

1876

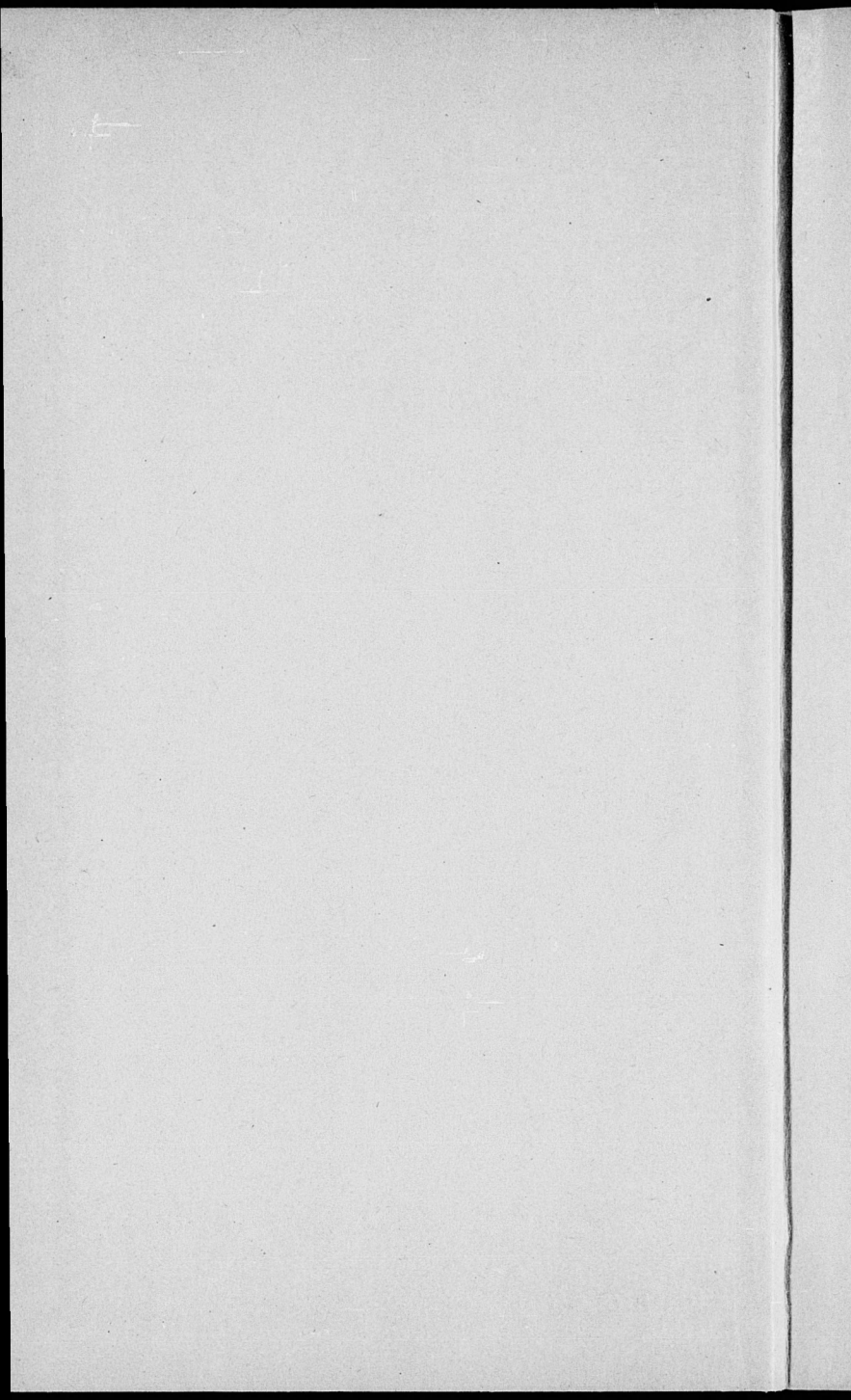
5

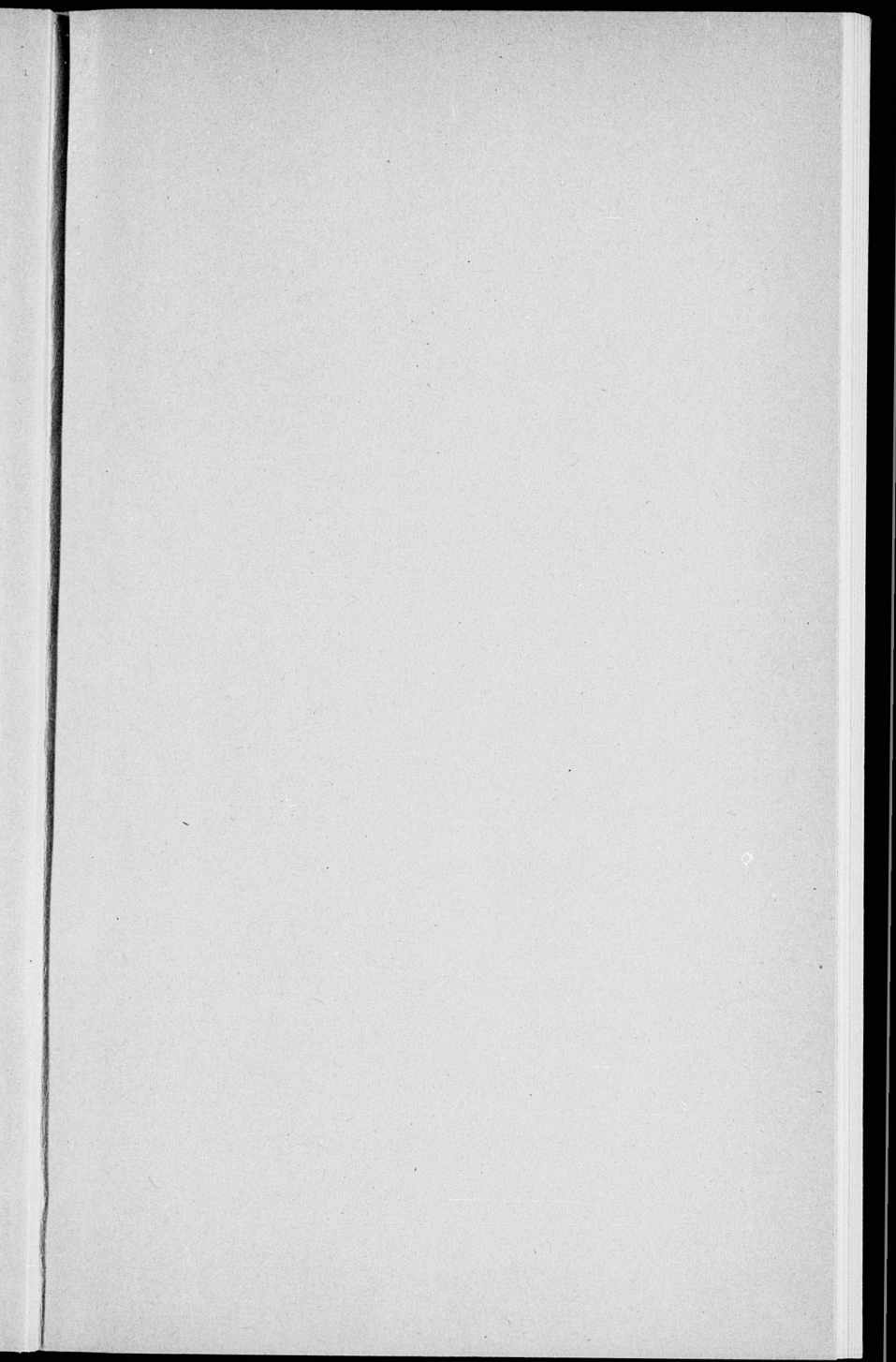
OVER

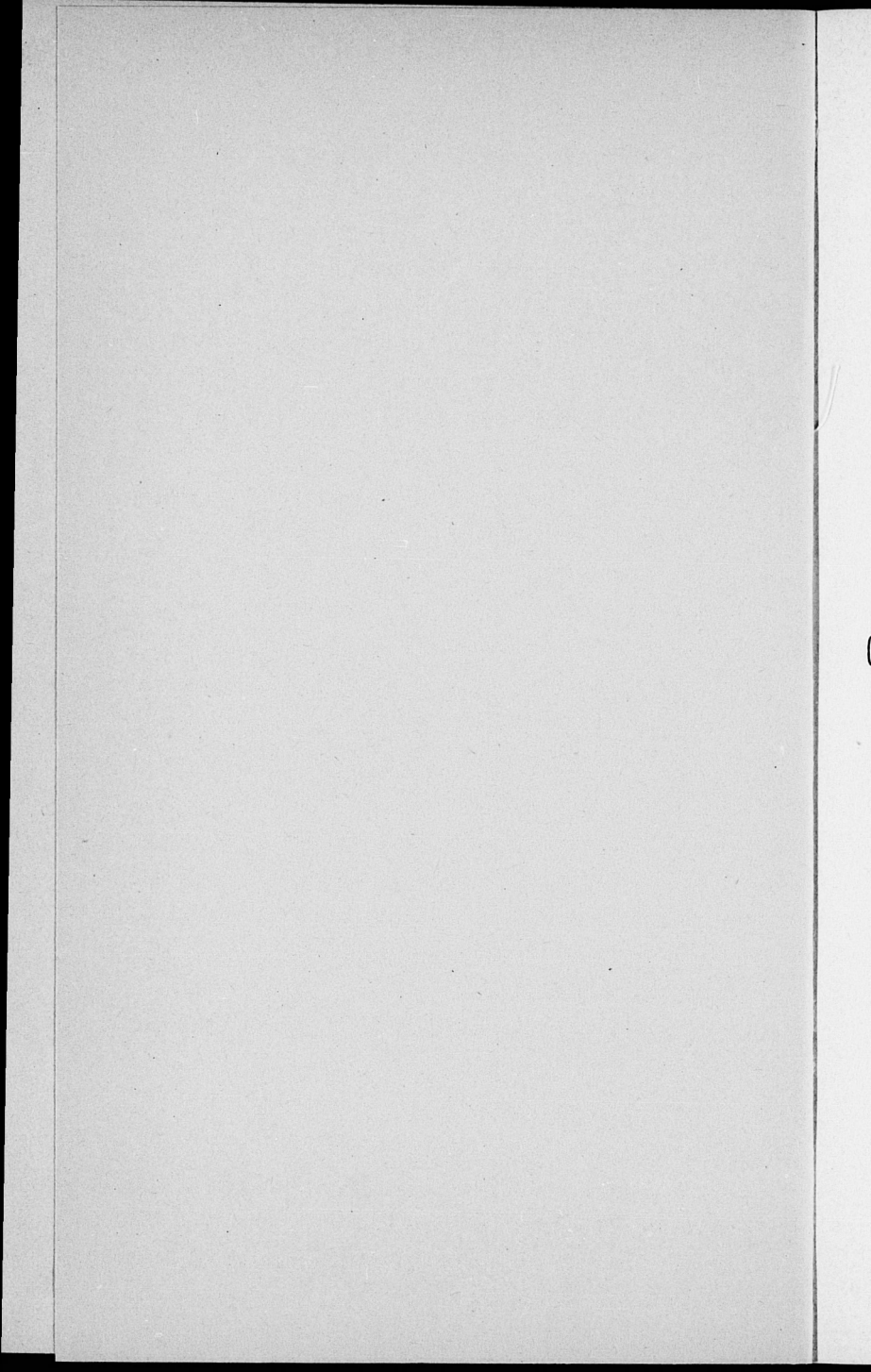
Lagere Zwavelkoolstofverbindingen

s.
ngen

6

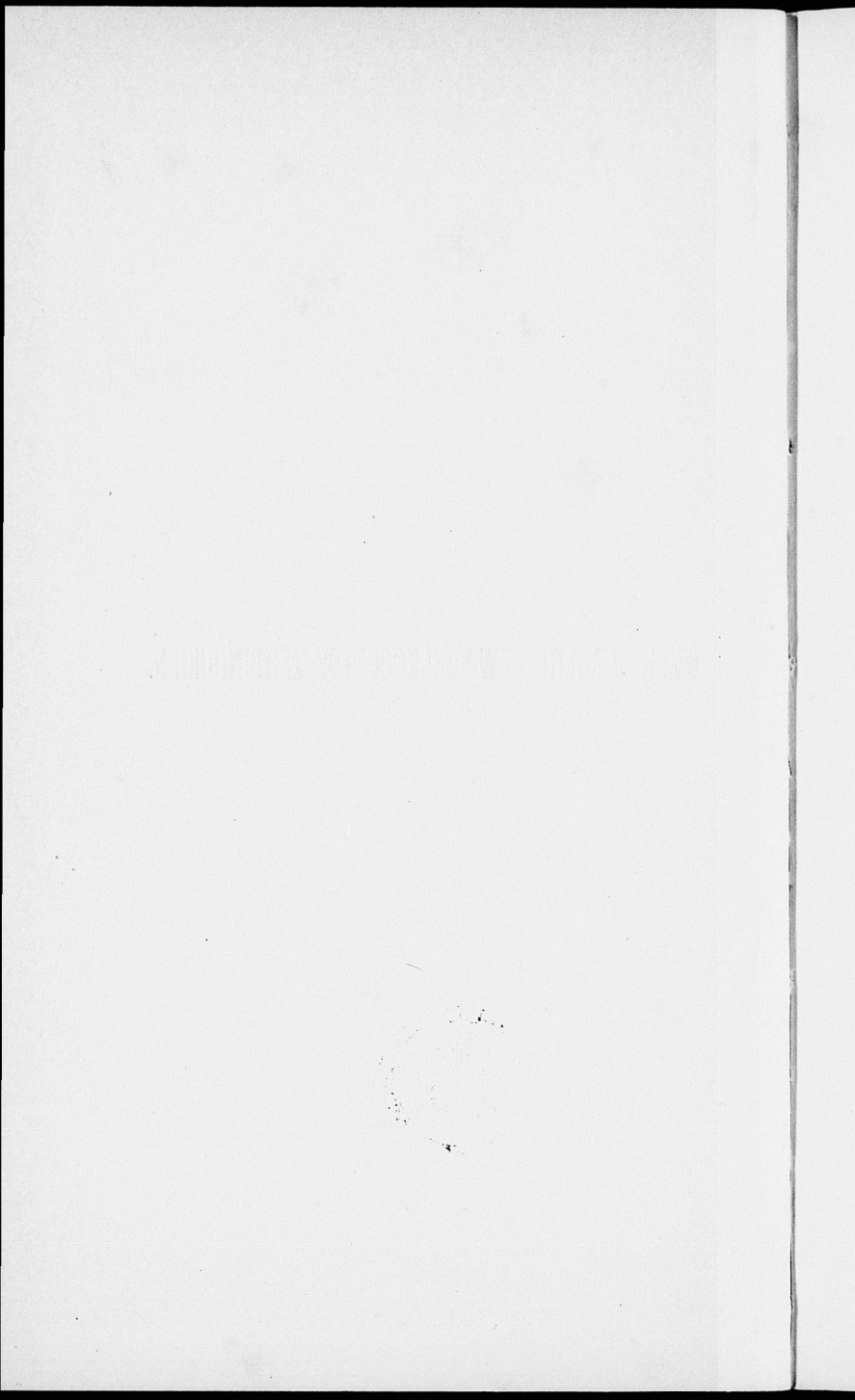






5.

OVER LAGERE ZWAVELKOOLOSTOF-VERBINDINGEN.



**OVER LAGERE ZWAVELKOOLOSTOF-
VERBINDINGEN.**

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR in de WIS- en NATUURKUNDE

AAN DE

HOOGESCHOOL te GRONINGEN,

op gezag van den Rector-Magnificus

Dr. W. M. H. SÄNGER,

Gewoon hoogleeraar in de faculteit der Geneeskunde,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

OTTO JOHANNES RISSELADA,

GEBOREN TE LEEUWARDEN,

op Donderdag den 29 Juni 1876, 's namiddags 3 uur.



ALMELO,

B. T. BLENKEN.

1876.

OVER LAEGE TWALF HONOREER
VERBODEN

ACADEMISCHE PUBLIEKATIE

OVERHOUT TOE DE VERBODEN



Het is niet slechts eene gewoonte, die ik volg, maar eene werkelijk gevoelde behoefte, waaraan ik voldoe, als ik bij het verkrijgen van den doctoralen graad een woord van dank toebreng aan allen, die mij op de eene of andere wijze daarin behulpzaam zijn geweest.

*In de eerste plaats, dank aan U, Hooggel. Heeren Professo-
ren van de wis- en natuurkundige faculteit.*

*Het was Uwe welwillendheid, die mij het bereiken van mijn
