

Chlor an Sauerstoff gebunden ist, denn das trockene Succinimid Silber, in Kohlenstofftetrachlorid suspendirt, liefert mit trockenem Chlor das Chlorsuccinimid von Bender. Der erste Theil dieser Untersuchung erscheint ausführlich im nächsten Heft des »American Chemical Journals«.

New Haven, Conn., im Juni 1890.

Sheffield Laboratory.

353. Edgar F. Smith: Ueber die Oxydation von Schwefelmetallen mittelst des elektrischen Stromes.

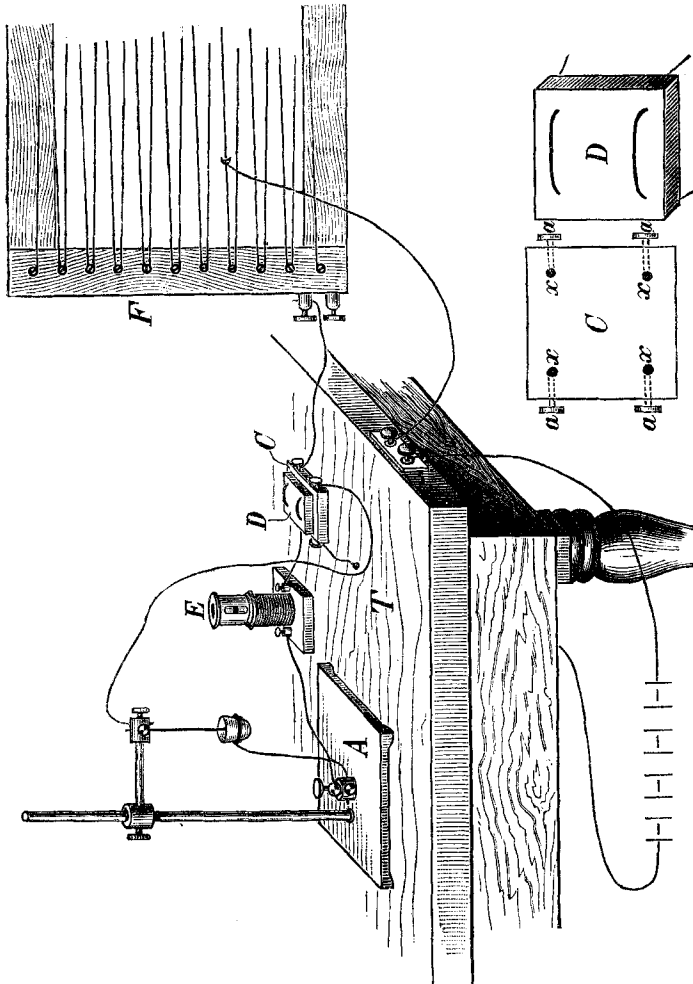
(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte XXII, 1019) wurde bereits vor Jahresfrist mitgetheilt, dass sich mit Hülfe des elektrischen Stromes der Schwefel in Sulfiden in Schwefelsäure überführen lässt. Es wurde gezeigt, dass beispielsweise im Kupferkies der gesammte Schwefelgehalt schon in 10 Minuten auf diese Weise oxydirt werden kann, und ferner dass dabei die Oxyde der Schwermetalle wie Eisen, Kupfer u. s. w. eliminirt werden, so dass der zur Wägung gebrachte schwefelsaure Baryt rein weiss und frei von den ihm sonst gern anhaftenden Verunreinigungen ist.

Es soll hier zunächst der zu diesen Oxydationen benutzte Apparat beschrieben werden, um die Operationsweise besser zu veranschaulichen.

Die Anordnung ergibt sich aus der beigegebenen Zeichnung. Auf dem Tische T befindet sich ein gewöhnliches Filtrirgestell A, an dessen Fuss eine Klemmschraube befestigt ist. Diese hält einen dicken Kupferdraht, der wie in der Zeichnung gebogen und dazu bestimmt ist, den Nickeltiegel zu tragen, in welchem die Oxydation stattfinden soll. Der Arm des Gestelles trägt eine zweite Klemmschraube, in der ein zur Anode der Batterie führender Kupferdraht und ein starker Platindraht festgehalten werden. E ist ein Kohlrausch'sches Ampèremeter, das die ganzen und halben Amperes angezeigt; es ist verbunden mit einem auf der Tischplatte befestigten viereckigen Holzklötz. In diesem befinden sich 4 napfförmige Aushöhungen, welche einige Tropfen Quecksilber enthalten und mit den Klemmschrauben a in Verbindung stehen. D ist ein beweglicher Klötz, die ihn kreuzenden Drähte ragen an seiner unteren Fläche etwas hervor und tauchen ein in die Quecksilbernäpfchen x. Ist D

