

XLVII.

Notizen.

1) Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Azobenzid.

Von N. Zinin.

Bei Versuchen über die Einwirkung der Salzsäure auf einige organische Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren habe ich die, wie es mir scheint, interessante Beobachtung gemacht, dass aus Azobenzid sich unter diesen Umständen Benzidin bildet, und namentlich ein grosser Theil des ersteren in das letztere umgewandelt wird.

Je stärker die Salzsäure ist, desto leichter geht die Umwandlung vor sich; rauchende, bei $+8^{\circ}$ C. ungefähr gesättigte Säure wirkt schon bei $+100^{\circ}$ C. ein, und bei $+115^{\circ}$ C. ist die Reaction in einigen Minuten vollendet. Nimmt man 4 Theile Salzsäure auf 1 Theil Azobenzid, so wird die ganze Masse nach dem Abkühlen des Rohres fest, stellenweise krystallinisch und hat eine intensiv dunkelblaue Farbe.

Das blaue Nebenproduct, welches sich zum Theil in Alkohol und in Säuren auflöst, konnte ich bis jetzt nur in harzförmigem Zustande erhalten.

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg.)

2) Analysen einer Bronze, eines scheinbar bearbeiteten Eisensteins und eines Eisenerzes aus den Knochenhöhlen des Périgord.

Von A. Terreil.

1) Die Bronze aus der Höhle von Laugénil (Dordogne) war eine unregelmässig gestaltete Masse von Farbe, dem alten Glockenmetall sehr ähnlich:

Kupfer	85,98
Zinn	12,64
Blei	1,09
Zink	0,51
Eisen	Spuren
	<hr/> 100,22

2) Die das Metall bedeckende Patina, aussen grün, innen roth:

Kupfer	57,27
Zinn	8,40
Blei	1,02
Zink	0,46
Eisen	1,61
Kalk	0,13
Chlor	5,35
Glimmeriger Thon	9,86
Wasser	4,40
Sauerstoff	7,25 ?
Kohlensäure	4,25
	<hr/> 100,00

3) Der eisenhaltige Stein, der vielleicht zum Tätowiren gedient hatte, war roth, von prismatischer unregelmässiger Gestalt mit parallelen Streifen, fand sich in der Grotte von Eyzies:

Eisenoxyd	49,81
Thonerde, in Salzsäure löslich	11,15
Kieselerde u. glimmerhaltiger Thon	34,57
Wasser	4,45
	<hr/> 99,98

4) Das Eisenerz aus der Grotte von Eyzies war dunkelrothbraun gefärbt:

Eisenoxyd	67,77
Manganoxyd	1,00
Thonerde	6,50
Kalk	3,12
Magnesia	0,65
Kali	0,40
Sulfate u. Chlorüre	Spuren
Phosphorsäure	2,28
Kieselerde	14,00
Organische Stoffe	Spuren
Wasser	4,78
	<hr/> 100,50

(Compt. rend. t. 60, p. 177.)

3) Ueber eine Eigenschaft des Schwefels.

Bekanntlich wird Schwefel, wenn er mit $\frac{1}{400}$ Jod erhitzt worden ist, beim Wiedererkalten weich, plastisch und grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Neuerdings haben Moutier und Dietzenbacher (Compt. rend. t. 60, p. 353) nun gefunden, dass durch mehrere organische Körper, Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Kampher und Terpentinöl der Schwefel in gleicher Weise verändert werden kann. Sie schmolzen ihn mit $\frac{1}{400} - \frac{1}{800}$ dieser Substanzen zusammen, gossen ihn dann in dünner Schicht auf eine Porcellan- oder Glasplatte aus, und erhielten so nach dem Erkalten eine schwarze weiche plastische Paste, die nur sehr langsam in gewöhnlichen harten und spröden Schwefel sich umwandelte. Spuren von Kampher schon können diese Modification hervorbringen: so klein auch die Menge ist, die man zum Schwefel setzt, ein Theil davon verdampft stets, der Schwefel kann also nur sehr wenig zurückbehalten. Der so erhaltene Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff nur wenig, der Rückstand kann bis zu $\frac{2}{3}$ des angewandten Schwefels betragen.

Oel und Wachs hingegen geben einen in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslichen weichen Schwefel. Die Temperatur, bei welcher diese Veränderung vor sich geht, ist je nach den angewandten Substanzen verschieden, beim Kampher sind 230° nöthig, wie die Verf. durch Einsetzen des Kolbens in ein Oelbad fanden, Naphtalin und Terpentinöl erfordern eine viel höhere Temperatur.