doel mogelijk maakte, ook al was ik door omstandigheden ver-
hinderd, Uwe lessen te volgen.*

Zij zal mij steeds eene aangename herinnering blijven.

*Een woord van dank zij nog in 't bijzonder aan U, Hooggel.
Promotor, Dr. R. S. Tjaden Modderman, toegebracht voor de
nuttige wenken, mij bij het samenstellen van dit proefschrift op
zoo verplichtende wijze gegeven.*

*U, Dr. E. A. v. d. Burg, Leeraar aan de Hoogere Burger-
school te Leeuwarden, zij in de tweede plaats dank geweten.*

*Gij waart het, die mijne eerste schreden op het gebied der
praktische scheikunde geleid hebt. Het was Uwe hulp, die mij*

de vele moeilijkheden, aan de beoefening daarvan verbonden, deed te boven komen, en mij in staat stelde, zelfstandig voort te gaan.

De uren, aan het Scheikundig Laboratorium der H. B. School, onder Uwe leiding doorgebracht, herdenk ik nog steeds met innig genoegen.

Eindelijk U, Dr. C. P. Burger, Directeur van bovengenoemde School, hartelijk dank voor de mij verleende vergunning, van het laboratorium gebruik te mogen maken.

I N H O U D.

INLEIDING. Blz. 1.

MEDEDEELINGEN VAN ANDEREN OVER KOOLMONO-
SULFIDE EN VERDERE LAGERE ZWAVELKOOLOSTOFVER-
BINDINGEN » 3.

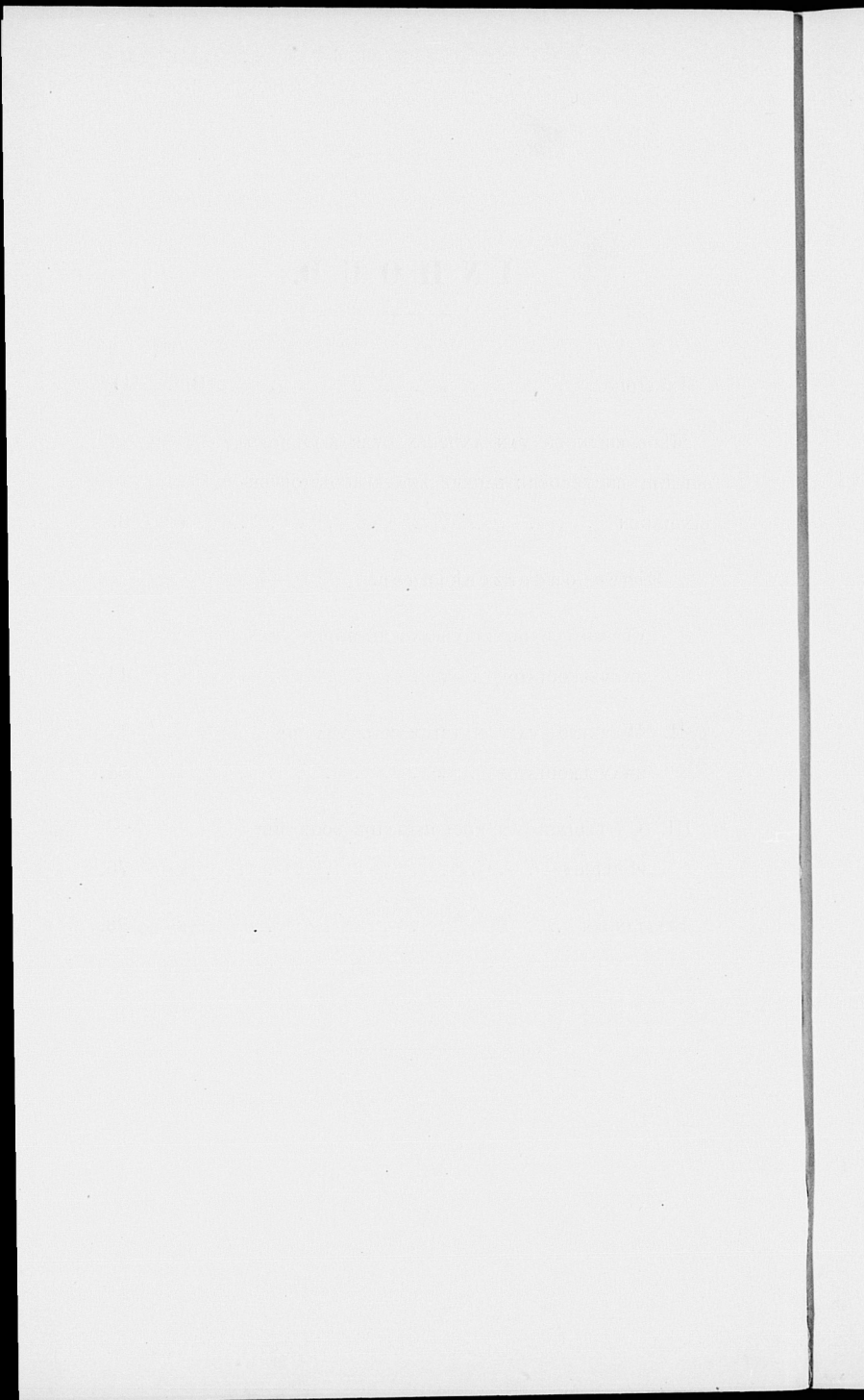
Eigen onderzoekingen.