so gestellt, dass sich die Drähte an der Oberfläche in der Pfeilrichtung $\frac{1}{2}$ befinden, so ist der Tiegel die Anode, während er bei horizontaler Stellung der Drähte, \leftrightarrow zur Kathode wird. *F* ist eine Vorrichtung, die es ermöglicht, einen beliebigen Widerstand in den Stromkreis einzuschalten. Sie besteht aus einem einfachen hölzernen



Rahmen, auf welchem etwa 150 Meter gewöhnlichen Eisendrahtes gespannt sind. Die beiden letztgenannten Theile, der Stromwender und der Widerstand, haben sich für viele Versuche als nothwendig erwiesen, und sollten sie daher bei der Aufstellung niemals fehlen. Es war z. B. immer dann erforderlich den Strom zu wenden, wenn sich

an den Tiegelwänden beträchtliche Mengen von Metall niedergeschlagen hatten; letzteres schliesst dann noch unzersetztes Material ein und entzieht es der oxydirenden Wirkung des Stromes. Man muss noch Sorge tragen, den Tiegel während der Oxydation bedeckt zu halten.

Bei den unten beschriebenen Versuchen wurden ausschliesslich Nickeltiegel verwendet. Die Dimensionen derselben waren etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll Höhe und $1\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser; wo indessen mehr als 15 g Material oxydirt werden sollen, ist ein Tiegel von 2 Zoll Höhe und $1\frac{1}{3}$ Zoll Weite vorzuziehen. 30—40 g Kalihydrat (nicht Natron) werden darin erwärmt bis die überschüssige Feuchtigkeit ausgetrieben ist, man giebt dann die gewogene Probe in den Tiegel, setzt diesen in den Kupferdraht und lässt den Platindraht in die geschmolzene Masse eintauchen. Dann schliesst man den Stromkreis, indem man eine metallische Klemme an dem Draht des Widerstandsrahmens befestigt. In 10 bis 20 Minuten ist der Schwefel meist vollständig oxydirt. Der Strom wird dann unterbrochen, Tiegel sammt Inhalt gekühlt und die Schmelze mit Wasser behandelt, wobei alles mit Ausnahme der Metalloxyde in Lösung geht. Man filtrirt, säuert die Lösung an und fällt die Schwefelsäure in der üblichen Weise. Sollte beim Ansäuern eine Trübung entstehen, so war die Oxydation unvollständig. Man muss ferner darauf achten, ob sich beim Ansäuern Schwefeldioxyd entwickelt, und es nie unterlassen, den in Wasser unlöslichen Rückstand auf Schwefel zu prüfen. Ein etwaiger Schwefelgehalt im Kalihydrat ist selbstverständlich genau zu ermitteln, event. vom Resultat abzuziehen.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der neuen Methode kennen zu lernen, wurden Versuche mit folgenden Mineralien angestellt. Sie repräsentiren die Hauptklassen der natürlichen Sulfide.

Zinkblende, ZnS.

Bei diesem Körper gelang die Oxydation ohne Schwierigkeit. Eine Stromstärke von 1 Amp. erwies sich als dazu ausreichend. Beim Hindurchgehen des Stromes zeigt die Schmelze zunächst ein schmutziges Aussehen, wurde nach 10 Minuten aber weiss und schäumend. Die Erfahrung lehrte, dass diese Erscheinung die vollendete Oxydation anzeigt.

I. 0.1195 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 20 Min. gaben 32.97 pCt. Schwefel.

II. 0.1025 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 20 Min. gaben 32.96 pCt. Schwefel.

III. 0.1180 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 10 Min. gaben 32.80 pCt. Schwefel.

Mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt lieferte dieselbe Probe 32.90 pCt. Schwefel.

Eine Zinkblende von Joplin, nach der gewöhnlichen Methode oxydirt, ergab 32.60 pCt. und 32.80 pCt. Schwefel, während nach dem neuen Verfahren 32.90 pCt. Schwefel gefunden wurden.

Eine unreine Blende von unbekanntem Fundort gab folgende Resultate:

I.	29.23	pCt.	Schwefel.
II.	29.45	»	»
III.	29.68	»	»
IV.	29.67	»	»
V.	29.90	»	»
VI.	29.58	»	»

Mit Salpetersäure oxydirt dagegen 29.80 pCt. Schwefel.

