

504. **Alexander Smith und Willis B. Holmes:**
Ueber den amorphen Schwefel.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

In einer vor Kurzem der Royal Society zu Edinburgh vorgelegten ¹⁾ Abhandlung zeigten wir, dass der Gefrierpunkt des Schwefels, der bekanntlich verschiedene, nach der Erhitzungsmethode variirende Werthe giebt ²⁾, wirklich nur von dem Gehalt an amorphem Schwefel abhängt. Dieser verhält sich wie ein fremder Körper. Die Erniedrigung unter einen idealen Schmelzpunkt (119.25°), welcher den Uebergangspunkt von reinem, löslichem, geschmolzenem in festen, monoklinen Schwefel darstellen soll, ist der Menge des nach schnellem Erkalten gefundenen amorphen Schwefels proportional. Die aus den Versuchsdaten abgeleitete atomare Erniedrigung (32 g gelöst in 100 g) ergibt sich zu 42.5° . Daraus wird unter Berücksichtigung der Schmelzwärme ein Molekulargewicht berechnet, das der Formel S_8 für amorphen Schwefel entspricht. Die Umsetzung wird daher durch die Gleichung



ausgedrückt.

Weitere quantitative Versuche über die zwischen 130° und 448° gebildeten Mengen des amorphen Körpers sind im Gange. Während dieser Untersuchung sind wir aber auf sonderbare Einflüsse verschiedener fremder Körper auf den Verlauf der Reaction gestossen, welche zu dieser vorläufigen Mittheilung Anlass gegeben haben.

Als Schwefel, welcher durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt war, in einem offenen, von Schwefeldampf umspülten Rohr anderthalb bis zwei Stunden auf 448° erhitzt und nachher durch Zerstoßen des Rohres in Eis plötzlich gekühlt wurde, wurden variirende Mengen des amorphen Körpers im Rückstand vorgefunden. Die Verschiedenheit der unter scheinbar gleichen Umständen gebildeten Quantitäten, welche in den ersten Versuchen in der Nähe von 31 pCt. lagen, schien zum Theil mit Unterschieden in der Zeit verbunden zu sein, welche zwischen der Darstellung einer grösseren Menge des Ausgangsmaterials und dem Gebrauch verschiedener Portionen desselben lag. Im Allgemeinen war die Menge des amorphen Schwefels um so kleiner, je kürzer das Zeitintervall vor

¹⁾ Proc. Royal Soc. Edin. Juni 1902. Die ausführliche Abhandlung erscheint bald an anderer Stelle.

²⁾ Gernez, Compt. rend. 82, 1152.

dem Gebrauch war. In einem besonderen Versuch, wobei der Schwefel schnell im Luftbade vom Lösungsmittel befreit und sofort im Rohr erhitzt wurde, ist die Ausbente nur 10.1 pCt. gewesen. Auch Verlängerung der Erhitzungszeit schien den Gehalt an amorphem Schwefel zurückzudrängen. Ein Theil desselben Materials, welches nach andertalbstündigem Erhitzen 31.8 pCt. lieferte, gab nach achtstündigem Verweilen bei 448° nur noch 2.6 pCt. Offenbar waren die durch langsame Oxydation an der Luft gebildeten, ungleich grossen Spuren von Schwefeldioxyd bezw. Schwefelsäure für die Verschiedenheit der Ausbeuten verantwortlich. Das längere Erhitzen entfernte wohl den Haupttheil des Schwefeldioxyds, welches nur theilweise durch oberflächliche Einwirkung der Luft ersetzt wurde ¹⁾.