I. VERSCHILLENDE ZUIVERINGSMETHODEN VAN
ZWAVELKOOLOSTOF » 44.

II. WERKING VAN NATRIUMAMALGAMA OP
ZWAVELKOOLOSTOF » 51.

III. ONTLEDING VAN KOOLDISULFIDE DOOR HET
ZONLICHT » 76.

STELLINGEN » 83.



OVER LAGERE ZWAVELKOOLOSTOFVERBINDINGEN.

INLEIDING.

Eene mededeeling van SIDOT, voorkomende in het *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1) over de ontleding van koolstofdisulfide CS_2 in koolstofmonosulfide CS en zwavel, onder den invloed van 't zonlicht, gaf aanleiding tot deze onderzoekingen. De langdurige onzekerheid, waarin men verkeerde over het al of niet bestaan dezer zwavelkoolstofverbinding scheen door de mededeeling van den Franschen scheikundige eindelijk opgelost te zijn, terwijl tevens de overeenkomst tusschen zuurstof- en zwavelverbindingen, die het bestaan eener met koolmonoxide CO analoog samengestelde stof waarschijnlijk maakte, door zijne ontdekking meer bevestigd werd. Door velen reeds was het vermoeden uitgesproken, dat koolstof, evenals met zuurstof, ook met zwavel twee verschillende verbindingen moest aangaan, en het heeft dan ook, sinds de ontdekking van het met CO_2 overeenkomstig samengestelde kooldisulfide door LAMPADIUS in 1796, niet aan mededeelingen ontbroken, waarin door verschillende scheikundigen het bestaan, de eigenschappen en de vorming dezer stof worden vermeld. Nadere onderzoekingen leerden echter steeds de ongegrondheid hunner mededeelingen kennen, en bij gevolg bleef het bestaan dezer stof onzeker. Nog altijd zochten talrijke geleerden naar de omstandigheden, waaronder deze verbinding gevormd wordt, want het

(1) Recherches sur le protosulfure de carbone par M. Sidot. Serie IV. Tom. XXII pag. 201.

II

aanhoudend mislukken van de vele pogingen, daarover in 't werk gesteld, vermocht hun geloof aan de bestaanbaarheid geenszins te schokken. De ontdekking van SIDOR, die de langgevoelde leemte aanvult, zal door velen met vreugde begroet zijn, maar tegelijk zal ook bij hen, die zich reeds zoo dikwijls in hunne verwachtingen teleurgesteld vonden, wantrouwen aan het eindelijk slagen zijn opgewekt, en bevestiging van SIDOR's mededeelingen meer dan gewenscht voorkomen.

Redenen genoeg om de onderzoekingen van SIDOR en zoo mogelijk ook van andere scheikundigen over de lagere zwavelkoolstofverbindingen te herhalen en de resultaten mee te deelen. In de volgende bladen wordt de uitkomst vermeld van eene reeks onderzoekingen, over dit onderwerp in 't werk gesteld.

Wel is dat resultaat verre van volledig, maar allicht kan het iets bijdragen tot de kennis dezer verbindingen, die in meer dan één opzicht belangrijk zijn.

Vooraf eene korte beschouwing van 't geen in verschillende tijdschriften hierover is meegedeeld en wat door anderen reeds is gedaan.

Mededeelingen van anderen over Koolmonosulfide en verdere lagere Zwavelkoolstofverbindingen.

Niets is beter in staat de onzekerheid aan te toonen, waarin men verkeerde omtrent de verbindingen van zwavel en kool, die behalve het kooldisulfide bestaan, dan eene opgave van 'tgeen in verschillende leerboeken, zoowel van ouderen als nieuweren tijd hierover wordt meegedeeld. Zoo spreekt BERZELIUS in de eerste uitgave van zijn leerboek, Fransche editie 1829, van een vast en gasvormig zwavelkoolstof.

De eerste, die terugblijft bij de bereiding van kooldisulfide, verliest bij verwarming de zwavel niet, en geeft met kaliumnitraat gesmolten, onder andere produkten ook kaliumsulfaat. De gasvormige zwavelkoolstof daarentegen, door SCHEELE ontdekt, maar niet verder bestudeerd, werd verkregen door kaliumsulfide met goed gebrande en tot fijn poeder gewreven kool te vermengen en het mengsel te distilleeren uit eene retort, voorzien van eene gasleidingsbuis. SCHEELE verkreeg daarbij eene belangrijke hoeveelheid van een eigenaardig gas, dat een weinig naar zwavelkoolstof riekte, niet oplosbaar was in water en niet zuur reageerde. Dit brandbare gas leverde bij verbranding zwaveldioxide en kooldioxide, terwijl chloorgas het oogenblikkelijk onder gedeeltelijke afscheiding van zwavel ontleedde. In welke verbinding het chloor overgaat, wordt niet opgegeven.

Door denzelfden schrijver wordt voor de bereiding van kooldisulfide aanbevolen, steeds overvloed van zwavel te gebruiken, aangezien, *zonder deze voorzorg*, een gasvormig zwavelkoolstof wordt verkregen, waarvan zich niets verdicht. Het optreden dezer stof bij de verhitting van kool met weinig zwavel, doet

vermoeden, dat zij aan dit laatste element armer is dan kooldisulfide. Zelfs in scheikundige werken van den laatsten tijd, zooals WAGNER'S Handbuch der chemischen technologie (1), wordt eene hiermeê overeenkomende mededeeling gedaan. WAGNER spreekt het vermoeden uit, dat de opbrengst aan kooldisulfide daarom zoo gering is in vergelijking van de gebezigde hoeveelheid zwavel, omdat er niet alleen ondanks de zorgvuldigste afkoeling, zwavelkoolstof vervluchtigt, maar vooral ook wegens de gelijktijdige vorming van enkelvoudig zwavelkoolstof CS, dat tegelijk met het kooldisulfide in groote hoeveelheden zou ontstaan.

Vele andere scheikundige leerboeken namen de bovenstaande mededeeling van BERZELIUS over, zonder dat onze kennis aan de sulfiden van kool iets vermeerderd werd, en 't was eerst jaren daarna aan BAUDRIMONT voorbehouden, de aandacht op nieuw op deze belangrijke verbindingen te vestigen.

In een artikel, voorkomende in de Comptes rendus (2) vermeldt hij de uitkomst eener reeks van onderzoekingen, die betrekking hebben op dit onderwerp en die allen het bestaan van een gasvormig koolmonosulfide buiten eenigen twijfel schijnen te stellen. De eigenschappen, de bereiding en de samenstelling dezer nieuwe stof worden door hem in dat artikel opgegeven en eene meer uitvoerige arbeid toegezegd.

Op negen verschillende wijzen verkreeg hij deze verbinding en wel:

1^e. Door den damp van zwavelkoolstof te ontleden met roodgloeiende platinaspons of puimsteen. Onder deze omstandigheden ontleedt zich het kooldisulfide in een overvloedig afzetsel van zwavel, die weldra de gasleidingsbuizen verstopt, en een gasvormig lichaam, dat het koolmonosulfide CS is.

(1) Achte Auflage 1871. Pag. 232.

(2) Tome XLIV pag. 1030. „Note sur le sulfide carboneux ou sous-sulfure de carbone par M. ERNEST BAUDRIMONT.

Deze zeer volkomene ontleding verklaart voldoende de vorming van het gasvormige zwavelkoolstof.

2^e. Bij de gewone bereiding van het kooldisulfide en tegelijk met dit.

(Deze opgave is volkomen in overeenstemming met de bovenvermelde van BERZELIUS en WAGNER).

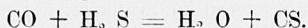
3^e. Door ontleding van zwavelkoolstofdampen bij roodgloeihitte met behulp van roet, houtskool en vooral van stukjes dierlijke kool.

4^e. Door ontleding van zwavelkoolstofdampen met waterstof, eveneens bij roodgloeihitte.

5^e. Door gloeiing van zwavelantimoon met een overvloed kool.

(Deze bereiding biedt overeenkomst aan met de bovengenoemde van het door SCHEELE ontdekte gasvormig produkt.

6^e. Door inwerking bij roodgloeihitte van koolmonoxide op zwavelwaterstof, volgens de formule



7^e. Door de werking van zwaveldioxide op zwaar koolwaterstof bij roodgloeihitte.

8^e. Door die van zwaar koolwaterstof op zwavelchloruur bij roodgloeihitte.

9^e. Bij de ontleding van zwavelcyaan door middel van warmte.

Het eerste proces levert het gas, volgens BAUDRIMONT, zeer zuiver, de andere methoden geven het vermengd met zwavelwaterstof en kooloxide. Eene snelle doorvoering door oplossen van loodacetaat en van cuprochloride in chloorwaterstofzuur, zuivert het gas, dat vervolgens gedroogd, boven kwik wordt opgevangen.

Het is een kleurloos gas van eene naar kooldisulfide zweemende reuk, maar niet onaangenaam en sterk aetherisch. Ingeademd in groote hoeveelheden schijnt het bedwelmend te werken. Het brandt met een blauwe vlam onder vorming van

kooldioxide, zwaveldioxide en zwavel. Zijne dichtheid is iets grooter dan die van kooldioxide. Aan de koude van een mengsel zout en sneeuw kan het weerstand bieden. Water lost daarvan bijna zijn eigen volume op, maar ontleedt het vrij volkomen in zwavelwaterstof en kooloxide. Het lost niet op in alcohol en aether, evenmin in eene oplossing van cuprochloride. Lood-acetaat-oplossing wordt niet onmiddellijk zwart gekleurd, maar wel na eenige uren, terwijl het na eenige dagen volkomen in koolmonoxide en loodsulfide is omgezet. Oplossingen van kalium- en andere hydroxiden ontleden het snel. Kalkwater b. v. geeft onder vorming van calciumsulfide een volume koolmonoxide gelijk aan dat van 't aangewende gas. Deze werking wordt voorgesteld door de formule:



Het levert geen calciumcarbonaat.

Bij de roodgloeihitte wordt het gemakkelijk ontleed: 1^e door platinaspons, 2^e door waterdamp in H_2S en CO , 3^e door waterstofgas in H_2S en een koolwaterstof, 4^e geheel door koper in graphietachtige kool en kopersulfide, 5^e door inwerking van een gelijk volume kool, bij zonlicht. De laatste ontleding is slechts gedeeltelijk en geeft nog niet bestudeerde produkten.

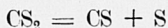
Met zuurstof in een eudiometer geanalyseerd geeft het gelijke volumina kooldioxide en zwaveldioxide, waaruit CS voor de samenstelling volgt. Voor 't overige is deze volkomen bewezen door de werking van kalkwater, dat kooloxide en calciumsulfide, geen calciumcarbonaat levert. Tot denzelfden uitkomst geraakt men ook door de bepaling der hoeveelheden kool en kopersulfide, die het gas oplevert, als men 't op dat metaal laat inwerken.

