platinsulfid. Das angewandte Platinblech überzog sich mit einer Schicht von dunklem Sulfid, dessen Bildung ebenso nachgewiesen wurde wie diejenige des Palladiumsulfids.

Gold ergab beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom ebenfalls freies Schwefeltrioxyd und Schwefel, welcher sich in ersterem mit bläulicher Farbe löste. Eine Einwirkung auf das Metall konnte nicht nachgewiesen werden.

Kupfer <sup>1)</sup> lieferte beim Glühen im Schwefeldioxydstrom kein freies Schwefeltrioxyd. Dagegen beobachtet man auch hier bedeutende

<sup>1)</sup> Hugo Schiff macht in den Ann. Chem. Pharm. 1861, 67, 94 und 95 Angaben über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf einige Metalle (Eisen,

Dunkelfärbung der metallischen Oberfläche. Schüttelt man das so behandelte Metall mit Wasser, filtrirt ab und fügt Ammoniak zu, so tritt intensive Blaufärbung ein, ein Beweis vom Vorhandensein eines löslichen Kupfersalzes. Ausserdem lässt sich im Filtrat Schwefelsäure durch Chlorbaryum nachweisen. Leitet man über den getrockneten Rückstand Wasserstoff und erhitzt, so erhält man bedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Umsetzung des Kupfers im Schwefeldioxydstrom würde sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Dieser Vorgang ist aber nicht der alleinige. Denn fünf quantitative Bestimmungen einerseits des als in Wasser lösliches Sulfat und andererseits des als in Wasser unlösliche Verbindungen erhaltenen Schwefels ergaben stets das Auftreten einer mehrfachen Menge von Schwefel in Form ungelöster Verbindungen als obiger Umsetzungs-gleichung entspricht. Auch bildete sich beim Erhitzen des Kupfers im Schwefeldioxydstrom in geringer Menge ein weisser, leicht sublimirender Beschlag.

Der oben erwähnte Nachweis von gebildetem Schwefelkupfer durch Entstehen von Schwefelwasserstoff beim Ueberleiten von Wasserstoff in der Hitze verursachte Bedenken bezüglich der üblichen quantitativen Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür. Es wurde frisch gefälltes Kupfersulfid gut getrocknet und in einer Kugelhöhre, durch die ein Wasserstoffstrom ging, mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Nach  $\frac{1}{4}$  stündiger Einwirkung waren schon deutliche Spuren von metallischem Kupfer sichtbar, die sich bei längerem Erhitzen bedeutend vermehrten, so dass nach einer halben Stunde ein beträchtlicher Theil des Sulfids zu metallischem Kupfer reducirt war. Hieraus ergibt sich, dass die übliche quantitative Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür nach dem Glühen des Sulfids im Wasserstoffstrom keine genauen Resultate liefern kann.

Silber verhält sich beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom gerade so wie Kupfer. Ausserdem tritt noch Schwefeltrioxyd auf, jedoch nur in ganz geringen Mengen. Die Schwefelsäure im Silbersulfat wurde durch Baryumnitrat nachgewiesen. Das Sulfid entwickelte im Wasserstoffstrom erhitzt ebenfalls Schwefelwasserstoff.

Kadmium lieferte wie Kupfer und Silber das Sulfat und das Sulfid. Letzteres wurde im Wasserstoffstrom bei der mit einem Drei-

---

Blei, Zinn, Antimon, Arsen, Kupfer, Quecksilber, Wismuth und Kalium). Darnach zeigte Kupfer im Gegensatz zu diesen Beobachtungen keine Veränderung beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom.

brenner erzeugten Temperatur nicht zersetzt und deshalb mit Salzsäure zerlegt, mit welcher es Schwefelwasserstoff entwickelte.

Quecksilber und Wismuth zeigten in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schiff<sup>1)</sup> keine Einwirkung beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom.

Magnesium verbrannte nach schwachem Glähen im Schwefeldioxydstrom unter blendender Feuererscheinung. Der Rückstand enthielt das Sulfat, das Sulfit und das Sulfid.

Antimon lieferte beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom das orangefarbene Trisulfid und das Trioxyd<sup>2)</sup>. Letzteres zum Theil in kleinen Nadeln krystallisirt, die grössere Menge aber als amorphes Pulver. Die Einwirkung ging schon bei gelindem Erwärmen vor sich.

Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt waren etwas schwefelhaltig, lieferten jedoch, nachdem sie im Schwefeldioxydstrom geglüht worden waren, mit Salzsäure eine viel reichlichere Schwefelwasserstoffentwicklung als vorher, was auf eine Einwirkung schliessen lässt.

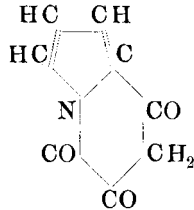
### 338. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrolmethylketon.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

#### I. Pyrrolylbrenztraubensäureanhydrid.

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zwei Körper beschrieben, welche durch Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrolmethylketon in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen. Diese Substanzen sind der Pyrrolylbrenztraubensäureäthylester und das Pyrrolylbrenztraubensäureanhydrid. Für den letztgenannten Körper habe ich die Formel:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1861, 67, 95.

<sup>2)</sup> Schiff erwähnt nur das Trisulfid (a. a. O.).