

## Die Einwirkung der Sulfide der Allylgruppe auf Bleiamalgam und Quecksilber.

(Die völlige Reinigung von Quecksilber.)

Von

MANINDRA NATH BANERJEE.<sup>1</sup>

### Einleitung.

Die vollständige Reinigung von Quecksilber zog die Aufmerksamkeit des Verfassers vor einigen Jahren auf sich, da die Vakuumdestillation allein ungenügend ist, indem bekanntlich dabei immer etwas Blei mit überdestilliert. Bei der Einwirkung der Sulfide der Allylgruppe auf Bleiamalgam und auf Quecksilber fand sich, daß das nach diesem Verfahren erhaltene Quecksilber vollständig rein und durchaus frei von Blei ist. Das Reinigungsverfahren und seine Erklärung bilden den Gegenstand dieser Mitteilung.

### Experimenteller Teil.

10 g fein gepulvertes Blei wurden sorgfältig mit 20 g gewöhnlichem rohen Quecksilber vermischt und dann in einer Reibschale zu einem Amalgam verrieben. Anstatt direkt ein Sulfid der Allylgruppe zu verwenden, wurde der Saft von Knoblauch (*Allium sativum*) benutzt. Etwa 50 ccm dieses Knoblauchsafte verrieb man wenigstens 4—5 Stunden mit dem Amalgam intensiv mit dem Pistill. Die Flüssigkeit wurde allmählich grau und schließlich fand sich an den Seiten der Reibschale eine graublaue dicke Masse, während Quecksilber in gereinigtem Zustande zurückblieb. Dies Quecksilber brachte man dann in eine andere reine Reibschale und unterwarf es wieder der Einwirkung des Knoblauchsafte, während man die dicke Masse in der ersten Reibschale mit Wasser behandelte. Gummiartige Substanz usw. ging in Lösung und ein grauschwarzer Niederschlag bildete sich, der sich, da er schwer war, in der Reibschale absetzte. Man ließ die Flüssigkeit durch ein Filter laufen und trocknete die Masse dann an der Luft. Nach völligem Trocknen zerrieb man sie

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

in einer Reibschale und prüfte sie dann unter der Lupe. Sie war grauschwarz gefärbt und ließ bei sorgfältiger Untersuchung kleine Quecksilberteilchen erkennen. Um dies Pulver ganz von Quecksilberkügelchen zu befreien, brachte man es in ein kleines glänzendes Silbergefäß und rieb es fest gegen dessen Wänden, wodurch das Quecksilber am Silber hängen blieb und das Pulver allmählich eine hellgraue Färbung mit einem schwachen Stich ins Blaue annahm. Das Silbergefäß erhitze man sodann über einer Flamme, wobei das Quecksilber verschwand; es wurde dann nach der Reinigung wieder mit dem Pulver behandelt, das man einige Minuten über seine Fläche rieb. Dies Verfahren wiederholte man mehrfach, bis das Pulver völlig frei von Quecksilber war. Bei der weiteren Prüfung der Substanz fand sich, daß sie etwas freien Schwefel enthielt. Diesen entfernte man durch Behandlung mit etwas Schwefelkohlenstoff und Filtration. Nachdem man diese Operation mehrfach ausgeführt hatte, erwies sich die Masse als völlig frei von unverbundenem Schwefel. Das so erhaltene Pulver erwies sich bei der Prüfung als eine homogene Masse und die Analyse zeigte, daß es nichts anderes war als PbS. Die schwarze Färbung der ursprünglichen Substanz war bedingt durch die Gegenwart einer kleinen Menge HgS, das sich bei der Reaktion gebildet hatte und das beim dauernden Reiben auf dem Silber sein Quecksilber abgab, wobei freier Schwefel zurückblieb.

