

wie bei ihrem Durchgang durch die nämlichen Metalle in Pulverform, vorausgesetzt immer, daß man zur Ausschließung des einen Inductionsstroms eine verdünnte Luftschicht in die Kette eingeschaltet hat. Diese Luftschicht darf indeß nicht zu verdünnt seyn, weil sonst der Ton viel weniger deutlich ist; ein Vacuum von 5 bis 6 Millim. ist hinreichend. Diefs beweist klar, daß der Ton aus Entladungen zwischen den Theilchen entspringt. Fügen wir noch hinzu, daß man mit den Strömen der Ruhmkorff'schen Maschine schon vor der Magnetisirung einen Ton vernimmt, wenigstens in vielen Fällen, und daß die Magnetisirung ihn nur verstärkt. In diesem Fall, wie in dem vorhergehenden, variirt die Intensität und die Natur des Tons mit der Natur der angewandten Metalle. Es scheint, daß diejenigen die deutlichsten Töne gaben, deren Molecüle am abständigsten sind oder die eine krystallinische Structur haben, wie Antimon oder Wismuth. Die Ströme des Ruhmkorff'schen Apparates verdienen bei diesen Versuchen den Vorzug, nicht allein, wenn der Körper pulverförmig ist, sondern auch, wenn er sehr kleine Dimensionen besitzt, z. B. als sehr feiner Draht oder sehr dünnes Blättchen angewandt wird.

---

**IX. Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff und über die dabei entstehenden Producte; von Rudolph Weber.**

---

**D**er Schwefelkohlenstoff, welcher bekanntlich mehrere flüchtige Chlorverbindungen, z. B. Chlorphosphor, Chlorzinn, unzersetzt auflöst, zerlegt sich in Berührung mit dreifach Chlorjod. Trägt man Chlorjod in Schwefelkohlenstoff ein, so erfolgt eine sehr heftige Reaction und es bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung eine tief braun gefärbte,

sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, in welcher Chlorschwefel, flüssiger Chlorkohlenstoff und ein krystallisirbarer, Chlorjod und Chorschwefel enthaltender Körper sich befinden.

Das Chlorjod zersetzt hiernach unter Abgabe von Chlor den Schwefelkohlenstoff leicht, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das freie Chlor wirkt unter Erzeugung von Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel bekanntlich auf diesen Körper erst in der Rothglühhitze ein; es bilden sich, wie Kolbe<sup>1)</sup> gezeigt hat, letztere Produkte, wenn man Chlor- und Schwefelkohlenstoffdampf durch ein glühendes Rohr leitet. Das Chlorjod wirkt also in diesem Falle energischer als das freie Chlor, und die Uebertragung des an das Jod gebundenen Chlors an die Elemente des Schwefelkohlenstoffs erfolgt schon unter Umständen, unter denen freies Chlor noch keine Einwirkung äußert.

Das Chlorjod verhält sich gegen den Schwefelkohlenstoff ähnlich wie das fünffache Chlorantimon. Letzteres giebt, wie A. W. Hofmann gezeigt hat, beim Vermischen mit Schwefelkohlenstoff Chlor an dessen Elemente sehr leicht ab und kann als ein Hilfsmittel zur Bereitung des flüssigen Chlorkohlenstoffs mit Vortheil benutzt werden.

Die erwähnte Reaction erfolgt nicht nur, wenn man festes dreifach Chlorjod in Schwefelkohlenstoff einträgt, sondern auch, wenn man auf Jod, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, Chlorgas einwirken läßt. Das Chlor wird unter Erwärmung von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoffe rasch und vollständig absorbirt. Die tief violettrothe Flüssigkeit verändert bald ihre Farbe; die Lösung nimmt einen dunkelbraunen Farbenton an. Da die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Menge von Chlor sehr erheblich ist, so findet bei dieser Reaction eine beträchtliche Vermehrung des Volumens der Flüssigkeit statt. Die Beendigung der Reaction bemerkt man daran, daß die Wärmeentwicklung nachläßt und die Flüssigkeit eine weinrothe Färbung zeigt. Aus der erkaltenden Lösung sondern

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 41.

sich dann reichlich prismatische Krystalle ab, welche leicht das Zuleitungsrohr verstopfen. Man erhält sie grofs und schön ausgebildet, wenn man die warme Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction recht langsam erkalten läfst.