Zinnober, HgS.

Das verwendete Material war nahezu chemisch rein. Im fein gepulverten Zustand zeigte es eine merkwürdige Neigung, im geschmolzenen Alkali abwechselnd zu steigen und zu sinken. Es erwies sich daher als zweckmässig, die Stromrichtung mehrmals zu wenden. Auf diese Weise gelang es schliesslich, den Schwefel in circa 20 Minuten vollständig zu oxydiren. Wird die erwähnte Vorsichtsmaassregel nicht beachtet, so ist die Oxydation entweder unvollständig oder sie nimmt viel längere Zeit in Anspruch.

0.1089 g Schwefelquecksilber gaben 13.82 pCt. Schwefel, ber. 13.79 pCt.

Es wurden dazu 25 g Kalihydrat verwendet, die Stromstärke betrug 2 Amp.

Bleiglanz, Pb S.

Die Oxydation gelingt ausserordentlich leicht. Die Bedingungen waren genau wie beim vorhergehenden Mineral.

I. 0.1093 g Substanz gaben 14.30 pCt. Schwefel.

II. 0.1092 g Substanz gaben 14.60 pCt. Schwefel.

Im Chlorstrom oxydirt wurden 14.30 pCt. Schwefel erhalten.

Silberglanz, Ag₂S.

Auch dieses Mineral bot keinerlei Schwierigkeit. Die Zersetzung geschah in gleicher Weise wie beim Zinnober. Da keine Spur Silber in Lösung ging, so konnte auch die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Chlorbaryum gefällt werden. Das analysirte Exemplar war chemisch rein, weshalb der Schwefel in anderer Weise nicht bestimmt wurde.

0.1032 g Argentit lieferten 13.04 pCt. Schwefel; berechnet 12.90 pCt.

Kupferglanz, Cu₂S.

Bis jetzt hat dieses Mineral allen Oxydationsversuchen mit dem elektrischen Strom hartnäckig Widerstand geleistet. Selbst bei An-

wendung sehr beträchtlicher Stromstärken gelang es kaum die Hälfte des darin enthaltenen Schwefels zu oxydiren. Da einige Zeit verstreichen dürfte, ehe ich im Stande bin, diese Versuche wieder aufzunehmen, so möchte ich bemerken, dass ich die Absicht hege, die Operationsmethode zu modificiren.

Es liegt hier augenscheinlich eine äusserst feste Verbindung des Kupfers mit Schwefel vor.

Molybdänglanz, MoS_2 .

Der Strom bewirkt bei diesem Mineral ziemlich leicht eine vollständige Oxydation. Nur zeigen die ausserordentlich leichten Partikelchen des pulverisirten Körpers die unliebsame Neigung durch Bläschen an den Deckel geschleudert, dort haften zu bleiben, wodurch sie natürlich der Stromwirkung entzogen werden. Es empfiehlt sich auch hier, den Strom mehrmals in entgegengesetzter Richtung kreisen zu lassen.

Die analysirte Probe enthielt nicht unbedeutende Mengen von Gangart, doch zeigte der Rückstand keinen Schwefelgehalt.

0.1045 g gaben 0.2785 g Baryumsulfat = 36.60 pCt. Schwefel.

Antimonglanz, Sb_2S_3 .

Zur Oxydation dieses Körpers wurde zwar ein Strom von 2 Amp. verwendet, indessen ist eine Stromstärke von 1 Amp. dazu ausreichend.

0.1095 g Antimonit lieferten 0.2230 g Baryumsulfat, entsprechend 27.95 pCt. Schwefel. Berechnet 28.5 pCt.

Auripigment, As_2S_3 .

Das zur Analyse verwendete Material war nicht ganz rein. Die Oxydation geschah mit äusserster Sorgfalt und im Rückstand liess sich keine Spur von Schwefel nachweisen.

I. 0.1156 g gaben 0.2922 g Baryumsulfat = 34.90 pCt. Schwefel.

II. 0.1044 g gaben 0.2721 g Baryumsulfat = 35.79 pCt. Schwefel.

Das Arsen wurde dabei quantitativ in Arsensäure verwandelt. Versuche, welche noch weiter in dieser Richtung gemacht wurden, sollen später veröffentlicht werden.

Jamesonit, $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{Pb}_2$.