Na de belofte weldra een volledige studie over dit interessante onderwerp te leveren, eindigt BAUDRIMONT zijne mededeeling met de woorden:

»Plusieurs chimistes ont tenté la découverte de ce produit,

et s'il a échappé jusqu'ici à leurs recherches, c'est sans doute en raison de sa réaction sur l'eau et sur les solutions alcalines qui le transforment en oxide de carbone et en sulfure d'hydrogène": en wel was het noodig aldus te eindigen. Want ieder, die bekend was met het vruchteloos streven van zooveelen, moest het in 't oog vallen, dat zóó gemakkelijk en op zóó verschillende wijzen, eene verbinding kon worden verkregen, waarvan het bestaan door de analogie met zuurstofverbindingen waarschijnlijk scheen. Te meer, daar onder de opgenoemde bereidingen eenige gevonden worden, die zóó overeenstemmende zijn met de vorming van het CO, dat ze zich als van zelf aanboden aan ieder, die 't bestaan dezer stof wilde aantoonen en dus verwacht konden worden, reeds beproefd te zijn. Dat eerst geruimen tijd later de proeven van BAUDRIMONT werden herhaald, met het doel de juistheid der uitkomsten te staven, moet verwondering opwekken en deze vermindert zeker niet, wanneer we zijne opgaven aan een nauwkeurige beschouwing onderwerpen, want 't valt niet te ontkennen, dat er veel onwaarschijnlijk, zoo niet tegenstrijdigs in wordt gevonden. Gaan we daartoe achtereenvolgens de verschillende bereidingswijzen na:

I. Bij de eerst opgegeven methode, die het koolmonosulfide in den meest zuiveren staat zou leveren, schijnt de werking van platinaspons of puimsteen onder de contactwerkingen gerekend te moeten worden, en de ontleding volgens de formule



te verlopen.

Toch kan deze werking niet de eenige zijn, in aanmerking genomen de door BAUDRIMONT zelf geconstateerde en opgenoemde eigenschap van het koolmonosulfide om bij roodgloei-hitte, dus bij de temperatuur; waarbij het ook ontstaat, in aanraking met platinaspons ontleed te worden. Waarin? Dit wordt niet opgegeven, maar waarschijnlijk in kool, die zich afscheidt en

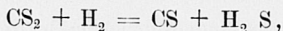
zwavel, die zich met het platina verbindt, even als bij koper 't geval is. Dat zich zwavel zou afscheiden, ook in geval platinaspons voor de ontleding wordt aangewend is moeilijk te gelooven, aangezien platinaspons zich met zwavel tot platina-sulfaat vereenigt. (1)

't Ontstaan van koolmonosulfide bij ongeveer dezelfde temperatuur, waarbij 't ook ontleed wordt, is niet vreemd. Immers hetzelfde heeft volgens BERTHELOT's onderzoekingen bij het kooldisulfide plaats. Alleen zal de opbrengst niet zeer groot kunnen zijn, daar zeker een belangrijk deel CS een verdere ontleding ondergaat. Bij het gebruik van puimsteen *kan* de ontleding op de aangegevene wijze plaats hebben.

II. Het ontstaan van koolmonosulfide op de onder 2 aangegevene wijze is geheel in overeenstemming met de opgaven van BERZELIUS en WAGNER en de voor de bereiding van CO gevolgde handelwijze. Hier zou men het gas zuiver, hoogstens vermengd met niet gecondenseerde damp van CS₂ kunnen verwachten. Het optreden van koolmonoxide en zwavelwaterstof, waarmee het koolmonosulfide volgens BAUDRIMONT bij alle bereidingen, met uitzondering van de eerste, vermengd zou zijn, is niet te verklaren, zonder de aanwezigheid van water.

III. Hierbij is hetzelfde op te merken als bij II en de bereiding eigenlijk volkomen dezelfde. Het optreden van zwavelwaterstof zou ook zonder de aanwezigheid van water zijne verklaring kunnen vinden in de koolwaterstoffen, die vooral in roet steeds aanwezig zijn.

IV. Deze ontleding kan door de volgende formule voorgesteld worden:

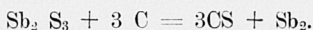


maar is onmogelijk de eenige reactie, daar bij dezelfde tempe-

(1) Graham Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie, Vierte Auflage. Dritte Abtheilung. 1863. pag. 946.

ratuur, de roodgloeihitte, het gevormde koolmonosulfide, zooals later wordt meêgedeeld, gemakkelijk door waterstof ontleed wordt in zwavelwaterstof en eene koolwaterstof. Hier is eene vermenging met eene koolwaterstof moeilijk te vermijden. BAUDRIMONT zegt nergens, hoe hij deze verontreiniging verwijderd heeft.

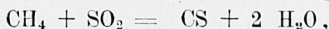
V. Geheel analoog met de vorming van CO uit metaaloxiden en kool is de bereiding van het koolmonosulfide uit zwavelantimoon en kool en de inwerking kan voorgesteld worden door de formule:



Ook hier zou men recht hebben het gas zuiver te verwachten, daar bij 't gebruik van zuivere en volkomen droge stoffen zwavelwaterstof en koolmonoxide niet kunnen optreden. Andere vluchtige verbindingen, tenzij een weinig CS₂ zijn niet te verwachten.

VI. Slechts eene geringe hoeveelheid zal hierbij kunnen gevormd worden, aangezien bij dezelfde temperatuur de omgekeerde werking evenzeer plaats grijpt en alle in werking tredende stoffen vluchtig zijn, zoodat van wegvoering van een der producten en daardoor steeds nieuwe vorming geene sprake kan zijn. Nooit zal er meer koolmonosulfide ontstaan dan overeenkomt met den evenwichtstoestand, door de onderlinge affiniteit der in werking tredende elementen in 't leven geroepen.

VII. Afscheiding van kool of vorming eener aan kool rijkere koolwaterstof zal bij deze behandeling plaats moeten vinden. Licht-koolwaterstof zou zich met zwaveldioxide kunnen omzetten, zonder dat kool werd afgescheiden, volgens de formule



maar ook dan zou tegelijkertijd gevormd water en koolmonosulfide noodzakelijk aanleiding geven tot de vorming van kooloxide en zwavelwaterstof.

VIII. Zwavelchloruur kan met zwaar koolwaterstof CS en

HCl geven, echter zullen tegelijk òf andere verbindingen moeten ontstaan, òf zwavel worden afgescheiden.

IX, De opgave van deze ontleding is zeer onbepaald, daar niet wordt vermeld, waarmee het »sulfocyanogène" verbonden is. Er zullen echter tegelijk andere stoffen moeten worden gevormd.

Van de eigenschappen van het koolmonosulfide, door BAUDRIMONT opgegeven en boven vermeld, kan het volgende gezegd worden. Vooreerst geeft de zuiveringsmethode, eene snelle doorvoering door oplossingen van loodacetaat en cuprochloride, die het gas alleen van zwavelwaterstof en koolmonoxide zuiveren, geen voldoende waarborg voor volkomene zuiverheid van 't produkt, aangezien, zooals boven besproken, enkele bereidingswijzen de aanwezigheid van koolwaterstoffen mogelijk en zelfs waarschijnlijk maken. De later opgegevene eigenschap van 't gas, om bij verbranding met zuurstof gelijke volumina kooldioxide en zwaveldioxide te leveren, doet echter vermoeden dat koolwaterstoffen niet aanwezig waren. Immers zou in dat geval het volume CO_2 altijd grooter moeten zijn, tenzij gelijktijdig CS_2 voorhanden is, wat niet overeenstemt met de verhouding tot hydroxiden van alkalimetalen. Bovendien zal de doorvoering en vooral ook de droging snel moeten geschieden, in aanmerking genomen de later opgenoemde ontleding door water. Dat het koolmonosulfide een gas zou zijn en brandbaar, komt zeer goed overeen met 't geen onze tegenwoordige theorieën doen verwachten van die stof.

De dichtheid van 't gas moet, wanneer het werkelijk CS is = 22 zijn ($\text{H} = 1$) en dus gelijk aan die van kooldioxide, waarvan de dichtheid in overeenstemming met de samenstelling werkelijk 22 gevonden is. De iets grootere dichtheid, waarvan BAUDRIMONT spreekt, moet veroorzaakt worden door eene bijmenging van andere gassen of aan eene fout in de

bepaling toegeschreven worden. Het niet vloeibaar worden van het gas bij eene koude van een mengsel van sneeuw en keukenzout is niet te verwonderen, daar het overeenkomstig samengestelde CO permanent is. Evenzoo maakt de verhouding tegen hydroxiden de opgegeven samenstelling waarschijnlijk. Op de overige eigenschappen valt à priori niets aan te merken, maar het opgenoemde is reeds voldoende, om de opgaven van den franschen scheikundige met alle voorbehoud aan te nemen en eene herhaling van zijne proeven noodzakelijk te maken.

't Duurde echter geruimen tijd voordat dit gebeurde.

Ja, zelfs kwam kort na de mededeeling van BAUDRIMONT, een schrijven in de Comptes rendus (1) van PERSOZ, waarin deze de aandacht vestigde op eene zinsnede, voorkomende in zijn »Introduction à l'étude de la chimie moléculaire" (2) die het volgende bevatte en dus volkomen overeenstemde met 't door BAUDRIMONT meegedeelde.

»Le soufre et le carbone se combinent directement et donnent naissance à deux composés. L'un, bien défini et connu depuis longtemps; c'est le sulfide carbonique; l'autre n'a point encore été suffisamment étudié, mais il paraît correspondre à l'oxyde carbonique. Les personnes, qui ont été dans le cas de préparer du sulfide carbonique en certaine quantité, savent que le succès de cette opération dépend du soin que l'on met à faire passer brusquement, et en grande quantité, de la vapeur du soufre au travers d'un tube contenant de charbon chauffé au rouge.»

»Si la vapeur de soufre se produit et arrive lentement, il ne se forme pas de sulfide carbonique, mais un produit gazeux, lequel brûle au contact de l'air en se transformant en acides carbonique et sulfureux. L'existence de ce composé, qui semble

(1) tome XLIV. 1857. pag. 1218.

(2) pag. 117. §. 67. Strasbourg 1837—38.

devoir correspondre à l'oxyde carbonique, est digne d'intérêt, en ce qu'il établit mieux encore l'analogie qui existe entre le soufre et l'oxygène."

Eindelijk verscheen in de Quarterly Journal of the chemical Society (1) een artikel van PLAYFAIR, waarin de uitkomst werd meegedeeld van een reeks onderzoekingen, naar aanleiding van BAUDRIMONT'S mededeeling ondernomen.

Meer het verlangen proeven te nemen met de nieuwe belangrijke stof, dan de onwaarschijnlijkheid in BAUDRIMONT'S opgaven, schijnt den Engelschen chemicus tot deze arbeid geleid te hebben. Het resultaat was *volkomen negatief*.

Geen der opgegeven bereidingswijzen leverde koolmonosulfide, maar steeds bleek het produkt slechts koolmonoxide te zijn, of mengsels van CO, H, CH₄ en CS₂. Vooral het eerste door BAUDRIMONT opgegeven proces, het leiden van kooldisulfide in dampvorm over puimsteen in roodgloeiende buizen, werd aan een nauwkeurig onderzoek onderworpen, omdat hierbij de gewenschte stof vooral in zuiveren toestand zou verkregen worden.

