

## Zusammenstellung.

Die oben erkannten Gesetzmässigkeiten seien zum Schluss an einander gestellt:

1. Die fünf Valenzen sind unter sich nicht gleichwerthig.
2. Eines, resp. zwei der anhaftenden Radicale müssen den übrig bleibenden chemisch entgegengesetzt sein.
3. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch ungenügend sein; sonstigenfalls tritt Verminderung der Valenz ein.
4. Temperaturerhöhung wirkt der Fünferwerthigkeit entgegen.
5. Verbindungen mit zwei negativen Radicalen sind äusserst reactionsfähig.
6. Die Aminoxyde sind für die Valenzfrage wichtig.
7. Es giebt Nitroverbindungen (z. B. das Nitroäthan), welche fünfwerthigen Stickstoff enthalten.

Bei vorstehenden Erwägungen habe ich mich absichtlich stereochemischen Speculationen ferngehalten; nicht weil ich deren Bedeutung unterschätze, sondern weil ich mich damit noch nicht experimentell beschäftigt habe. Ich glaube aber, dass meine Resultate in dieser Beziehung vielleicht wichtig sein können, und es steht jedem Interessenten frei, sie zu benutzen und auszudehnen.

Eugene (Oregon), im März 1900.

**170. Clemens Winkler: Ueber die Darstellung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser.**

(Eingegangen am 4. April.)

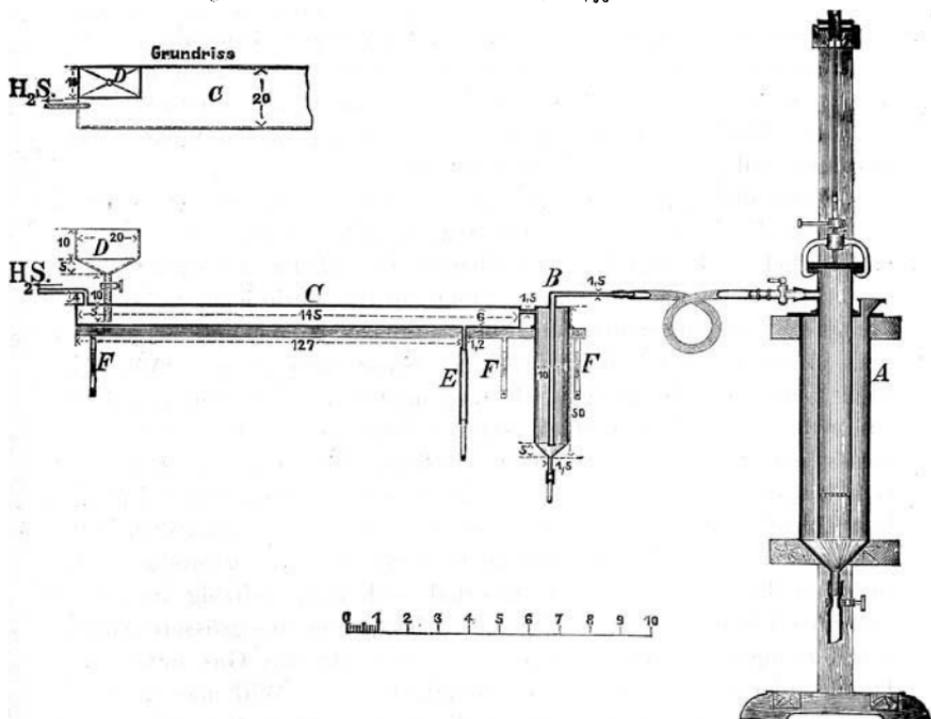
Nach vielverbreiteter Ansicht mangelt es noch immer an einem Apparat, der das bei anorganisch-chemischen und analytischen Arbeiten vielgebrauchte Schwefelwasserstoffgas in grösserem Maassstabe ungefährlich zu entwickeln gestattet. Nach wie vor bedient man sich selbst in neuengerichteten Laboratorien zur Darstellung dieses Gases des Kipp'schen Apparats und stellt denselben in einer dem Bedarf entsprechenden Anzahl von Exemplaren auf, deren Instandhaltung dann mit mancherlei Lästigkeiten verbunden ist.