Die Resultate der darauf folgenden Versuche waren im Wesentlichen folgende. Durchleiten durch den erhitzten Schwefel von gewissen getrockneten Gasen, nämlich Luft, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff, gaben grössere Mengen amorphen Schwefels. So gab Luft z. B. 34.5 pCt., Schwefeldioxyd 36.5 pCt., Chlorwasserstoff 38.5 pCt. Längere Behandlung mit diesen Gasen verminderte diese Mengen nicht. Selbst ein wenig gepulverte Pyrophosphorsäure übte dieselbe Wirkung aus (37.3 pCt.). Dagegen verhinderten Stickstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, vom Anfang des Erhitzens eingeleitet, die Bildung des amorphen Körpers. Es waren die gefundenen Mengen, der Reihenfolge nach, 4.7, 4.5, 0.8 und 0 pCt. Ein wenig festes Kaliumhydroxyd hatte die gleiche Wirkung. Es stellte sich auch heraus, dass die Körper der zweiten Klasse die Eigenschaft hatten, in anderthalb Stunden die Mengen des amorphen Schwefels auf dieselben Minima herunterzubringen, nachdem mittels Luft oder Schwefeldioxyd die grösseren Mengen schon einmal hervorgebracht worden waren. Diese erstaunliche Thatsache wurde durch wiederholte Versuche bestätigt. Allerdings war Kohlensäure unfähig, den durch Phosphorsäure hervorgerufenen grossen Procentgehalt an amorphem Körper zu vermindern, wohl eben weil diese Säure nicht sehr flüchtig ist. Umgekehrt brachten Luft und Schwefeldioxyd die durch Kohlensäure stark herabgedrückte Menge amorphen Schwefels wieder auf das Maximum.

Geschmolzener Schwefel, der durch Ammoniak ganz von amorphem Schwefel befreit ist, zeigt doch noch beim Erkalten die gewöhnliche, bei 170—220° eintretende Erscheinung des Dickflüssigwerdens. Auch beim weiteren Erkalten wird er wieder dünnflüssig. Beim Erstarren wird gewöhnlicher, monokliner Schwefel gebildet. Es scheint daher

¹⁾ Hiermit stehen wohl in enger Beziehung viele sorgsam beschriebene, aber über die Aenderungen der äusseren Eigenschaften nicht hinausgehende Beobachtungen von Malus: Ann. chim. phys. [7], 24, 491 ff.

dieses Verhalten auf Aenderungen im molekularen Zustand des flüssigen, löslichen Schwefels zu beruhen und von der Anwesenheit des amorphen Schwefels unabhängig zu sein.

Aus diesen Ergebnissen dürfte man wohl den Schluss ziehen, dass dem absolut reinen Schwefel die Fähigkeit, amorphen Schwefel zu bilden, abgehen würde.

Diese Versuche werden fortgesetzt und auf andere Zusätze ausgedehnt. Hr. R. H. Brownlee hat auch die offenbar hiermit in enger Beziehung stehende angebliche Thatsache, dass in sauren Lösungen niedergeschlagener Schwefel amorph und in neutral reagirenden Lösungen niedergeschlagener Schwefel rhombisch sein soll, unter der Leitung des Einen von uns zu untersuchen begonnen.

Chicago, Kent Chemical Laboratory of the University, 19. Juli 1902.

505. L. Balbiano und V. Paolini: Oxydationen mit Mercuriacetat.

(Eingegangen am 2. August 1902.)

In der Chemikerzeitung¹⁾ haben wir eine neue Reaction beschrieben, die sich dazu eignet, kleine Mengen von Olefinen in den Petroleumäthern aufzufinden. Die Reaction beruht darauf, dass Olefine mit Quecksilbersalzen Verbindungen eingehen. Solche Verbindungen sind besonders von Denigès²⁾ und von Hofmann³⁾ untersucht worden. Wir haben für unseren Zweck das Mercuriacetat brauchbar gefunden.

Mercuriacetat wird unter dem Einfluss von Olefinen zu unlöslichem Mercurosalz reducirt, das Anion $C_2H_3O_2$ bildet mit dem Wasser Essigsäure und macht Hydroxyl oder Sauerstoff daraus frei, welche die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome dann entweder glykolisiren oder oxydiren.

Da Mercuroacetat in Wasser fast unlöslich ist, ist die Reaction recht empfindlich, sodass wir z. B. 1 Theil Amylen, gelöst in 1000 Theilen flüssigem Paraffin oder Benzol, noch deutlich nachweisen konnten. Im besonderen Falle des Trimethyläthylens erhielten wir Acetaldehyd und Aceton, und aus den Oxydationsproducten konnten wir schliessen, dass das Olefin eines amerikanischen Petroleums 1-Aethyl-2,2-Dimethyläthylen, $(CH_3)_2C:CH.C_2H_5$, war. Aromatische Benzol-, Naphtalin- und Anthracen-Kerne, sowie vollständig hydrirte Ringe, die Naphtene, reagiren mit Mercuriacetat nicht.

1) 1901, 932.

2) Bull. soc. chim., Paris [3], 19, 494 [1893].

3) Diese Berichte 33, 1353 [1900].