Aangezien de aanwezigheid van organische stoffen of vochtigheid een groote bron van dwalingen bleek te zijn, nam PLAYFAIR zijne proeven op de volgende wijze, die de tegenwoordigheid van beiden zoo goed mogelijk uitsloot. Eene lange buis van moeilijk smeltbaar glas werd over eene lengte van 3 voet gevuld met puimsteen, het achterste einde U-vormig omgebogen, en 't voorste uitgetrokken om de gasvormige produkten te kunnen opvangen. De capaciteit van de buis was ongeveer 95 C.C. Het met puimsteen gevulde gedeelte werd geplaatst in eenen gasoven van HOFMANN en verhit, terwijl een stroom door zwavelzuur gedroogd kooldioxide zoolang werd doorgeleid, tot alle vochtigheid was uitgedreven. Na volkomen droging van de buis en den puimsteen werden 8 gram droog kooldisulfide opgezogen in het U-vormig gedeelte en dit na

(1) Vol. XIII 248—252.

dichtsmelting, in een waterbad geplaatst. Alle CS_2 werd aldus langzaam over den roodgloeienden puimsteen geleid en de gevormde produkten door het uitgetrokken gedeelte onder kwik gevoerd en opgevangen. De aangewende hitte was groot genoeg om de gedaante van de buis te veranderen, ondanks de beschermende omhulling van metaalgaas. Er kwam inderdaad gas over, en bovendien CS_2 dat zich in den eudiometer condenseerde. 't Resultaat, nadat alle 8 gram over den gloeienden puimsteen waren geleid, was het volgende

gas bij 730 ^{mm} en 12° C	155 C.C.
vloeibaar kooldisulfide	5 C.C.

Het gas gecorrigeerd tot 0° C en 760^{mm} spanning geeft, als voor de spanning der zwavelkoolstof, waarmêe 't verzadigd was, bij 12° C volgens BERZELIUS 200^{mm} wordt gerekend 103,5 C.C.

Om het van mogelijk aanwezig CO_2 en H_2S te bevrijden, werd kaliumhydroxide in de buis gebracht, waarbij het volume tot 59 CC bij 610^{mm} en 12° C verminderde. Dit, gecorrigeerd, bij in achtneming der spanning van CS_2 , waarmêe 't gas nog altijd verzadigd was, geeft als volume bij 0° en 760^{mm} nog slechts 30.49 C.C.

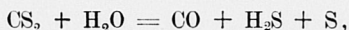
Van de 8 gram CS_2 waren 5C.C. dus het soortelijk gewicht bij 12° in aanmerking genomen, minstens 6,4 gram in den eudiometer gecondenseerd gevonden. De rest 1,6 gram was hoofdzakelijk gebleven in de lange gasleidingsbuis, die een kolommetje gecondenseerd CS_2 bevatte, dat echter niet gemeten werd.

Verwaarloozen we dit en rekenen we voor den, in de buis achtergebleven damp 0,3 gram, dan zou ontleed zijn in CS en S 1,3 gram. Er moesten 383 C.C. (1) van dit gas verkregen zijn.

In plaats daarvan waren na correctie voor druk, temperatuur en CS_2 spanning, slechts 30,49 C.C., opgevangen, eene hoeveelheid, derhalve lang niet in overeenstemming met de

(1) 382 ruim.

berekende en bovendien nog bestaande uit CO en N, waarschijnlijk afkomstig van sporen achtergebleven lucht en vochtigheid of ingevoerd bij 't opzuigen der CS₂. Maar, zelfs aangenomen dat 't opgevangen gas CS ware, dan zou 't gewicht slechts 0,06 gram bedragen en ontstaan zijn uit 0,09 gram (1) eene hoeveelheid niet meer dan 1,4% (2) van de aangewende CS₂. De ontleding zou ook dan nog eene zeer onvolledige zijn. Beschouwt men 't verkregen gas als CO, waaruit het, zooals reeds gezegd, voornamelijk bestaat, dan is volgens de formule:



eene hoeveelheid van 0,027 (3) gram water voldoende om 't ontstaan te verklaren en deze quantiteit kan gemakkelijk aan 't drogingsproces ontsnapt zijn. Nergens had zich, zooals een nauwkeurig onderzoek van de buis en den puimsteen aantoonde, zwavel afgezet, behalve op een of twee plaatsen onweegbare sporen. De geheele operatie was dus niets meer dan eene eenvoudige distillatie zonder ontleding. Is de puimsteen niet vooraf gedroogd dan verschijnen H₂S en CO, terwijl zwavel afgezet wordt.

Na het mislukken van de door BAUDRIMONT als de beste opgegeven methode, was het ter nauwernood noodig, de anderen te beproeven en PLAYFAIR wijdde dan ook alleen zijne aandacht aan die, welke de beste kans van slagen aanbod, namelijk door den damp van CS₂ over roodgloeiende kool te doen gaan.

Dierlijke kool, als de beste volgens BAUDRIMONT, werd genomen, en in 't eerst groote hoeveelheden gas verkregen. De ontwikkeling hield echter op, lang voor alle kool verdwenen was en er distilleerde verder onveranderd CS₂ over. Het opgevangen gas werd gewasschen met loodacetaat en cuprochlor-

(1) beter 0,104 gram.

(2) „ 1,3%.

(3) „ 0,0245 gram.

ride-oplossing en verminderde daarbij aanhoudend in volume tot slechts weinig overbleef. De analyse leverde voor 20,295 C.C.

CO	11.79
CS ₂	4.66
N	2.83.

Deze uitkomst is slechts benaderend, daar bij de verbranding van 't gas eenig zwavelzuur was gevormd.

Herhaling van de proef met houtskool gaf dezelfde resultaten, wat bewijst, zegt PLAYFAIR, dat het eerst verkregen gas zijn ontstaan aan organische stoffen en vochtigheid, die op het CS₂ werkten, te danken had, terwijl dit laatste onveranderd distilleerde, zoo spoedig deze verwijderd waren. Andere proeven, door hem genomen in de hoop CS te verkrijgen, gaven eveneens negatieve resultaten en worden daarom door hem niet verder beschreven.

Wat betreft de door BAUDRIMONT voor het koolmonosulfide opgegeven eigenschappen, deze worden door PLAYFAIR op de volgende wijze besproken. De ontleding van het gas door kalkwater in CaS en een gelijk volume CO kan onmogelijk quantitatief bepaald zijn, tenzij rekening werd gehouden met de oplosbaarheid van CS in water, namelijk een aan het water gelijk volume. Zijne resultaten kunnen misschien verklaard worden door aan te nemen dat hij een mengsel van koolmonoxide, dampen van kooldisulfide en een weinig zwavelwaterstof voorhad. BAUDRIMONT's eudiometrische analyses, waarbij het gas bij verbranding gelijke volumina CO₂ en SO₂ zou opleveren, zouden dezelfde uitkomsten hebben gegeven, wanneer het gas uit gelijke volumina CO en CS₂dampen had bestaan. De spanning van zwavelkoolstof bij de gewone temperatuur en de verminderde drukking in den eudiometer is meer dan voldoende om 't volume van 't gas in de buis te verdubbelen, terwijl nog opgemerkt kan worden, dat door BAUDRIMONT geene enkele methode wordt opgegeven om het gas van CS₂ dampen te bevrijden. PLAYFAIR komt door

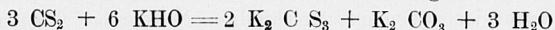
zijne onderzoekingen tot de conclusie, dat er geen voldoende blijk van 't bestaan van CS gegeven is, daar alle methoden voor zijne bereiding aangegeven, niet slaagden, een besluit, dat door de meeste leerboeken werd aangenomen.

Toch is er nog veel in BAUDRIMONT's onderzoekingen, wat door PLAYFAIR's arbeid niet is opgehelderd, en 't valt niet te ontkennen, dat de proefnemingen van den laatste niet altijd boven alle bedenking verheven zijn. Zoo is het onbegrijpelijk, hoe PLAYFAIR het door hem bij de eerste methode verkregen gas, met kaliumhydroxide kon zuiveren van CO_2 en H_2S , ondanks de door BAUDRIMONT opgegeven ontleding van het koolmonosulfide door bijtende alkalien in zwavelmetalen en koolmonoxide. Dat er toen (aangenomen dat BAUDRIMONT's opgave juist is, en het tegendeel heeft PLAYFAIR niet bewezen) niets anders dan CO kon overblijven, is duidelijk en hij behoefde de aanwezigheid van water in de buis niet te hulp te roepen om 't ontstaan van dit gas te verklaren.

Van kracht blijft echter ook hier de opmerking dat de ontleding van CS_2 in CS en S altijd slechts in betrekkelijk geringe mate was opgetreden, daar het gevormde CO een gelijk volume moest innemen, als het oorspronkelijk aanwezige CS, waaruit het ontstaan is.

Als bewijs tegen BAUDRIMONT kan echter de geringe hoeveelheid opgevangen gas moeielijk aangevoerd worden, daar de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat door hem meer is verkregen. Juist de onbekendheid met de détails zijner proefnemingen laat ruimte aan het vermoeden, dat door kleine wijzigingen in den gebruikten toestel, waardoor b. v. de zwavelkoolstofdampen langzamer over den gloeienden puimsteen gevoerd werden, de ontleding eene meer volledige is geweest. Maar ook in de berekening van het gasvolume neemt PLAYFAIR gegevens aan, die moeielijk waar kunnen zijn. De bekende ontleding toch, die CS_2 met bijtende alkalien ondergaat in sulfocarbo-

naten en carbonaten van de alkalimetalen volgens de formule:



doet niet verwachten, dat het met HKO gewasschen en gezuiverde gas nog met CS_2 dampen, waarvan de spanning bij 12°C . op 200 mm. berekend is, verzadigd zou zijn. Integendeel is het meer waarschijnlijk, dat het kooldisulfide verwijderd was, indien althans de behandeling met HKO lang genoeg was voortgezet. Het gecorrigeerd volume wordt dan niet 30,49 C.C. maar 45,36 C.C. dat is 0,089 gram, overeenkomende met 0,154 gram CS_2 of 1,81% van de gebruikte hoeveelheid. De quantiteit zwavel, die zich zou hebben afgezet, wanneer inderdaad 0,154 gram CS_2 ontleed was in CS en S, bedraagt slechte 0,065 gram, eene hoeveelheid te gering, om in de buis nauwkeurig gewogen te worden. Wel is door deze proef van PLAYFAIR, we herhalen het, bewezen dat slechts weinig CS_2 de ontleding in CS en S had ondergaan, maar geenszins, en hierop komt het vooral aan, dat de door BAUDRIMONT opgegeven reactie *in 't geheel niet* plaats grijpt.