Die von den erwähnten Krystallen abgegossene Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff. Der grösste Theil des Jods steckt in der krystallisirten Substanz, welche in dem erkalteten Gemische der genannten Flüssigkeiten nur schwierig löslich ist. Um den in der Auflösung befindlichen flüssigen Chlorkohlenstoff zu gewinnen, schüttet man dieselbe in kaltes Wasser, befördert die Zerlegung des Chlorschwefels durch Umrühren, ersetzt später das Wasser durch verdünnte Kalilauge und destillirt schliesslich das Produkt mit concentrirter Kalilauge. Man erhält auf diesem Wege, vorausgesetzt, dafs die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Menge Chlor zugeführt worden ist, den zweifach Chlorkohlenstoff in reinem Zustande.

Da die Zersetzung des erzeugten Chlorjods sofort stattfindet, das dabei abgeschiedene Jod sogleich wieder Chlor aufnimmt und überträgt, so genügt eine verhältnifsmässig geringe Menge von Jod, um die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Chlor einzuleiten. Das Jod wird nach Beendigung des Processes zum grofsen Theile als Bestandtheil der erwähnten Krystalle abgesondert. Ist die Menge des Jods indessen zu gering, so geht der Zersetzungsprocess schwierig und langsam vor sich. Mit 4 Grm. Jod wurde die Zersetzung von 35 Grm. Schwefelkohlenstoff herbeigeführt. Dabei sonderten sich am Schlusse der Operation noch reichlich Krystalle aus.

Die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff findet auch bei Gegenwart von Wasser statt. Bekanntlich löst sich dreifaches Chlorjod leicht in Wasser auf. Die gelbgefärbte Lösung bläuet die Stärke nicht, röthet auch nicht das Chloroform. Schüttelt man diese Lösung im verdünnten Zustande mit Schwefelkohlenstoff, so verschwindet die gelbe Farbe derselben und es nimmt der Schwefelkoh-

lenstoff die bekannte rosa Färbung an, welche freies Jod ihm ertheilt.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellet, dafs das an Jod gebundene Chlor auf den Schwefelkohlenstoff energischer als das freie Chlor einwirkt. Das Jod fungirt hier als Ueberträger des Chlors. Dieser Vorgang hat manche Aehnlichkeit mit dem Processe der Schwefelsäurebildung. Der freie Sauerstoff verwandelt nur verhältnißmäfsig langsam die feuchte schwefelige Säure in Schwefelsäure; dagegen veranlaßt der Sauerstoff, welcher bei der höheren Oxydation des Stickoxydgases von Letzterem aufgenommen wurde, sehr rasch die Bildung von Schwefelsäure. Wie gewisse Sauerstoffverbindungen unter Umständen energischer als freier Sauerstoff oxydirend wirken, so sind, wenn auch in vereinzeltten Fällen, gewisse Chlorverbindungen mehr als das freie Chlor befähigt Zersetzungen herbeizuführen.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff sondern sich, sobald die Zerlegung des letzteren beendet ist, granatrothe Krystalle aus der erkaltenden Flüssigkeit ab. Läßt man die Lösung langsam abkühlen, so erhält man dieselben leicht groß und schön ausgebildet. Man gießt die über den Krystallen stehende Flüssigkeit ab, bringt sie, um die anhaftende Mutterlauge zu beseitigen, schnell in ein entsprechend weites, am vorderen Ende ausgespitztes Glasrohr und leitet trockenes Chlorgas so lange darüber, bis die Krystalle nicht mehr an der Glaswandung adhären.