Auch die filtrierte Flüssigkeit wurde der Prüfung unterworfen. Sie hatte den charakteristischen Geruch von Knoblauch und bei der Destillation im Vakuum ergab sich eine Flüssigkeit, in der Allylalkohol nachgewiesen werden konnte. Ferner beobachtete man, daß nach mehrstündigem Verreiben des Knoblauchsafte mit dem Bleiamalgam die gebildete breiige Masse nicht so stark roch wie Knoblauch selbst (Charakteristikum von Allylsulfid), aber nach Zusatz von Wasser trat der starke Geruch des Knoblauchs wieder auf (wie der Geruch von Allylalkohol). Nachdem das Bleiamalgam so wiederholt der Wirkung des Knoblauchsafte ausgesetzt war, hatte sich PbS gebildet, und es blieb Quecksilber zurück, das mehr oder weniger frei war von Blei. Schließlich war das Quecksilber völlig bleifrei, wenn der Knoblauchsaft nicht mehr darauf wirkte. Man beobachtete, daß bei der Einwirkung von Knoblauch auf sehr fein verteiltes Blei die Reaktion nur außerordentlich langsam eintrat, während sie mit Bleiamalgam sehr schnell erfolgte. Die grauschwarze Haut von Oxyd, die sich auf unreinem Quecksilber bildet, und die (nach Ost-

WALD und FRANKLAND) die Zusammensetzung  $\text{HgO}$  haben soll, wurde außerordentlich leicht von Knoblauchsaft angegriffen, besonders in Gegenwart von Wasser, wobei sich  $\text{HgS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Hg}$  bildet. Das so erhaltene Quecksilber erwies sich als völlig rein und durchaus frei von den kleinsten Bleispuren. Dies sind die wichtigsten Eigenschaften der Reaktion. Es wurden verschiedene Prüfungsverfahren auf das erhaltene Quecksilber angewendet, wobei sicher festgestellt wurde, daß es völlig rein und frei von fremden Verunreinigungen war.

### Erläuterungen.

Zusammensetzung von Knoblauch (ältere Ansichten).

Die erste Untersuchung über das Öl des Knoblauchs (*Allium sativum*), welches durch Destillation der Knollen mit Wasser gewonnen wird, verdanken wir CADET, und später, als FOURCROY und VAUQUELIN die Gegenwart von Schwefel in der Zwiebel (*Allium cepa*) bewiesen hatten, nahm man an, daß auch Knoblauch Schwefel enthält.<sup>1</sup> Bereits 1844 zeigte WERTHEIM<sup>2</sup>, daß der Hauptbestandteil in dem Öl aus den Knollen des Knoblauchs ein Sulfid des Radikales  $\text{C}_3\text{H}_5$  wäre, und dieses nannte er Allyl.

Später wurde Allylsulfid von CAHOUS und HOFMANN<sup>3</sup> durch Einwirkung von Allyljodid auf die alkoholische Lösung von Kaliumsulfid hergestellt. Es wurde nachgewiesen, daß Allylsulfid reichlich in den Knoblauchknollen vorhanden ist, aus denen es durch Destillation mit Wasser ausgezogen werden konnte. Es ist allgemein bekannt als das Knoblauchöl. In reinem Zustand ist es farblos, stark lichtbrechend und siedet bei  $140^\circ$ . Es riecht nicht so scharf wie Knoblauch oder wie das rohe braungelbe Öl.

### Neuere Ansichten über die Zusammensetzung von Knoblauch.

ALLEN<sup>4</sup> sagt folgendes: „Knoblauch (und viele Öle der Cruciferen). Ganze grüne Pflanze *Allium sativum*: Allylpropyldisulfid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$ , Diallyldisulfid und Verbindungen, die  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_4$  enthalten; Allylsulfid und Terpene sind nicht vorhanden.“ (Anmerkung: Es ist zweifelhaft, ob Allylsulfid in der Natur vor-

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch, Bd. 9, S. 372.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 51, 289.

<sup>3</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 100, 355; 102, 285.

<sup>4</sup> Commercial organic Analysis, (Bd. II, Teil 3, S. 386).