Bij de beproeving van de tweede methode ter verkrijging van CS, vervalt PLAYFAIR niet weer in de fout, om het verkregen gas met HKO te zuiveren, maar volgt meer nauwkeurig het door BAUDRIMONT gegeven voorschrift, namelijk snelle doorvoering door oplossingen van cuprochloride in zoutzuur en van loodacetaat. Daardoor is het ontleden van 'teenmaal gevormde CS niet mogelijk, biedt althans daarvoor niet méér kans aan (want ook water werkt, volgens BAUDRIMONT ontledend) dan bij den laatste zelf en deze proef zou dus bewijskracht kunnen bezitten. Bij de behandeling met de beide oplossingen verminderde het volume aanhoudend en ten slotte bleef slechts weinig gas over, dat volgens analyse hoofdzakelijk nog uit CO en CS_2 bestond, een resultaat, dat vrij onverklaarbaar is.

Hoe toch kan, na behandeling met cuprochloride, waarin CO zoo gemakkelijk wordt opgelost, dit gas overblijven?

Evenzoo is de aanwezigheid van CS_2 damp, na doorvoering door twee vloeistoffen onwaarschijnlijk. Nadere berichten over de methode van 't gas-onderzoek ontbreken ongelukkig geheel, zoodat daarover geen oordeel te vellen is. Het optreden van zwavelzuur bij de verbranding van 't gas wijst op sporen aanwezig water. Daar houtskool hetzelfde resultaat opleverde, ook wat aangaat het ophouden der gasontwikkeling, komt PLAYFAIR tot het besluit dat organische stoffen en water de oorzaken zijn van de ontleding van de zwavelkoolstof en deze ophield, zoodra gene verwijderd waren, een besluit dat niet van gewaagdheid is vrij te pleiten.

Het opgenoemde is genoeg, om ook aan deze proef de noodige bewijskracht te ontzeggen. Ook tegen de verklaring, die PLAYFAIR tracht te geven van de resultaten van BAUDRIMONT's onderzoekingen naar de samenstelling van 't door hem verkregen gas kunnen verschillende bedenkingen in 't midden gebracht worden. Onwaarschijnlijk toch is het, dat dit slechts een mengsel van CO met dampen van CS_2 en een weinig H_2S geweest is, ofschoon de door BAUDRIMONT opgegeven dichtheid, die iets grooter dan die van kooldioxide zou zijn, voor deze veronderstelling pleit. (1)

Niet alleen strijdt daartegen de zuivering met cuprochloride, die de aanwezigheid van groote hoeveelheden koolmonoxide wel niet onmogelijk, maar toch onwaarschijnlijk maakt, maar vooral de verhouding tot kalkwater, daar in geval CS_2 aanwezig geweest was, calciumcarbonaat gevormd moest zijn nevens calcium-sulfocarbonaat. BAUDRIMONT ontkent dit ten stelligste en de aanwezigheid van deze verbinding kan te gemakkelijk geconstateerd worden, om zonder bepaald bewijs, en dit is door PLAYFAIR niet geleverd, ernstigen twijfel omtrent die bewering te koesteren.

(1) Een mengsel van gelijke deelen CS_2 en CO zou de dichtheid bezitten van 26. ($\text{H} = 1$.)

Dat het gasmengsel van CO en CS₂ juist gelijke volumina van beiden zou bevatten, 't geen voor de verklaring van BAUDRIMONT's analyses noodig is, pleit evenmin voor deze veronderstelling van PLAYFAIR en hoewel werkelijk door den eerste geene methoden zijn opgegeven, waardoor het gas van CS₂ gezuiverd wordt, is toch de aanwezigheid eener zoo groote hoeveelheid dezer stof, na doorvoering door twee vloeistoffen en droging weinig aannemelijk.

Nog verdient opmerking, dat bij de verbranding van 't gas, eene verschillende vermindering in volume zou optreden, al naarmate BAUDRIMONT's opgave of PLAYFAIR's veronderstelling de juiste is. In 't eerste geval zou eene contractie van 3 tot 2, in 't tweede van 11 tot 8 plaats grijpen, een verschil wel niet groot, maar toch groot genoeg om te verwachten dat het door BAUDRIMONT, als in strijd met de door hem vermoede samenstelling van 't gas, opgemerkt zou zijn. Eindelijk is de oplosbaarheid in water te groot om door een mengsel van CO en CS₂, die beide zeer weinig oplosbaar zijn, verklaard te kunnen worden. Uit een en ander blijkt voldoende, dat PLAYFAIR de vraag, of koolmonosulfide al of niet bij die bewerkingen ontstaat, verre van opgelost heeft, en wanneer, zooals reeds gezegd is, de meeste leerboeken de voorkeur gegeven hebben aan zijne onderzoekingen boven die van BAUDRIMONT, dan moet dit zeker evenveel toegeschreven worden aan de onwaarschijnlijkheden in diens opgaven en uitkomsten zelve, en aan het feit, dat hij nooit zijne resultaten verdedigd heeft, als aan de meerdere nauwkeurigheid van PLAYFAIR's arbeid. Veel beter is het bewijs, dat BAUDRIMONT gedwaald heeft en een mengsel van CO en CS₂ voor koolmonosulfide heeft aangezien, door BERTHELOT geleverd, die in eene mededeeling aan de Société philomathique te Parijs, voorkomende in »*Institut*'' (1) op overtuigende wijze aantoonde, dat op geene der door BAUDRI-

(1) Tome XXVII pag. 354—355.

MONT opgegeven wijzen CS verkregen wordt. De bijzonderheden zijner proefnemingen zijn nauwkeurig opgegeven en de uitkomsten zijner analyses van dien aard, dat geen twijfel aan de juistheid daarvan mogelijk is en waar de eigenschappen door BAUDRIMONT genoemd, niet met een mengsel van kooldisulfide en koolmonoxide schijnen overeen te komen, zijn we genoodzaakt dit aan onnauwkeurigheid in zijne proefnemingen toe te schrijven.

PLAYFAIR schijnt van dezen arbeid van BERTHELOT, die vóór den zijne in 't licht was verschenen, geen kennis te hebben gehad, althans nergens wordt in zijn artikel daarover gesproken. Ook in scheikundige handboeken wordt zelden van BERTHELOT'S onderzoekingen melding gemaakt en alleen die van PLAYFAIR genoemd, ofschoon de laatste in nauwkeurigheid bij die van den eerste achterstaan.

De voornaamste zijner resultaten laten we hier volgen:

Evenals PLAYFAIR heeft ook BERTHELOT vooral zijne aandacht gewijd aan de eerste der door BAUDRIMONT opgegeven bereidingswijzen: de ontleding van CS_2 bij roodgloeihitte door puimsteen en platinaspons. Te dien einde werden langzaam zwavelkoolstof-dampen door eene met puimsteen gevulde en tot roodgloeihitte gebrachte porseleinen buis geleid. De tijdens die bewerking uittredende gassen, eerst lucht, later ook andere produkten, werden in gedeelten boven kwik opgevangen, terwijl tevens onontleed CS_2 verdicht werd. Van de laatst opgevangen gassen werd een deel in eene verdeelde buis gebracht, gemeten en in aanraking gelaten met een stukje kaliumhydroxide en een druppel water. Het volume verminderde niet. (1)

(1) Dit bewijst, zegt BERTHELOT, dat het geanalyseerde gas kooldioxide, noch zwaveldioxide, bevatte. Vreemd is het echter, dat het gas, in 't geheel geene vermindering ondergaat bij de behandeling met vochtig kaliumhydroxide, daar het bekend is, dat ook kooldisulfide door bijtende alkaliën ontleed wordt. De tegenwerping, die men ook hier even als bij PLAYFAIR zou kunnen maken dat BERTHELOT, in strijd met BAUDRIMONT'S opgave het verkregen gas met kaliumhydroxide behandelde en daardoor eene ontleding van mogelijk aanwezig koolmonosulfide in CO en K_2S kon veroorzaken, waardoor zijne verdere proeven hunne waarde verliezen, vervalt, daar hij later aantoonde, dat het gas door kaliumhy-

Vervolgens werden eenige droppels alkohol in de buis gebracht, waarna de dampen van CS_2 onmiddelijk en volkomen geabsorbeerd werden. Het overgebleven gas werd met een weinig water gewasschen om de alkoholdampen te verwijderen en opnieuw gemeten. De vermindering in volume is het gevolg van de aanwezige dampen van kooldisulfide. Eindelijk werd het overgebleven gas in den eudiometer verbrand. Het gaf zijn eigen volume kooldioxide, terwijl de helft van zijn volume zuurstof verbruikt werd, 't geen beantwoordt aan koolmonoxide.

De analyse gaf de volgende getallen:

108 vol. van het oorspronkelijk gas, behandeld met kaliumhydroxide die met alkohol bevochtigd was, verminderde tot:

63,5 » . Van dit, zoo van CS_2 dampen bevrijde gas werden
21 » in den eudiometer vermengd met
55 » zuurstof, en eene elektrische vonk doorgelaten.

Er bleven;

65 » , waarvan door een vochtig stukje kaliumhydroxide
21 » werden opgeslorpt en derhalve kooldioxide bleken te zijn.

De overige:

44 » waren zuiver zuurstof en werden geheel opgenomen door eene oplossing van pyrogalluszuur.

N. was niet aanwezig.

Deze uitkomsten stemmen volkomen overeen met koolmonoxide, want een volume van dit gas =
21 » geeft eene gelijke hoeveelheid kooldioxide en na behandeling met kaliumhydroxide eene totale vermindering van:

31,5 » .

dioxide niet veranderd wordt, iets wat PLAYFAIR heeft nagelaten. Eene geheel andere uitkomst verkreeg BERTHELOT, als hij de eerst opgevangen gashoeveelheden, die aan de werking van de zuurstof der in de toestellen aanwezige lucht waren blootgesteld, geweest, op dezelfde wijze behandelde.

Hare bewijskracht is des te grooter, daar het koolmonoxide, met de waterstof onder de brandbare gassen het minste zuurstof noodig heeft en de kleinste vermindering in volume geeft.

De verbinding CS zou 2 vol. zuurstof vereischen en eene totale vermindering van 3 vol. geven.

Volgens de bovenvermelde resultaten bestond het geanalyseerd gas in 100 deelen uit

41 vol. dampen van CS₂
en 59 » koolmonoxide.

Bij deze analyse is aangenomen, dat al het door met alcohol bevochtigde kaliumhydroxide opgenomen gas, kooldisulfide-damp was. (1)

Toch werd het noodig geoordeeld deze meening door direkte bewijzen te bevestigen. Deze bewijzen steunen:

- 1^e. Op de verzadiging van de geanalyseerde gassen met kooldisulfide damp, onder dezelfde voorwaarden, als bij de proefneming.
- 2^e. Op de eudiometrische analyse van het oorspronkelijk gas, voordat het eenige behandeling heeft ondergaan.
- 3^e. Op de werking van cuprochloride op het oorspronkelijk gas.

I. Een volume van het oorspronkelijk gas werd afgezonderd en gemeten, behandeld met kaliumhydroxide en alcohol, gewasschen en opnieuw gemeten. Na toevoeging van een druppel kooldisulfide vermeerderd het volume terstond en werd langzamerhand gelijk aan het oorspronkelijke.

Meer nauwkeurig:

Een volume van 't gas = 74
verminderde na behandeling met kaliumhydroxide en
alcohol tot 44.