Diese Krystalle sind orangerothe, flächenreiche Prismen. Ihre Farbe ist der des sauren chromsauren Kali's täuschend ähnlich. Sie zerfließen äußerst rasch an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit. Eine Messung ließ sich dieses Umstandes wegen nicht ausführen. Mit Wasser zersetzen sie sich unter Zischen und unter Abscheidung von Schwefel. Verdünnte Salpetersäure löst sie klar auf. Erhitzt man sie rasch in einem offenen Glasrohre, so zersetzen sie sich; Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel entstehen. In einem

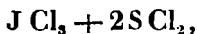
zugeschmolzenen Rohre vorsichtig erhitzt schmelzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit. Hierbei sublimirt etwas gelbes Chlorjod. Die nicht zu stark erhitzte, geschmolzene Masse bildet nach einiger Zeit wieder ein Aggregat von rothen Krystallen. Mit Schwefelkohlenstoff zersetzt sich die Verbindung.

Die Krystalle enthalten Chlor, Jod und Schwefel. Ihre Zusammensetzung wurde in folgender Art ermittelt: In einem verstöpselten, tarirten Glasröhrchen wurde die Substanz gewogen, das Röhrchen in eine Flasche, welche verdünnte Salpetersäure enthielt und mit einem Glasstöpsel dicht verschließbar war, gestellt, und durch vorsichtiges Neigen des dicht verschlossenen Glases die Säure mit den Krystallen langsam in Berührung gebracht. Aus der hierbei erzeugten klaren, nachher noch verdünnten Flüssigkeit wurde mit Barytlösung in der Siedhitze die Schwefelsäure gefällt und der noch erheblich mit andern Barytsalzen verunreinigte Niederschlag von Schwefelspath in bekannter Weise behandelt. Aus einer anderen Probe, welche in derselben Weise aufgelöst worden ist, wurde nach Zusatz der entsprechenden Menge von schweflige Säure enthaltendem Wasser das Jod durch Palladiumsolution gefällt. Um den Gehalt an Chlor zu ermitteln, wurde aus neuen Lösungen Jod gemeinschaftlich mit Chlor durch Silbersolution gefällt, nachdem dieselben mit der zur Bindung des Jods eben erforderlichen Menge von wässriger schwefliger Säure versetzt worden sind. Von dem Gewichte des Niederschlages wurde das für das Jodsilber berechnete in Abzug gebracht. Es ergaben sich folgende Werthe:

Substanz	schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.
1,303	0,780	8,27 "
1,571	0,970	8,48 "
1,638	0,980	8,04 "
desgl.	Palladium	Jod in Proc.
0,930	0,120	30,97 "
1,332	0,173	31,20 "

Substanz	Chlor- und Jodsilber	Chlor in Proc.
1,192	3,600	60,46 »
1,206	3,652	60,63 »
1,125	3,392	60,34 »

Diese Werthe führen zu der Formel

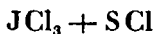


denn die Quanta der Bestandtheile berechnen sich nach derselben folgendermaassen:

Schwefel	7,87
Jod	31,17
Chlor	60,96
	<hr/> 100,00.

Vor einiger Zeit hat Jaillard<sup>1)</sup> eine bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von 1 Th. Jod und 2 Th. Schwefel erhaltene Verbindung von Chlorjod mit Chlorschwefel beschrieben. Dieselbe bildet nach seiner Beschreibung prismatische, gelbroth gefärbte, äusserst zerfliefsliche Krystalle.

Jaillard führte die Analyse dieser Substanz in der Art aus, dass er eine gewogene Menge der Verbindung in einer Gaseprouvette mit Kalilauge, welche über Porzellanstücke verbreitet war, zuerst zersetzte, zur Bestimmung des Schwefels die erhaltene Lösung mit Salpeter verdampfte, den Rückstand calcinirte, die Schwefelsäure mit Baryt fällte. Das Jod bestimmte er aus einer anderen, in derselben Weise bereiteten Auflösung der Substanz als Jodpalladium. Der Gehalt an Chlor wurde nicht direct bestimmt. Die Versuchsergebnisse hat Jaillard im Detail nicht mitgetheilt; er giebt nur den nach obigem Verfahren ermittelten Procent-Gehalt an Jod, Schwefel und den als Rest berechneten Chlor-Gehalt der Verbindung an, und leitet aus diesen Zahlen die Formel:



ab. Es ist:

1) *Ann. Chim. et Phys.* 3. ser. T. 59, p. 454. *Compt. rend.* T. 50, p. 149.

	gefunden	nach der Formel berechnet.
Schwefel	4,90	5,63
Jod	42,88	44,54
Chlor	52,25	49,83.