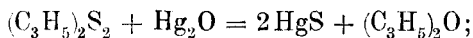
kommt.) Die Öle von Knoblauch, Zwiebeln, *Thlaspi arvense*, sollen nach den ersten Untersuchungen zum großen Teil aus Allylsulfid bestehen, aber die Untersuchungen von F. W. SEMMLER<sup>1</sup> haben gezeigt, daß dieser Bestandteil nicht vorhanden ist.“)

#### Ergebnisse unserer Analysen von Knoblauch.

Unsere Untersuchungen über das Öl zeigten, daß die Knollen bei der Destillation mit Dampf und der Extraktion mit Äther ein flüchtiges Öl liefern, welches in der grünen Pflanze selbst nicht vorgebildet zu sein scheint. Das erhaltene rohe Öl hatte ursprünglich gelbbraune Farbe, wurde aber allmählich dunkelbraun. Es hat einen sehr abstoßenden Geruch und höchst scharfen Geschmack. Das erhaltene rohe Öl ist jedoch begleitet von einem völlig farblosen Öl, welches das reine Knoblauchöl darstellt. Beide Öle lösen sich in Wasser und erleiden teilweise Zersetzung in Gegenwart von Wasser oder beim Rektifizieren. Die Hauptbestandteile von Knoblauch (*Allium sativum*) sind die beiden flüchtigen Öle (ein farbloses und ein dunkelbraunes), die etwa 45 % ausmachen, ferner Stärke und Schleimstoffe, deren Menge sich auf mehr als 50 % beläuft, während der Rest Eiweiß, Zucker usw. ist.

#### Folgerungen.

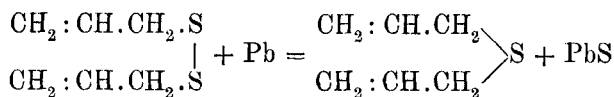
Aus diesen Angaben können wir die Einwirkung des Knoblauchöles oder der Sulfide der Allylgruppe auf Bleiamalgam folgendermaßen erklären: Das Knoblauchöl wirkt überhaupt nicht auf reines Quecksilber, es kann dies nicht in das Sulfid verwandeln. Es reagiert auch nur sehr langsam mit fein gevulvertem Blei, aber es wirkt leicht auf das Bleiamalgam ein. Der Schwefel der höheren Allylsulfide (Diallyldisulfid  $(C_3H_5)_2S_2$  usw.), die in dem Knoblauchöl vorhanden sind, vereinigt sich mit dem Blei zu  $PbS$ , einer graublauen amorphen Masse, die sich beim Mischen mit dem Öl (Allylsulfid  $(C_3H_5)_2S$ ) und dem Gummi usw. an den Seiten der Reibschale festsetzt, und diese breiige Masse riecht nicht so stark wie Knoblauch selbst. Das so zersetzte Diallyldisulfid wird in Allylsulfid  $(C_3H_5)_2S$  verwandelt. Es ist zweifelhaft, ob sich die wahrscheinlichste Verbindung — Allyläther  $(C_3H_5)_2O$  — mit dem im Quecksilber vorhandenen Quecksilberoxydul nach der folgenden Gleichung bildet



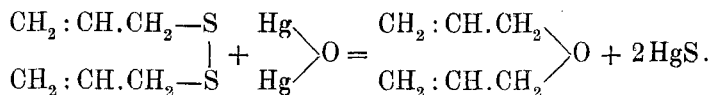
<sup>1</sup> *Arch. Pharm.* 230, 454.

in diesem Falle würde die Masse wegen der Gegenwart von schwarzem HgS schwärzlich sein und es muß ein ganz anderer Geruch auftreten (wie Meerrettich, Geruch von Diallyläther, Zander<sup>1</sup>).

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die beiden Reaktionen gleichzeitig stattfinden, aber auch dann muß die letztere sehr langsam verlaufen. Die erwähnten Reaktionen können folgermaßen dargestellt werden



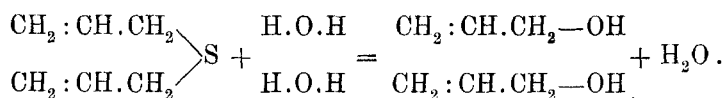
und



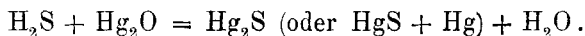
(Allyloxyd oder Diallyläther wurde dargestellt von BERTHELOT und DALUCA sowie von CAHOUS und HOFMANN<sup>2</sup> durch Einwirkung von Quecksilberoxyd (HgO) auf Allyljodid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>J.)