(1) Deze meening berust op de bekende eigenschappen van dezen damp en de onvermijdelijke aanwezigheid daarvan in het geanalyseerde gas, daar dit met overvloedig CS₂ in aanraking en derhalve daarmee verzadigd is.

De toevoeging van kooldisulfide bracht het terug tot 73,5, 't geen duidelijk bewijst, dat het oorspronkelijk gas een volume kooldisulfide-damp kon bevatten, gelijk aan dat, hetwelk door kaliumhydroxyden en alcohol bij de proef was opgenomen.

Het opgevangen gas moet noodzakelijk verzadigd zijn en dus is de door HKO en alcohol opgenomen hoeveelheid niets anders dan damp van kooldisulfide.

II. Tot hetzelfde resultaat komt men door eene andere methode, gebaseerd op vergelijkende eudiometrische analyses van het oorspronkelijke en het met alcohol en HKO behandelde gas.

Trekt men toch de resultaten van de tweede analyse af van die der eerste, dan leert men onmiddellijk de hoeveelheid zuurstof kennen, noodig voor de verbranding van het door het kaliumhydroxide opgenomen gedeelte. B. v.:

67 vol. van het oorspronkelijk gas vereischten vóór de verbranding

101 » zuurstof. De geanalyseerde

67 » bestaan uit een in HKO en alcohol oplosbaar deel, en wel

27,5 »; voor de rest:

39,5 » uit zuiver koolmonoxide.

Dit laatste vereenigt zich met:

19,5 » (1) zuurstof en dus zijn voor 't door HKO en alcohol opgenomen gedeelte verbruikt $101 - 19,5 =$

18,5 » (2) zuurstof, eene hoeveelheid ten naaste bij driemaal zoo groot als de verbrande

27,5 » en overeenkomstig met 't geen voor een gelijk volume CS_2 vereischt wordt.

Het resultaat dezer laatste analyse kan, in plaats van de samenstelling van het door HKO en alcohol geabsorbeerde

(1) Juister 19.75 vol.

(2) „ 81.75 „

deel te doen kennen, ook gebruikt worden om te bewijzen, dat deze stoffen niet werken op het gas, dat niet geabsorbeerd wordt. Immers als men de tegenwoordigheid van CS_2 damp als noodzakelijk aanneemt, en de hoeveelheid daarvan volgens de aangegeven handelwijze bepaalt, kan men als bekend beschouwen de hoeveelheid zuurstof voor de verbranding daarvan benodigd en door aftrekking van het werkelijk gebruikte volume, dat leeren kennen, 't welk voor de verbranding van het onbekende daarmee gemengde gas vereischt wordt.

B. v. voor de bovengegeven analyse:

De in het behandelde gas aanwezige	27,5 vol.
CS_2 damp verbinden zich met	82,5 »
zuurstof. Het onbekende gas, waarvan 't volume .	39,5 »
bedraagt, vereischt derhalve	18,5 »
d. i. nagenoeg de helft van zijn volume.	

Dit resultaat sluit de aanwezigheid van koolmonosulfide, dat het dubbele van zijn eigen volume en dus het viervoud van de door de analyse aangegeven hoeveelheid zou vereischen, volkomen uit, te meer, daar hier het oorspronkelijk gas zonder eenige voorafgaande behandeling, waardoor de aard kon veranderd worden, voor de analyse gebruikt was.

III. Een derde bewijs kan geleverd worden door de werking van het cuprochloride. Volgens BAUDRIMONT oefent deze stof geen invloed uit op het koolmonosulfide, terwijl zoo de bovenopgenoemde samenstelling de ware is, al het aanwezige koolmonoxide geabsorbeerd moet worden en bijgevolg ook de damp van CS_2 , waarmee het verzadigd was, moet verdwijnen. Dit wordt door de proef bevestigd en het oorspronkelijk gas verdwijnt geheel bij behandeling met eene zure oplossing van cuprochloride. Dit resultaat zou niet kunnen verkregen zijn, als het gas vermengd geweest was met stikstof en waterstof.

BERTHELOT maakt hier nog de opmerking, dat eene snelle doorvoering van een gasmengsel door eene oplossing van

cuprochloride niet voldoende is om het van CO te zuiveren, maar dat men, om eene volkomen verwijdering van dit gas te verkrijgen, het daarmede eenigen tijd moet schudden en wel te langer, naarmate het in verhouding met meer vreemde gassen vermengd is.

Ook de vorming van het kooloxide wordt besproken en als oorzaak daarvan opgegeven de werking van den kooldisulfide-damp op de bestanddeelen van den puimsteen en de gebruikte porseleinen buis, d. i. op alkalien, alkalische aarden, aluminiumoxide en kiezelzuur.

Om dit te bewijzen werden bij de proeven de volgende voorzorgen genomen:

- A. De inhoud der te gebruiken toestellen werd, om den ontledenden invloed der lucht zooveel mogelijk te vermijden, teruggebracht tot 55 CC., waarvan nog 5 CC. door het kooldisulfide werden ingenomen.
- B. Om de tegenwoordigheid van vochtigheid te voorkomen werd door de gloeiende porseleinen buis een stroom droge lucht geleid.
- C. Werden alle ontwijkende gassen opgevangen. Het volume bedroeg 280 CC., dus ongeveer 5 maal zooveel als de inhoud van de buis. Eene geringe afscheiding van zwavel werd opgemerkt.
- D. Op het einde van de proefneming en na bekoeling werd de bruin geworden puimsteen uit de buis genomen en in water gebracht. Eene levendige opbruising van H_2S werd opgemerkt, die na toevoeging van chloorwaterstofzuur door eene nieuwe ontwikkeling werd gevolgd. De vloeistof zelve was melkachtig geworden, evenals bij de ontleding van polysulfureten.

Deze feiten bewijzen, dat uit de bestanddeelen van den puimsteen sulfiden zijn ontstaan en wel gedeeltelijk zoodanige, die door water alleen worden ontleed, als aluminiumsulfide en

siliciumsulfide, gedeeltelijk zulke, die door zuren worden aangetast, als de sulfiden der alkaliën en alkalische aarden, terwijl bovendien eene geringe hoeveelheid polysulfureet aanwezig schijnt geweest te zijn.

De vorming dezer sulfiden en de afscheiding van zwavel is in overeenkomst met de bekende door FREMY ontdekte vorming van aluminium- en siliciumsulfide door inwerking van zwavelkoolstof op aluminiumoxide en siliciumdioxide.

Nog werd door BERTHELOT de inwerking van dampen van kooldisulfide op platinaspons beproefd en daarvoor dezelfde toestel gebruikt. Het opgevangen gas bedroeg slechts 100 C.C., 't geen verklaard wordt door de afwezigheid van den puimsteen, die veel gemakkelijker door CS_2 ontleed wordt als de porseleinen buis. Ternaauwernood is dit volume grooter dan dat van de in den toestel bevatte lucht (55 C.C.), vermeerderd met de dampen van CS_2 , waarmêe zij verzadigd was. Het was een mengsel van stikstof en zuurstof met eene geringe hoeveelheid kooldioxide en koolmonoxide, 't laatste afkomstig van de inwerking van de CS_2 damp op het porselein. De analyse van dit gas werd op dezelfde wijze verricht als bij de eerste proefneming en leverde dezelfde resultaten.

't Valt niet te ontkennen, dat na deze uitvoerige mededeeling van BERTHELOT geen gegronde twijfel meer kan optreden, of BAUDRIMONT heeft gedwaald en al is door deze onderzoekingen geenszins het nietbestaan eener verbinding van de samenstelling CS bewezen, toch is het zoo goed als zeker, dat zij niet ontstaat bij eene der door BAUDRIMONT opgegeven processen.

Na de opgenoemde, zijn dan ook geene verdere proefnemingen daarover in 't werk gesteld of ten minste openbaar gemaakt en de scheikundigen, die zich na hen hebben beziggehouden met de oplossing der vraag of er lagere zwavelverbindingen van de koolstof bestaan, zochten dit doel te bereiken langs andere wegen, die kans van slagen aanboden n. m. de inwer-

king van metalen, vooral natriumamalgame op kooldisulfide.

Reeds in 1862 werden door GUIGNET eenige proeven in 't werk gesteld met natriumamalgame en de uitkomsten meege- deeld in de »Bulletin de la Société chimique (1).

Er werd als produkt der inwerking op kooldisulfide eene in water met bloedroode kleur oplosbare stof verkregen, waaruit door toevoeging van een zuur gele vlokken werden afgeschei- den, die in kooldisulfide weer met bloedroode kleur oplosten.

Zij was oplosbaar in alcohol en onderscheidde zich daardoor van de verbinding van zwavelkoolstof met zwavelnatrium. (Na_2CS_3).

Hare verdere eigenschappen en samenstelling worden niet opgegeven.

Eenigen tijd te voren waren ook door Dr. HERMANN, op verzoek van prof. C. LÖWIG, die de werking van natriumamalgame op zwavelkoolstof en joodaethyl bestudeerde, onderzoe- kingen in 't werk gesteld, over de verhouding van dit reagens tot kooldisulfide alleen.

Een verkort overzicht van zijne resultaten komt voor in het »Journal für praktische chemie'' (2). Het volgende, hier en daar woordelijk overgenomen, moge hier eene plaats vinden.

Schudt men het halfvloeibaar amalgame met overvloedig kooldisulfide, zoo begint zeer spoedig onder sterke volumsver- meerdering van 't amalgame en belangrijke warmte-ontwikke- ling eene levendige inwerking, die niet met de vorming van een permanent gas gepaard gaat. Men moet de flesch, waarin zich het mengsel bevindt, sterk afkoelen, en bovendien is het wenschelijk er een Liebigschen koeltoestel aan te verbinden, om de zwavelkoolstof-dampen te verdichten. Naar mate de inwerking voortgaat, vermindert het amalgame in volume en op den bodem verzamelt zich kwikzilver. Na bekoeling schudt men alles met alcohol, giet de bijna zwarte ondoorzichtige

(1) Jaargang 1862 bldz. 109.

(2) Bd. 79 1860 S. 453—55.

oplossing van het kwikzilver af en laat die rustig in een volkomen gesloten vat staan. Gedurende dezen tijd wordt eene belangrijke hoeveelheid van een zwart poeder afgescheiden, dat uit mercuriosulfide blijkt te bestaan. (Eene analyse van dit poeder gaf 92,55% Hg en 7,45% S. De berekening eischt 92,6% Hg en 7,40% S.).

In de nu geheel heldere oplossing bevindt zich, zelfs na filtratie nog kwikzilver, dat zich eerst na dagen lang staan afscheidt en de wanden van 't vat met een metaalspiegel overdekt. Het gelukte niet, uit te maken, in welke verbinding dit kwikzilver aanwezig was,

Distilleert men den alkohol en het nog onontlede kooldisulfide uit een waterbad af, dan blijft eene amorphe, in water en alkohol met donkerbruine kleur oplosbare massa terug.