Dieses Sulfosalz zersetzt sich mit derselben Leichtigkeit wie die Sulfide des Bleis und des Antimons für sich. Ein Strom von 2 Amp. wurde gewählt; der Tiegel bildete die Anode während der ersten 10 Minuten, und dann für die gleiche Zeitdauer die Kathode.

I. 0.1078 g Mineral gaben 0.1426 g Baryumsulfat = 18.16 pCt. Schwefel.

II. 0.1093 g Mineral gaben 0.1447 g Baryumsulfat = 18.18 pCt. Schwefel.

Enargit, AsS_4Cu_3 .

Wurde in ähnlicher Weise wie Jamesonit oxydirt.

0.1102 g Substanz lieferten 0.2449 g Baryumsulfat entsprechend 30.52 pCt. Schwefel. Bei der Oxydation mit Salpetersäure ergab die Probe einen Gehalt von 31.00 pCt. Schwefel.

Stephanit, $\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Ag}_{10}$.

Genau wie das letztgenannte Mineral behandelt, gab Melanglanz folgende Werthe:

I. 0.1044 g Substanz gaben 16.69 pCt. Schwefel.

II. 0.1109 g Substanz gaben 15.55 pCt. Schwefel.

Die Theorie erfordert 16.20 pCt.

Kobellit, $(\text{BiSb})_2\text{S}_5\text{Pb}_2$.

Ganz glatt ging die Oxydation bei diesem Sulfosalz von Statten.

I. 0.1136 g desselben gaben 0.1562 g Baryumsulfat = 18.38 pCt. Schwefel.

II. 0.1157 g desselben gaben 0.1594 g Baryumsulfat = 18.41 pCt. Schwefel.

Die nämliche Probe wurde früher von Dr. Keller analysirt (Zeitschr. für Krystall. VII, 69); er fand als Mittel von 4 Bestimmungen 18.39 pCt. Schwefel.

Fahlerz, $(\text{SbAs})_2\text{S}_7(\text{Cu}_2, \text{Hg}_2, \text{Fe}, \text{Zn})_4$.

Im Verlauf des letzten Jahres wurden im hiesigen Institut eine ganze Reihe von Analysen und Schwefelbestimmungen an diesem Mineral ausgeführt. Die Zersetzung geschah dabei meist im Chlorstrom; im Mittel betrug der gefundene Schwefelgehalt 24.48 pCt.

Mit einem Strom von 2 Amp. und einer Wirkungsdauer von 20 Minuten wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0.1073 g Fahlerz lieferten 23.81 pCt. Schwefel.

II. 0.1096 g Fahlerz lieferten 24.38 pCt. Schwefel.

III. 0.1086 g Fahlerz lieferten 24.23 pCt. Schwefel.

IV. 0.1095 g Fahlerz lieferten 24.37 pCt. Schwefel.

Bei kürzerer Einwirkung des Stromes wurden die Ergebnisse unbrauchbar: die Lösung zeigte beim Ansäuern merkliche Trübung.

Zinnkies, $\text{SnS}_4\text{Cu}_2\text{Fe}$,

wurde wie die genannten Sulfosalze oxydirt.

Es lieferten I. 0.1087 g der Substanz 28.61 pCt. Schwefel.

und II. 0.1091 g der Substanz 28.02 pCt. Schwefel.

Pyrrhotit, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, Markasit, FeS_2 , und Pyrit, FeS_2 .

Im Pyrrhotit gelang die Oxydation des Schwefels ohne Schwierigkeit. Keine Spur von Eisen ging in die wässrige Lösung; das gelühte Baryumsulfat war rein weiss. Der in Wasser ungelöste Rückstand erwies sich schwefelfrei.

I. 0.1087 g Substanz ergaben 0.3049 g Baryumsulfat = 38.51 pCt. Schwefel.

II. 0.1067 g Substanz ergaben 0.3014 g Baryumsulfat = 38.79 pCt. Schwefel.

Mit Salpetersäure oxydirt zeigte die Probe einen Gehalt von 38.78 pCt.

Eine völlig reine Probe von Speerkies wurde leicht und vollständig durch den Strom oxydirt.

0.1043 g des Körpers gaben 0.4056 g Baryumsulfat = 53.40 pCt. Schwefel, die Formel fordert 53.33 pCt.

Während sowohl im Pyrrhotit wie im Markasit der Schwefel nur locker mit dem Eisen verbunden erscheint, erwies sich im Pyrit die Hälfte desselben (das eine Atom) als äusserst widerstandsfähig gegen die oxydirende Einwirkung.