Die Verf. nehmen an, dass bei diesem Vorgange der Kohlenstoff der organischen Substanz das hauptsächlich Wirkende sei, und prüften deshalb die Wirkung des Russes, der Zuckerkohle und der Holzkohle auf Schwefel, indem sie 1 Kohle mit 1000 Schwefel zusammenschmolzen. Sie erhielten dasselbe Resultat wie in den obigen Versuchen, der Schwefel war weich, plastisch und zum Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich geworden, und hatte durch die in der Masse zertheilte Kohle eine blauschwarze oder schwarze Farbe angenommen. Bei grösserer Menge Kohle geht die Abkühlung sehr langsam vor sich.

Zur Hervorbringung dieser Modification durch Kohle ist eine Temperatur von 270° nöthig. Schmilzt man bei dieser Temperatur in einem und demselben Oelbade einmal Schwefel für sich und dann mit Kohle zusammen, so beobachtet man eine merkliche Verschiedenheit: der reine Schwefel wird klebrig, während der mit Kohle gemischte sehr dünnflüssig wird. Wiederholt man das Schmelzen des kohlehaltigen Schwefels unter jedesmaligem Abkühlen mehrere Male, so treten diese physikalischen Eigenschaften des modificirten Schwefels viel deutlicher hervor.

Haben die Kohle, die kohlenstoffreichen organischen Substanzen, das Jod u. s. w., die sich mit dem geschmolzenen Schwefel leicht mischen, vielleicht die Eigenschaft, ihre Wärme sehr langsam an den Schwefel abzugeben, und erhält der letztere vielleicht dadurch seine besonderen physikalischen Eigenschaften für längere Zeit ertheilt?

Nach dieser Ansicht könnte man die Wirkung der des Kohlenstoffs in Gusseisen und Stahl vergleichen und in diesen Modificationen des Schwefels „Gussschwefel oder Schwefelstahl“ (*des fontes ou des aciers de soufre*), und in Kohlenstoff, Jod und den analog wirkenden Körpern die „Stählungsmittel“ (*matières aciérantes*) des Schwefels annehmen.

4) Ueber freiwillige Veränderungen der Schiessbaumwolle.

Von Ch. Blondeau.

(Im Auszuge aus Compt. rend. t. 60, p. 128.)

Schiessbaumwolle wurde in weithalsigen Flaschen mit einem am Stopfen befestigten Stück Lakmuspapier eingeschlossen, einige dieser Flaschen in einen dunklen Schrank, andere in das diffuse Tageslicht gebracht, noch andere dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Die im Dunkeln stehende Schiessbaumwolle begann sich erst nach zwei Monaten zu verändern, indem sich erst dann das Lakmuspapier röthete. Nach drei Monaten war der Kork deutlich angefressen, das

Innere der Flaschen roch nach salpetriger Säure. Die bisher erhaltene fasrige Structur begann nach 4 Monaten sich zu verändern, die Wolle drückte sich mehr zusammen und nahm schliesslich die Form eines Pilzes an, der auf seiner Oberfläche mit einer gummiartigen Substanz bedeckt war. Der Kork war unterdessen völlig gelb geworden, und zerfiel bereits in einzelne Stücken. Nach Erneuerung desselben hörte im sechsten Monat die Entwicklung der sauren Dämpfe etwas auf, die frei werdenden Gase blieben in der Masse eingeschlossen, die sich mehr und mehr aufblähte und ein schwammiges Ansehen annahm. Nach einem Jahre schien die Zersetzung beendigt zu sein.

Zur Bereitung der Schiessbaumwolle war ein Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure verwendet worden. Vorher war die gereinigte Baumwolle mit Aether und Alkohol gewaschen worden.

Zuerst verlor diese Schiessbaumwolle Salpetersäure durch die Zersetzung und wurde zu Stickstoffbaumwolle wie aus folgendem hervorgeht. Nach viermonatlichem Verbleiben in der Flasche war die Schiessbaumwolle noch eben so fasrig wie im Anfang, aber sehr stark sauer. Wäscht man sie nun mit destillirtem Wasser ab, so ist in der Flüssigkeit keine Spur einer organischen Säure zu finden. Die rückständige Wolle explodirt nach dem Trocknen nicht mehr, sie zerfliesst wie Salpetersäurebaumwolle und löst sich wie diese in Essigsäure und in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Auch die Analyse beweist, dass die erste Umänderung, welche die Schiessbaumwolle erfährt, die in Stickstoffbaumwolle ist.

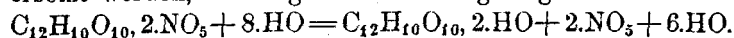
Die Zersetzung schreitet aber weiter fort. Nach sechs Monaten entsteht eine gummiartige zusammenhängende in Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit. Das ungelöste ist Xyloidin, das gelöste Zuckersäure.