Der seit 20 Jahren von mir benutzte Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat entspricht allen Anforderungen, scheint aber auffallend wenig bekannt zu sein, obwohl ich ihn früher beschrieben habe<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Clemens Winkler, Zeitschr. f. analytische Chemie 21, 386.

Ich folge einer mehrfach und von verschiedenen Seiten an mich ergangenen Aufforderung, indem ich nachstehend nochmals kurz auf ihn hinweise und dabei die Beschreibung einer neuerdings mit ihm verbundenen Vorrichtung zur Darstellung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser anfüge, welche Letztere sich ebenfalls vorzüglich bewährt hat. Zur besseren Erläuterung möge nachstehende Abbildung beigegeben werden.

Die eingeschriebenen Maasse sind Centimeter.  $\frac{3}{100}$  der natürl. Grösse.



- A. Schwefelwasserstoffapparat.  
 B. Waschgefäss. Inhalt: ca.  $3\frac{1}{2}$  L.  
 C. Schwefelwasserstoffwasserapparat. Inhalt des Kastens: 17.4 L.  
 D. Wasserbehälter. Inhalt:  $2\frac{1}{3}$  L.  
 E. Abfüllschlauch.  
 F. Eisenträger.

A ist der bereits früher beschriebene Schwefelwasserstoffentwickler, aus zwei bleiernen Cylindern bestehend. Der innere dieser Cylindere ist unten offen, besitzt aber etwas oberhalb seiner Mündung einen durchlocherten Boden, auf welchem die 5 kg betragende Schwefeleisenerfüllung ruht. Die obere Mündung wird durch eine mit Kautschukliederung versehene, aufschraubbare Eisenplatte gasdicht verschlossen; der Austritt des entwickelten Gases erfolgt durch einen seitlich angebrachten, mit Hahn versehenen Bleirohrstutzen. Mittels Kette und Sperrrad lässt sich dieser Cylinder in die zur Gasentwicklung

dienende Säure einsenken oder bis nahe zum Flüssigkeitsspiegel emporheben, so jedoch, dass seine untere Mündung stets hydraulisch geschlossen bleibt.

Der äussere, weitere Cylinder dient zur Aufnahme von 16 L verdünnter Schwefelsäure, wie sie durch Verdünnen von 2 L Schwefelsäure mit 14 L Wasser erhalten wird. Die Säure wird durch den seitlichen Trichteransatz eingegossen und zur Erlangung eines Geruchsverschlusses mit wenig Oel oder Petroleum bedeckt; die daraus entstehende Eisenvitriollösung kann, wenn Neufüllung des Apparats nöthig wird, durch den am Boden des Cylinders befindlichen, mit eiserner Klemmschraube versehenen weiten Gummischlauch unmittelbar in die Schleuse abgelassen werden, worauf man das Schwefeleisen von oben durch einen aus der Wasserleitung zugeführten Wasserstrahl abspülen und nach Erforderniss ergänzen kann.

Wenn der Apparat in Gang gesetzt werden soll, so hat man nur den Schwefeleisencylinder in den Säurecylinder einzusenken und den am seitlichen Abzugsrohr befindlichen Haupthahn zu öffnen. Die eigentliche Entnahme des Gases erfolgt an der Verbrauchsstelle durch kleinere Vertheilungshähne, doch müssen diese gänzlich geöffnet werden und dürfen nicht zur Regulirung des Gasstromes dienen. Man bewirkt Letztere vielmehr dadurch, dass man an jedem Vertheilungshahn ein etwa 15 cm langes Stück starken Gummischlauchs ansetzt und dieses mit Schraubenquetschhahn versieht. Es empfiehlt sich, das Gas langsam, Blase um Blase, in die damit zu behandelnde Flüssigkeit einzuführen und die dabei verwendete Glasröhre zwar dicht über dem Boden des Gefässes ausmünden, nicht aber auf demselben aufsitzen zu lassen. Der Gasstrom erhält sich dann beliebig lange bei vollster Gleichmässigkeit, auch wenn gleichzeitig eine grössere Anzahl von Fällungen vorzunehmen ist, denn es steht das Gas unter dem Druck einer etwa 70 cm hohen Flüssigkeitssäule. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so schliesst man Vertheilungshahn und Haupthahn ab und windet den Schwefeleisencylinder empor. Das durch Nachentwicklung entstehende Gas gelangt dann darin zur Ansammlung, aber der Flüssigkeitsdruck ist aufgehoben und damit jede Gefahr beseitigt.

