

I. 0,154 Grm. reiner Schwefel gaben 1,12 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,223 Grm. Schwefel gaben 1,618 Grm. schwefelsauren Baryt.

	I.	II.
Schwefel	99,76	99,50.

0,256 Grm. Xanthogenamid, welches bei 150° in Mercaptan und Cyanursäure zerfällt, gaben 0,563 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
Schwefel	30,4	30,2.

0,174 Grm. einer nach der Formel : $C_{12} H_{10} O_4 S_3$ zusammengesetzten Verbindung gaben 0,320 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Schwefel	24,76	25,28.

Ueber einige Rhodan - Verbindungen ;

von *John Hull* *).

1. *Kupferrhodanür-Rhodanid*. Die Versuche, Verbindungen von Kupferrhodanür oder Rhodanid mit Rhodankalium hervorzubringen, haben der Erwartung nicht entsprochen. Das Rhodanür löst sich zwar in einiger Menge in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auf, aber es gelang nicht, daraus eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Aus der concentrirten Lösung wird durch Wasser weißes Rhodanür krystallinisch ge-

*) Aus dessen Dissertation : Beiträge zur Kenntniß der Rhodan - Verbindungen. Göttingen 1850.

fällt. Eben so wenig gelang es, ein Kalium-Kupferrhodanid hervorzubringen. Die Versuche darüber führten aber zur Entdeckung eines bis jetzt noch nicht bekannt gewesenen Kupferrhodanür-Rhodanids.

Das zu diesen Versuchen angewandte Kupferrhodanid, welches bekanntlich zuerst von Claus *) dargestellt und später von Meitzendorf **) näher untersucht worden ist, erhält man, wie ich gefunden habe, am besten durch folgendes Verfahren rein und unverändert: Zu einer mäßig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten und wieder erkalteten Lösung von Rhodankalium wird Schwefelsäure in geringem Ueberschuss und gleich darauf eine gesättigte luftfreie Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt. Das Kupferrhodanid scheidet sich sogleich als schwarzer, krystallinischer Niederschlag ab und kann wegen seiner Schwere rasch und leicht durch Decantiren mit kaltem luftfreiem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. In diesem dichten, krystallinischen Zustand läßt es sich dann ohne Veränderung abfiltriren und nach dem Auspressen zwischen Löschpapier über Schwefelsäure trocknen. Indessen in längerer Berührung mit Wasser, und sogleich beim Erhitzen mit demselben, erleidet es ebenfalls die schon von Claus beobachtete und von Meitzendorf richtig erklärte Zersetzung.

Das schwarze Kupferrhodanid wird, wie schon Claus beobachtete, von einer concentrirten wässerigen Lösung von Rhodankalium mit brauner Farbe aufgelöst. Nach Claus wird aus dieser Auflösung durch Verdünnen mit Wasser Kupferrhodanür gefällt. Allein diese Angabe ist nicht ganz genau; denn was ausgeschieden wird, ist nicht reines Rhodanür, sondern enthält einen gelben Körper beigemengt. Diesen Körper erhält man

*) Erdmann's Journal Bd. 15, S. 401.

**) Pogendorff's Annal. Bd. 56, S. 63.

rein, wenn man das Rhodanid in einer erwärmten Lösung von Rhodankalium in Alkohol auflöst und bei gelinder Wärme abdampft. Er scheidet sich dann mit opermantgelber Farbe ab, und selbst der noch ungelöste Theil vom Rhodanid wird in denselben verwandelt. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit Alkohol und zuletzt, zur Entfernung des gebildeten schwefelsauren Kali's, mit Wasser aus.

Dieser Körper ist das Kupferrhodanür-Rhodanid $= \text{Cu}_2\text{C}_2\text{NS}_2 + \text{Cu C}_2\text{NS}_2$. Es bildet ein opermantgelbes, amorphes Pulver, unveränderlich in Wasser, unlöslich in Rhodankalium. Es enthält kein Wasser. Von Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung von Rhodankalium. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen oder bei Zusatz von chlor-saurem Kali. Von concentrirter Salpetersäure dagegen wird es mit Heftigkeit zerstört, unter Bildung von Schwefelsäure. Dieses Verhalten wurde zur quantitativen Analyse benutzt.