Die Salpetersäurebaumwolle hat sich also durch Wasseraufnahme in Xyloidin und dann in Zuckersäure verwandelt, wobei sich Stickoxyd bildet, welches, in der Masse eingeschlossen, ihr das schwammige Ansehen verleiht.

Abermals etwas später findet sich Glykose und Oxalsäure darin, die durch absoluten Alkohol von einander zu

trennen sind. Der Zucker reducirt leicht die Trommer'sche Flüssigkeit, unterliegt mit Hefe der Alkoholgährung und besitzt ausserdem einen süssen Geschmack. Aus 30 Grm. Schiessbaumwolle wurden 3,5 Grm. vollkommen krystallisirten Zuckers erhalten.

Die Reihenfolge obiger Veränderungen ist dieselbe wie wir sie bei der Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose gefunden haben, nur mit dem Unterschied, dass im ersteren Fall Glykose auftritt, der wir im letzteren nicht begegnet sind. Diess hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass 2 Aeq. Salpetersäure des Xyloidins durch 2 Aeq. Wasser ersetzt werden, wie folgende Gleichung zeigt:



Im diffusen Tageslicht gehen die Umwandlungen ebenfalls, nur mit grösserer Geschwindigkeit vor sich, denn schon nach wenigen Tagen zeigen sich saure Dämpfe und nach 4—5 Monaten ist die Zersetzung vollkommen vor sich gegangen.

In directem Sonnenlichte gehen ganz andere Veränderungen mit der Schiessbaumwolle vor. Die Masse wird dunkelgelb, wird vollständig in Wasser löslich und mit Kali in der Wärme behandelt, giebt die Lösung Ammoniak aus. Es verwandelt sich in diesem Falle ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, welches sich mit der noch unzersetzten Schiessbaumwolle zu einer neuen Substanz verbindet, die sich auch noch bei einer Temperatur von 100° bildet, und auf die wir deshalb bei Besprechung der Wirkung der Wärme auf Schiessbaumwolle zurückkommen werden.

5) Reduction der Metalle mittelst Zinkdampf.

J. A. Poumarède (Compt. rend. t. **58**, p. 590) hat gefunden, dass die Verbindungen fast aller Metalle mit Chlor, Fluor etc. leicht durch Zinkdampf reducirt werden können, und dass man dabei sehr häufig die Metalle sehr schön krystallisirt erhält. Er legte der französischen Akademie namentlich schön krystallisirte Proben von Eisen, Kobalt und Nickel vor und machte dabei darauf aufmerk-

sam, dass die letzteren beiden Metalle viel weniger oxydabel sind als man bisher annahm, so entwickelt namentlich das Nickel in verdünnter Schwefelsäure und in verdünnter oder concentrirter Salzsäure nicht merklich Wasserstoff.

Der Apparat, dessen sich der Verf. zu seinen Versuchen bediente, besteht aus einem eisernen oder thönernen Tiegel, in welchen auf einem Dreifuss ein kleinerer Tiegel oder eine Schale aus Porcellan gestellt wird, die mit einem eisernen Gitter bedeckt ist. Der grössere Tiegel hat am oberen Rande einen seitlichen Tubulus, an den man eine Vorlage anlegt. Man bringt auf seinem Boden das zum Reduciren dienende Zink, in den kleinen Tiegel das zu reducirende Metallchlorid, auf das Eisengitter gröbliche Kohlenstücke und erhitzt nun das Ganze in einem gewöhnlichen Schmelzofen während ungefähr 1 Stunde zum Rothglühen, jedoch so, dass das Feuer die oberen Theile des Tiegels nicht trifft.

6) Langit, ein neues Mineral aus Cornwallles.

Prof. Maskelyne hat der Londoner geolog. Gesellschaft vor einiger Zeit ein neues Mineral vorgezeigt, welches er *Langit* nannte.

Pisani (Compt. rend. t. 59, p. 633) hat dasselbe analysirt und giebt darüber folgende Notizen.

Das Mineral bildet krystallinische Krusten auf einem derben Thonschiefer (Killas in Cornwallles genannt). Die Krystalle sind klein und kurz, gehören dem rhombischen System an, haben eine schöne grünlichblaue Farbe, die Härte 3,5 und das spec. Gew. 3,05. Die Analyse zeigte, dass sich der Langit vom Brochantit nur durch ein Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasser unterscheidet, also ebenfalls ein wasserhaltiges basisch-schwefelsaures Kupferoxyd ist.

	Sauerstoff. Verhältn.			Berechnet.	
Schwefelsäure	16,77	10,0	4	SO ₃	17,06
Kupferoxyd	65,92	13,3		4.CuO	67,59
Kalk	0,83	0,2	13,6		
Magnesia	0,29	0,1			
Wasser	16,19	14,4	4	4.HO	15,35
	100,00				100,00