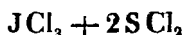
Ich habe die krystallisirte Verbindung, welche nach dem von Jaillard beschriebenen Verfahren entsteht, dargestellt und nach der oben erörterten Methode auf den Gehalt an Schwefel, Chlor und Jod untersucht. Ich bemerke hierüber Folgendes: Wenn man auf ein Gemenge von Jod und Schwefel, in dem in Rede stehenden Gewichtsverhältnisse, sorgfältig getrocknetes Chlor wirken läßt, so zerfließt dasselbe zu einer braunen Flüssigkeit. Aus dieser sondern sich, nachdem die Absorption beendigt ist, beim Erkalten gelbrothe Krystalle aus. Zur Beseitigung der anhaftenden Mutterlauge wurden sie in ein weites, zugespitztes Glasrohr gebracht und trockenes Chlor so lange darüber geleitet, bis sie am Glase nicht mehr adhärirten.

Die auf diesem Wege bereitete krystallisirte Verbindung gleicht im Aeußern völlig der oben beschriebenen. Sie bildet Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kali's. An der Luft zerfließt sie rasch. Die Analyse derselben wurde genau nach der Seite 463 erörterten Methode durchgeführt; es wurden auch hier wieder alle Bestandtheile direkt bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Substanz	schwefels. Baryt	Schwefel in Proc.
1,622	0,967	8,22 »
1,585	0,777	8,34 »
1,323	0,800	8,34 »
desgl.	Palladium	Jod in Proc.
1,507	0,196	31,21 »
1,763	0,230	31,30 »
desgl.	Chlor- und Jodsilber	Chlor in Proc.
1,493	4,530	60,96 »
1,388	4,206	60,71 »
1,316	3,967	60,34 »

Dieses Resultat stimmt mit demjenigen überein, welches die Untersuchung der bei Zerlegung des Schwefelkoh-

lenstoffs mittelst Chlor und Jod entstandenen Krystalle ergeben hat. Die Zusammensetzung des Körpers ist also auch durch die Formel:



ausgedrückt.

Diese Zahlen weichen von denen, welche Jaillard mitgetheilt hat, erheblich ab. Ich habe die Substanz nach dem beschriebenen Verfahren mehrmals dargestellt. Die analysirten Proben sind verschiedenen Partien entnommen. Um zu prüfen, ob vielleicht neben der beschriebenen noch eine andere Verbindung besteht, habe ich das Mischungsverhältniß von Jod und Schwefel abgeändert. Es entstand indessen nur der oben beschriebene Körper.

Die Abweichungen beruhen unzweifelhaft nur in der Analyse. Ich habe die Substanz in einem vollkommen geschlossenen kleinen Behälter zersetzt, klar aufgelöst, und dadurch Verlusten vorgebeugt. Alle Bestandtheile sind direkt ermittelt worden. Bei dem von Jaillard eingeschlagenen Wege dürften Verluste schwieriger zu vermeiden seyn.

## X. *Ueber einige Reductionsversuche mit Zink; von Dr. C. Stahlschmidt.*

Schönbein hat zuerst nachgewiesen, daß die salpetersauren Salze der Alkalien durch Zink und Kadmium zu salpetrigsauren Salzen reducirt werden. Wenn man nach ihm eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak mit einem Zink- oder Kadmiumstäbchen zusammenbringt, so läßt sich nach kurzer Zeit, besonders wenn die Lösung erhitzt wird, durch verdünnte Schwefelsäure und Iodkaliumstärkelösung die Bildung der salpetrigen Säure nachweisen. Die Menge derselben, welche sich gebildet hat, ist jedoch eine sehr geringe, so daß dieser Weg zur Darstellung von salpetrig-