Die erwähnte blaue breiige Masse verwandelte sich bei Behandlung mit Wasser in einen schwarzgrauen Niederschlag.

Das gebildete Allylsulfid erlitt teilweise Hydrolyse, indem sich Allylalkohol und Schwefelwasserstoff bildete



Der so gebildete Schwefelwasserstoff greift leicht das Hg<sub>2</sub>O an, welches immer im unreinen Quecksilber als dünne Haut auftritt, indem sich schwarzes amorphes HgS, Wasser und freies Quecksilber bildet nach der Gleichung:

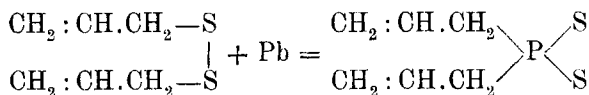


Indem sich das Schwefelquecksilber mit dem bereits gebildeten Bleisulfid mischt, verleiht es dem Niederschlag seine charakteristische schwarze Färbung, die sich in grau umwandelt, wenn er erhitzt wird, oder wenn man ihn gegen eine Silberfläche reibt, weil dann Quecksilbersulfid in Hg + S zerfällt. Beseitigt man also den Schwefel und das Quecksilber, so bleibt nur Bleisulfid zurück.

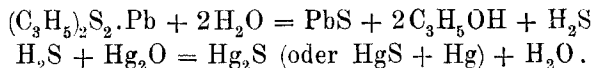
<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **214**, 146.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **102**, 285.

Ursprünglich lag der Gedanke nahe, daß bei der Einwirkung von Knoblauchöl auf Bleimalgam sich Blei-Allyl-Merkaptid bilden würde nach der Gleichung:



und daß dies Merkaptid beim Vermischen mit Wasser sich unter Bildung von Bleisulfid und Schwefelwasserstoff zersetzen würde:



Die entstehenden Produkte wären dann also dieselben wie bei dem anderen Reaktionsverlauf; doch ist diese Annahme nicht zutreffend, denn wenn Blei-Allyl-Merkaptid in der breiigen Masse vorhanden wäre, so müßte es aus Alkohol kristallisieren. Wenn man die geringste Menge Alkohol hineinbringt, so bildete sich sogleich der beschriebene graue Niederschlag, und bei wiederholtem Digerieren mit Alkohol konnte keine derartige kristallisierte Verbindung erhalten werden. Überdies wurde durch Versuche ohne jeden Zweifel festgestellt, daß in diesem Fall keine derartige organometallische Verbindung gebildet wird.

#### Schlußbemerkungen.

Aus den angeführten Gründen kann geschlossen werden, daß die Reinigung des Quecksilbers wegen der Entfernung des Bleis als Bleisulfid stattfindet; da stets rohes Quecksilber angewendet worden war, so sind auch die anderen Verunreinigungen offenbar entfernt worden. Alle bisher benutzten Verfahren zur Reinigung von Quecksilber haben keine völlige Reinigung ermöglicht. Dies Verfahren dagegen scheint sich besonders dadurch auszuzeichnen, daß es rohes Quecksilber in den völlig reinen Zustand überführt. Wir versuchten auch, dies Verfahren zur Reinigung von gewöhnlichem rohen Quecksilber abzuwenden, und wir haben immer damit Erfolg gehabt. Das erhaltene Quecksilber wurde mehrere Monate aufbewahrt, und zeigte sogar in feuchter Atmosphäre keine Spur einer Haut. Physikalische und chemische Prüfungen dieses Quecksilbers ergaben, daß es völlig rein war.

*Calcutta, Bengal Technical Institute.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1913.