I. 0.1667 g Pyrit, 20 g Kali gaben bei 10 Minuten langer Einwirkung eines Stromes von 1 Amp. 24.53 pCt. Schwefel.

II. 0.3080 g Pyrit mit 30 g Kali und ähnlichen Bedingungen wie zuvor lieferten 22.00 pCt. Schwefel.

Viele andere Versuche führten zu ähnlichen Resultaten; da nun die Oxydation beim Kupferkies so leicht gelungen war, so schien es nicht unmöglich, dass ein Zusatz von Kupferoxyd förderlich sein könnte. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

III. 0.1009 g Eisenkies, 0.0611 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1\frac{1}{2}$ Amp.-Resultat 36.39 pCt. Schwefel.

IV. 0.1021 g Eisenkies, 0.1000 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1\frac{1}{2}$ Amp. ergaben 35.02 pCt. Schwefel.

V. 0.1007 g Pyrit, 0.055 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1\frac{1}{2}$ Amp. lieferten 30.93 pCt. Schwefel.

Die Zeitdauer war je 20 Minuten. Obwohl ein Einfluss des Kupferoxyds aus diesen Zahlen deutlich ersichtlich ist, so sind doch die Resultate noch immer ganz unbefriedigend.

VI. 0.1000 g Pyrit, 0.095 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Strom 2 Amp., Dauer 20 Min., Resultat 51.24 pCt.

VII. 0.1000 g FeS_2 , 0.1000 g Kupferoxyd und im Uebrigen wie in VI gaben 38.00 pCt. Schwefel.

VIII. 0.1045 g FeS_2 , 0.0523 g Kupferoxyd, unter denselben Bedingungen wie zuvor, gaben 46.93 pCt. Schwefel.

IX. 0.1000 g Pyrit, 0.05 g Kupferoxyd, in gleicher Weise behandelt, gaben 46.97 pCt. Schwefel.

X. 0.1123 g Pyrit, 0.14 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Strom von $2\frac{1}{2}$ Amp. lieferten 41.67 pCt. Schwefel.

XI. 0.1160 g Pyrit, 0.11 g Kupferoxyd 25 g Kali, Strom von $2\frac{1}{2}$ Amp. gaben 51.26 pCt. Schwefel.

Es sind dies nur wenige Beispiele aus der grossen Zahl von Versuchen, die gemacht wurden. Zufriedenstellende Resultate wurden endlich auf folgendem Wege erzielt:

XII. 0.1060 g Pyrit, eine gleiche Menge Kupferoxyd und 28 g Kali wurden der Wirkung eines Stromes von 4 Amp. unterworfen. Es wurden 53.6 pCt. Schwefel gefunden. Der Rückstand enthielt keinen Schwefel.

XIII. 0.1048 g Pyrit lieferten unter den nämlichen Bedingungen 53.02 pCt. Schwefel.

Die Einwirkung des Stromes währte 20 Minuten, nach 10 Minuten wurde der Strom gewendet.

Versuche, bei welchen der Zusatz von Kupferoxyd unterlassen wurde, gaben ganz unbefriedigende Resultate, selbst wenn die Stromstärke 5 Amp. betrug.

Das verschiedene Verhalten von Speerkies und Eisenkies bei der Oxydation ist sehr merkwürdig. Ein zur Oxydation des ersteren ausreichender Strom ist, wie viele Versuche beweisen, nur im Stande, das eine Schwefelatom des Pyrits in Schwefelsäure zu verwandeln. Der Unterschied in der Anordnung der Moleküle in beiden Mineralien, der sich in ihren verschiedenen Krystallformen äussert, erklärt nicht diese Thatsache, wir müssen vielmehr annehmen, dass auch ihre chemische Constitution verschieden sei.

Zum Schlusse möchte ich noch den Herren Professoren König und Keller für das mir zu meinen Versuchen überlassene Material und Hrn. D. C. Wallace für seine werthvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aussprechen.

University of Pennsylvania, den 7. Juni 1890.

354. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Apiols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einigen jüngst veröffentlichten Mittheilungen¹⁾ hoben wir die Analogie, welche das Apiol mit dem Saflol und Methyleugenol aufweist, hervor. Im Verlaufe unserer weiteren Studien über das Apiol stiessen wir nun auf einige neue Körper, deren weiteres Studium uns zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Derivate der Apiolreihe von Nutzen erschien, insofern namentlich aber auch, als andererseits einige neu gefundene Thatsachen zur endlichen Aufstellung einer Constitutionsformel für das Apiol verwandt werden konnten.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1159 und 1164.