Das Salz enthält demnach in 100 Theilen

Cu ₂	55,98
S	33,23
H	10,68
	<hr/> 99,89

Diese procentische Zusammensetzung entspricht keiner der gewöhnlichen Formeln der Salze und scheint sich am meisten des der empirischen Formel

= 4728,77 zu nähern. Berechnet man aus diesem Aequivalent die procentische Zusammensetzung, so erhält man:

Cu ₂	56,55
S	33,92
H	9,73
	<hr/> 100,20

Die Aequivalent-Zahlen sind nach Kopp's chemischen Logarithmen-Tafeln angenommen.

XV.

Ueber den Schwefelstickstoff Gregory's und die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefelvarietät.

Von

J. Fordos und **A. Gélis.**

(*Compt. rend. XXXII. p. 380.*)

In mehreren Lehrbüchern der Chemie, und namentlich in dem von Graham, findet man unter dem Namen *Schwefelstickstoff von Gregory* eine Verbindung beschrieben, die aus zwölf Aequivalenten Schwefel und einem Aequivalent Stickstoff bestehen soll.

Wir versuchten diesen Körper darzustellen, der von Gregory selbst, als er die Analyse desselben veröffentlichte, als eine noch nicht definitiv festgestellte Verbindung betrachtet wurde. Der erwähnte Chemiker versprach eine bestätigende Arbeit zu

liefern, die aber bis jetzt nicht erschienen ist; die von uns erhaltenen Resultate gestatten aber die Annahme der Existenz dieses Körpers nicht, obgleich wir bei unseren Versuchen genau die von Gregory gegebene Vorschrift befolgten. Wir behandelten Chlorschwefel mit flüssigem Ammoniak und beobachteten dabei alle von Soubeiran beschriebenen Vorsichtsmaassregeln. Wir erhielten einen gelben Körper, der alle dem Schwefelstickstoff Gregory's zugeschriebenen Eigenschaften besass, und namentlich beim Behandeln mit etwas alkalisch gemachtem Alkohol eine amethystrothe Färbung annahm, die jedoch schnell wieder verschwand.

Dieselbe Eigenschaft besitzt auch ein Gemenge von Schwefelstickstoff und Schwefel; es erschien uns wahrscheinlich, dass sie von diesen beiden Körpern herrühre; um ihre Gegenwart in der Masse nachzuweisen, bedienten wir uns des Schwefelkohlenstoffs.

Diese Flüssigkeit löste den grössten Theil der Masse auf.

Beim Abdampfen hinterliess diese Lösung zahlreiche octaëdrische Schwefelkrystalle, die durch eine kleine Menge gewöhnlichen Schwefelstickstoffs verunreinigt waren; in einzelnen Fällen waren diese Krystalle mit Spuren eines in Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslichen goldgelben Körpers gemengt, welcher von uns für ein Gemenge von Schwefelchlorid und Schwefelkohlenstoff erkannt wurde.

Wenn dieser Fall eintrat, bedurfte es eines mehrmaligen Ausziehens des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff, und die Eigenschaft, mit Kali versetzten Alkohol amethystroth zu färben, behielt der Rückstand lange Zeit bei. Denn die in Rede stehende Verbindung zeigte diese Eigenschaft eben so wie ein Gemenge von Schwefel mit Schwefelstickstoff.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand wurde getrocknet, darauf gepulvert und sodann mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, um eine kleine Menge von Salmiak zu entziehen. Nach dieser unerlässlichen Reinigung suchten wir durch die Analyse die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen.

Zuerst fanden wir, dass dieselbe keinen Stickstoff enthält.

Darauf wiesen wir nach, dass in derselben kein Wasser, Wasserstoff und Chlor enthalten war.

Es entstand in uns nun die Vermuthung, dass der fragliche Körper eine Sauerstoffverbindung des Schwefels sein könnte; wir behandelten deshalb eine gewisse Menge der Substanz mit rauchender Salpetersäure, um den Schwefel zu bestimmen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts zeigte uns aber, dass die Substanz gänzlich aus Schwefel bestand.

Wir haben schon angeführt, dass dieser Körper in Schwefelkohlenstoff unlöslich sei; es ist derselbe daher nicht gewöhnlicher Schwefel, sondern eine Modification des Schwefels, die mit dem amorphen Phosphor Schrötter's verglichen werden kann.

Ch. Deville hat schon unter anderen wichtigen Beobachtungen, den Schwefel betreffend, des wichtigen Factums erwähnt, dass schnell abgekühlter Schwefel, wie Schwefelblumen und der plastische Schwefel beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff einen Rückstand hinterlässt, der 0,11—0,35 von dem ursprünglichen Gewichte beträgt.

Es ist augenscheinlich, dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, der von uns bei den Versuchen der Darstellung des Gregory'schen Schwefelstickstoffs erhalten wurde, nichts anderes als diejenige Schwefelart war, die Deville in den Schwefelblumen und in dem plastischen Schwefel fand.