1,462 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, wurden durch Salpetersäure vollständig zerstört und die verdünnte Lösung mit Chlorbarium gefällt. Es wurden 3,151 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend 0,7838 Grm. Rhodan, erhalten. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure wurde aus der siedenden Lösung das Kupferoxyd durch Kalilauge gefällt und dadurch 0,830 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,662 Grm. metallischem Kupfer, erhalten. Diefs gibt :

	berechnet	gefunden
Kupfer	44,95	45,28
Rhodan	55,05	53,62
	<hr/> 100,00	<hr/> 98,90.

Dieselbe Verbindung, wie es scheint, entsteht, wenn man das trockne Kupferrhodanid auf einem Platinblech über der Spirituslampe gelinde erhitzt. An der Stelle, wo die Temperatur am höchsten wird, entsteht ein braungelber Punkt, von dem aus sich die Verwandlung rasch durch die ganze Masse ver-

breitet, ohne Entzündung, aber unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, Cyangas und anderen flüchtigen Producten. Die so gebildete Substanz ist bräunlichgelb und verhält sich im Wesentlichen wie die oben beschriebene; auch gab die Analyse einen sich annähernden Schwefel- und Kupfer-Gehalt. Die oben genannten Chemiker beobachteten das Verhalten anders, weil sie das Rhodanid einer stärkeren Hitze aussetzten.

2. *Kalium-Silberrhodanid.* Rhodansilber, durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit Rhodankalium erhalten, löst sich leicht und in großer Menge in Rhodankalium-Lösung auf. In der in der Wärme gesättigten Lösung, über Schwefelsäure gestellt, bilden sich nach einigen Tagen farblose Krystalle von Kalium-Silberrhodanid. Vollständig von der Mutterlauge befreit, ist diese Verbindung luftbeständig. Die Krystalle haben großen Glanz und zeigen sich beim Zerreiben zähe, ähnlich wie das Blutlaugensalz. Ihrer Form nach gehören sie zum orthorhombischen System; sie sind Rhombenoclaëder mit Brachydiagonal-Prisma und Endflächen der Makrodiagonale. Von Wasser werden sie vollständig zersetzt in Rhodankalium und krystallinisches Rhodansilber. Beobachtet man diese Zersetzung unter dem Mikroskop, indem man einen Krystall mit einem Tropfen Wasser benetzt, so sieht man ihn bersten und Körnchen aus ihm hervortreten, die sich allmählig zu Prismen gestalten. Die Verbindung schmilzt bei 140° ohne Zersetzung. Bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Kochen und Schwärzung ein. Hat man das Erhitzen eine Zeit lang fortgesetzt und behandelt dann die Masse mit Wasser, so bleibt öfters Rhodansilber in langen Prismen zurück.

2,0245 Grm. der Verbindung durch Wasser zersetzt, gaben 1,2445 Grm. Rhodansilber bei 100° getrocknet. Aus der abfiltrirten Lösung von Rhodankalium wurden durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 1,300 Grm. Rhodansilber erhalten.

Hiernach ist diese Verbindung = $\text{KC}_2\text{NS}_2 + \text{AgC}_2\text{NS}_2$,
und enthält in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Kalium	14,85	15,13
Silber	41,00	39,95
Rhodan	44,15	44,01
	<u>100,00</u>	<u>99,09.</u>

Frisch gefälltes Cyansilber wird in grosser Menge von concentrirter Rhodankalium-Lösung aufgelöst. Wasser fällt daraus krystallinisches Rhodansilber. Es gelang nicht, aus dieser Lösung eine bestimmte Verbindung isolirt zu erhalten. Auch frisch gefälltes Chlorsilber wird von Rhodankalium-Lösung in Menge aufgelöst.

Ueber die latente Wärme des Eises; von C. C. Person *).

Wenn man den Vorgang des Schmelzens im Allgemeinen studirt, so bemerkt man, dafs die Körper nicht plötzlich vom festen in den flüssigen Zustand übergehen, sondern, dafs dem eigentlichen Schmelzen stets ein Erweichen vorhergeht, bei welchem schon eine gewisse Menge von Wärme gebunden wird. Bei einigen Körpern, beim Wachs z. B., beginnt diese Erweichung schon lange vor dem Schmelzpunkt und die Menge von Wärme, die bei der Erweichung latent wird, ist sogar gröfser, als die, welche bei der eigentlichen Schmelzung gebunden wird. Bei dem Eis beginnt die Erweichung blofs 1 oder 2° unter dem Schmelzpunkt; und die Wärme, die hierbei gebunden wird, ist

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. T. XXX, p. 73.