Der Druck, unter welchem das Gas während der Benutzung des Apparats steht, gestattet, fortlaufend ein vollkommen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser herzustellen. Zu dem Ende führt man das Gas zunächst durch den unten mit Gummischlauch und Glasstabverschluss versehenen bleiernen Cylinder *B*, in welchem es, auch wenn keine Waschflüssigkeit vorgeschlagen wird, alle mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen absetzt, also genügende Reinigung erfährt, und lässt es sodann in den flachen, bleiernen Kasten *C* treten, der bis zur halben Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt wird und auf einer

hölzernen, von den eisernen Stützen *F* getragenen Console horizontal aufricht. Das darin befindliche Wasser erleidet in kurzer Zeit Sättigung mit Schwefelwasserstoff und kann dann nach Bedarf durch den mit Glasstabverschluss versehenen Schlauch *E* in gläserne Aufbewahrungsflaschen abgelassen werden. Hat man ein bestimmtes Volumen desselben, beispielsweise 1 L, abgezogen, so giebt man dafür sofort ein gleiches Volumen reinen Wassers in das Gefäß *D* und lässt es von da in den Kasten einfließen, wobei natürlich der Hauptkahn des Entwicklers vorübergehend geschlossen werden muss. So erhält sich der Flüssigkeitsstand im Absorptionskasten stetig auf gleicher Höhe und man hat jeder Zeit einen beträchtlichen Vorrath von Schwefelwasserstoffwasser zur Verfügung, welches so stark mit dem Gase beladen ist, dass es beim Schwenken der Aufbewahrungsflasche deren Stopfen abwirft. Dasselbe ist ein sehr brauchbares Reagens und erweist sich namentlich für Zwecke der qualitativen Analyse geeigneter als das Gas, denn dieses wird von kleinen Flüssigkeitsmengen, wie sie hier in Betracht kommen, nur sehr mangelhaft aufgenommen.

Die vorbeschriebenen Apparate werden in vorzüglicher Ausführung von der Bleiwaarenfabrik der Königl. Sächs. Hüttenwerke in Halsbrücke bei Freiberg, Sachsen, geliefert, und zwar kostet der Schwefelwasserstoffentwickler mit voller Ausrüstung etwa 200 *M.*, der Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser 75 *M.*

Freiberg, Sachsen, Laboratorium der Königlichen Bergacademie,  
3. April 1900.

#### 171. L. Vanino und E. Uhlfelder: Ueber organische Peroxyde.

(IV. Mittheilung über organische Peroxyde.)

[Mittl. aus dem chem. Labor. der kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. März.)

Monochloracetylperoxyd,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .

Acetylperoxyd, von Brodie<sup>1)</sup> entdeckt, von Nef<sup>2)</sup> näher untersucht und analysirt, explodirt bekanntlich ähnlich dem Chlorstickstoff. Das von Vanino und E. Thiele<sup>3)</sup> dargestellte Phenylacetylperoxyd dagegen ist vollständig ungefährlich. Es schien uns nun von Interesse, zu ermitteln, ob das Vorhandensein von Halogenen in der Acetyl-

1) Brodie, Ann. d. Chem., Suppl. III, 211.

2) Ann. d. Chem. 298, 287.

3) Vanino und E. Thiele, diese Berichte 29, 1727.