Deville schreibt aber diese Modification des Schwefels einem schnellen Abkühlen zu und vergleicht die Umwandlung gewissermaassen mit einer Härtung (*phenomène de trempe*). Diese Erklärung, die jedenfalls für die Umstände, der von diesem Chemiker beobachteten Erscheinungen passt, lässt sich aber nicht auf unseren Fall anwenden, wobei die Wärme in keinerlei Weise sich betheiligte.

Diese Bildung einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification des Schwefels auf nassem Wege veranlasste uns zu Versuchen, ob dieser Schwefel nicht auch unter anderen Umständen erhalten werden könnte, und wir fanden bald, dass derselbe sich in grosser Menge in dem Niederschlage findet, der durch Wasser in den Chlorschwefelverbindungen erzeugt wird. Aus diesem Resultate geht hervor, dass bei dem Versuche Gregory's das Ammoniak nur zur Entstehung verschiedener Producte Veranlas-

sung giebt, die sich mit dem Schwefel mischen und seine Eigenschaften verändern.

Wir fanden ferner den modificirten Schwefel in dem Absätze, der durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf gelöste unterschweflige Salze entsteht.

Gleichfalls und in grösserer Menge findet man denselben in dem Niederschlage, der durch schwellige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser entsteht.

Derjenige Schwefel, der durch Zersetzen der Polysulfurete durch Säuren entsteht, enthält nur Spuren davon.

Der krystallisirte natürliche Schwefel, derjenige ferner, der sich aus Schwefelquellen und Abtrittsgruben absetzt, und durch langsame Oxydation von gelöstem Schwefelwasserstoff entsteht, sind im Gegentheil in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich.

Wenn bisher die Bildung verschiedener allotropischer Zustände des Schwefels nachgewiesen wurde, so waren dieselben stets durch die Einwirkung der Wärme erhalten worden. Niemand hat vor uns angegeben, dass eine dieser Modificationen des Schwefels *in Wasser* sich bilden könne. Im Laufe früherer Untersuchungen, als wir uns mit der Darstellung des Salzes von Langlois beschäftigten, erhielten wir zu wiederholten Malen in siedendem Wasser Absätze von rothem Schwefel, die wir nun von Neuem untersuchen werden, ob sie derjenigen rothen Modification ähnlich sind, die man durch die Einwirkung der Wärme erhält.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel ist eben so nicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Er kann lange Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne seine Unlöslichkeit zu verlieren.

Wenn man denselben in einem Oelbade in einem Glase bei 110° schmilzt, in welchem man auch ein Stück gewöhnlichen Schwefels angebracht hat, so schmilzt der letzte früher als der modificirte; erhält man aber die Temperatur zwischen 110—120°, so schmilzt der letztere und ist alsdann nur noch gewöhnlicher Schwefel, der sich in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löst.

Wir haben uns vorgenommen, eine vergleichende Untersuchung beider Schwefelmodificationen anzustellen und haupt-

sächlich zu untersuchen, ob es nicht möglich ist, diese neue Modification des Schwefels in den Verbindungen, welche dieselbe eingehen kann, zu verfolgen, und welchen Einfluss sie auf die Constitution der Säuren der Thionreihe ausüben kann.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung des Rohzuckers.

Von

Eugen Péligot.

(*Compt. rend. XXXII. p. 421.*)

Der aus dem Zuckerrohr oder der Runkelrübe gewonnene Zucker enthält eine gewisse Menge Stoffe, die mit ihm zugleich in der Pflanze vorkommen oder dem zuckerhaltigen Saft zugesetzt werden, um seine Abscheidung in krystallinischer Gestalt zu befördern. Der Handelswerth des Rohzuckers richtet sich nach der Menge und der Natur dieser fremden Substanzen, und der Zoll, mit dem man diese Waare belegt, sollte so viel als möglich diesem Werthe proportional sein. Es ist demnach von Wichtigkeit, durch genaue Untersuchungen die Zusammensetzung des französischen Rohzuckers zu bestimmen, der gegenwärtig den französischen Markt versorgt. Günstige Umstände gestatteten mir, diese Untersuchungen vorzunehmen; ich war nämlich Mitglied einer Commission, die vor sechs Monaten von dem damaligen Minister des Ackerbaus und des Handels niedergesetzt worden war, um den Gehalt der Rohstoffe an Zucker zu bestimmen. Es standen zahlreiche und authentische Proben von exotischem und inländischem Zucker zu meiner Verfügung; ich analysirte ferner seit einem Jahre eine grosse Anzahl von Zuckerproben aus den Raffinerien von Paris.

Die fremden Substanzen, die in dem Rohzucker vorkommen, sind verschiedener Natur. Wasser, Farbstoffe, eiweissartige und gummöse Substanzen, organische Ueberreste, Sand oder Erde, lösliche Mineralsalze, Essigsäure und andere Säuren, die von einer theilweisen Gährung des ausländischen Zuckers herrühren, welcher letztere stets eine saure Reaction zeigt; zuckersaurer