De waterige oplossing geeft met salpeterzuur zilver een lichtbruin, met koperzouten een bruin, met loodzouten een bijna zwart neerslag, dat tot eene gemakkelijk fijn te wrijven amorphe massa indroogt. Deze is in water onoplosbaar, lost echter gemakkelijk in zuivere kaliloog, even als in eene oplossing van zwavelnatrium, met donkerbruine kleur op. Brengt men echter de waterige oplossing onder bestendig omroeren in zeer verdund zoutzuur, dan vormt zich zonder ontwikkeling van zwavelwaterstof een geleiachtig zwart neerslag, dat eveneens tot eene broze massa indroogt.

Om het natriumgehalte der verbinding te bepalen, werd in een getareerd platina schaalteje een deel der alcoholische oplossing op een waterbad bij 100° snel ingedampt en de teruggebleven stof langen tijd op dezelfde temperatuur gehouden. Na bekoeling in 't luchtledige boven zwavelzuur werd 't gewicht bepaald, en bij de verbinding zoolang rookend salpeterzuur gevoegd, tot volkomen oxidatie was ingetreden. Het geheel werd opnieuw ingedampt, het teruggeblevene langen tijd, ten slotte onder toevoeging van een weinig koolzuur ammonium,

gegloeid en uit de verkregen hoeveelheid zwavelzuur natrium, het natrium berekend. Voor de bepaling van de zwavel werd op gelijke wijze gehandeld; de oxidatie geschiedt volkomen en zonder afscheiding van zwavel, zoowel door salpeterzuur als door koningswater en zoutzuur met chloorzuur kalium. Het gevormde zwavelzuur werd òf als zwavelzuur barium bepaald, òf ook gevonden, door bij de met overvloedig salpeterzuur verkregene oplossing eene nauwkeurig gewogene hoeveelheid zuiver loodoxide te voegen, in te dampen en te gloeien.

Als gemiddelde van twee bepalingen werd verkregen:

18,185% Na en 38,42% S.

Neemt men het verlies als koolstof, dan voert deze uitkomst ten naastebij tot de formule $\text{Na}_2 \text{C}_8 \text{S}_3$.

Deze formule toch eischt: 19,46% Na

40,27% C

40,27% S

100,00

terwijl gevonden zijn: 18,185% Na

43,395% C

38,42% S

100,00.

Ook het met salpeterzuur zilver verkregen neerslag werd met salpeterzuur volkomen geoxideerd en het zilver als chloorzilver, de zwavel als zwavelzuur barium bepaald. Verkregen werd als gemiddelde van drie bepalingen 54,48% Ag. en 21,73% S. Vergelijkt men deze waarden met de door berekening uit de formule $\text{Ag}_2 \text{C}_8 \text{S}_3$ verkregene, dan vindt men:

Berekend	Gevonden
52,94% Ag.	54,48% Ag.
23,53% S.	21,73% S.
23,53% C.	23,79% C.

Vrij sterk afwijkende waarden werden verkregen bij de ana-

lyse der natriumverbinding eener andere bereiding, n. l. als gemiddelde van twee bepalingen:

18,20% Na

41,00% S en derhalve

40,80% C, getallen, die meer met de uit de formule berekende overeenstemmen.

De hieruit bereide zilververbinding gaf 52,68% Ag. en de loodverbinding 51,22% Pb, terwijl de bovenstaande formule 52,94% Ag. en 52,00% Pb eischt.

Laat men de alcoholische oplossing der natriumverbinding eenige weken in een goed gesloten en met de vloeistof geheel gevulden cilinder rustig staan, zoo zet zich op den bodem en aan de wanden eene belangrijke hoeveelheid eener zwarte massa af. De nog in de oplossing aanwezige natriumverbinding bevat minder Na als de oorspronkelijke. De analyse gaf 14,465% Na.

De met deze stof verkregene zilververbinding 44,365% Ag, eindelijk de corresponderende koperverbinding 19,44% Cu, en 47,33% S.

Deze hoeveelheden komen tamelijk nauwkeurig overeen met de formule $M_2 C_{10} S_5$, waarin M. de met een atoom H aequivalente hoeveelheid metaal aanduidt, zooals uit het volgende blijkt:

	Berekend:	Gevonden:
Natriumverbinding	14,22% Na	14,465%
Zilver »	43,53% Ag	44,365
Koper »	18,00% Cu	19,44
Zwavel »	46,51% S	47,33%

Ontleedt men de waterige oplossing der natriumverbinding $Na_2 C_{10} S_5$ door azijnzuur- of salpeterzuur lood, dan verkrijgt men een donkerbruin neerslag, dat, zonder ontleding te ondergaan niet kon uitgewasschen worden. Ook was de bovenstaande vloeistof na volkomen praecipitatie niet kleurloos, maar heldergeel. Bij uitwasschen van het neerslag met zuiver water verkreeg hij een filtraat, dat lood bevatte ook al werd het

uitwasschen dagen lang voortgezet. Het werd zoo lang voortgezet, tot in het filtraat zwavelwaterstof slechts een zwakke kleuring teweeg bracht. Het neerslag gedroogd bij 100° C en geanalyseerd, gaf de volgende resultaten: 54,35% Pb. (1) en 17,95% S; 't geen eenige overeenkomst aanbiedt met de formule $\text{Pb S}_2 \text{ C}_{12}$, die vereischt: 53,06% Pb

Gevonden	54,35 Pb
16,33% S	17,95 S
30,61% C	27,70 C
100,00	100,00

De zwarte massa, die zich uit de alcoholische oplossing der natriumverbinding bij lang staan had afgezet, loste in water met donkerindigoblauwe kleur op. De analyse gaf

Natrium . . . 21,09%
 Zwavel . . . 30,92% en het verschil als C berekend
 Koolstof . . . 47,99%, 't welk vrij wel met de formule $\text{Na}_2 \text{ S}_2 \text{ C}_8$ overeenstemt, daar die volgende hoeveelheden vereischt.

Na 22,47
 S 31,07
 C. 48,00

Nog werden geanalyseerd, de in 't luchtledige boven zwavelzuur gedroogde neerslagen, verkregen door ontleding der oorspronkelijke natriumverbindingen met verdund chloorwaterstofzuur, en wel met den folgenden uitslag:

De natriumverbinding $\text{Na}_2 \text{ C}_8 \text{ S}_3$ gaf een neerslag met een zwavelgehalte van 48,60% terwijl de formule $\text{H}_2 \text{ C}_8 \text{ S}_3$ 49,48% verlangt, de natriumverbinding $\text{Na}_2 \text{ C}_{10} \text{ S}_5$, een met 56,29% S. terwijl 56,74% met de formule $\text{H}_2 \text{ C}_{10} \text{ S}_5$ overeenstemt.

De samenstelling der natriumverbindingen zou derhalve de volgende zijn

- A. $\text{Na}_2 \text{ C}_8 \text{ S}_3 = \text{Na}_2 \text{ S}, \text{ C}_8 \text{ S}_2$.
 B. $\text{Na}_2 \text{ C}_{10} \text{ S}_5 = \text{Na}_2 \text{ S}, \text{ C}_{10} \text{ S}_4$.
 C. $\text{Na}_2 \text{ C}_8 \text{ S}_2 = \text{Na}_2 \text{ S}, \text{ C}_8 \text{ S}$.

(1) De gevonden waarden, waarvan dit 't gemiddelde is verschillen 1,34%.

Reeds de samengesteldheid dezer formules doet vermoeden dat HERMANN hier met mengsels van stoffen te doen heeft gehad en aan de door hem verkregen uitkomsten kan moeielijk eenige waarde gehecht worden.

Nergens blijkt, dat hij getracht heeft, zich te overtuigen van de zuiverheid der geanalyseerde verbindingen en de boven vermelde resultaten verdienen bovendien nog daarom weinig vertrouwen, omdat het gehalte aan koolstof nooit rechtstreeks bepaald werd, maar steeds uit het verlies berekend. Ook stemmen de analyses slechts benaderend overeen met de uit de veronderstelde samenstelling berekende en onderling zelfs bieden ze meer verschil aan, dan aan de gebezigde methode van bepaling is toe te schrijven.

't Schijnt dus dat de geanalyseerde verbindingen niet altijd dezelfde samenstelling bezaten. Boven werd steeds het gemiddelde van alle opgegeven analyses vermeld.

HERMANN zelf erkent aan 't slot van zijne mededeeling de geringe waarde zijner resultaten, maar meent toch uit zijne onderzoekingen eenige besluiten te mogen trekken, die hij aldus uitdrukt:

»Immerhin aber geht, aus den mitgetheilten Untersuchungen unzweifelhaft hervor:

- I. »dass bei Einwirkung des Natriumamalgams auf den Schwefelkohlenstoff, Supercarburete des Schwefels gebildet werden, welche zu der Gruppe der Schwefelsäuren gehören.
- II. dass an der Bildung derselben nicht allein das Natrium, sondern auch das Quecksilber einen wesentlichen Theil nimmt, d. h., das die Entschwefelung des Schwefelkohlenstoffs hauptsächlich durch die Mitwirkung des Quecksilbers von statten geht.»

»Soll die Verbindung $\text{Na}_2 \text{S} \cdot \text{C}_8 \text{S}_2$ entstehen, so müssen 4 Atome Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff) = $\text{C}_8 \text{S}_{16}$,

14 Atome Schwefel entzogen werden. Würde das Na allein den Schwefel aufnehmen, so müssten 14 Atome Na_2S entstehen; auf ein Atom C_2S_2 kommt aber nur ein Atom Na_2S . Es ist bereits mitgetheilt, dass gleichzeitig eine bedeutende Menge Hg_2S gebildet werde, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Quecksilber wesentlich den Schwefel aufnimmt. Dass das Quecksilber überhaupt eine Rolle bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs spielt, dafür spricht auch das starke Aufquellen des Amalgams bei dem Schütteln mit demselben. Ob aber das Quecksilber direkt den Schwefel aufnimmt, oder ob sich zuerst ein Süpersulfuret des Natriums bildet und dieses den Schwefel an dasselbe abgibt, möchte schwer durch Versuche zu entscheiden sein.

Na HERMANN was het O. Löw, die door eene reeks van onderzoekingen licht trachtte te brengen in de werking van natriumamalgama op kooldisulfide. Van zijne resultaten (1) laten we de voornaamste hier volgen: Het is een sinds lang bekend feit, zegt hij, dat blank natrium zich in zuiver CS_2 met eene gele huid overdekt, die de verdere inwerking verhindert en zich door schudden slechts onvolkomen laat verwijderen. Daar men op deze wijze slechts geringe hoeveelheden eener verbinding kan verkrijgen, wendde hij halfvloeibaar natriumamalgama aan, waardoor bij schudden steeds nieuwe deelen Na in aanraking kwamen met CS_2 en het gevormde sulfozout gemakkelijk met kwikkogeltjes vermengd en weggeschoven werd. De werking heeft plaats onder warmteontwikkeling. Het doelmatigst handelt men, als men bij het halfvloeibare amalgama, CS_2 in geringe hoeveelheden (10—15 gram) voegt, de sterke flesch goed kurkt en schudt tot de zwavelkoolstof verdwenen is. De reactie gaat bij vernieuwde toevoeging van CS_2 steeds sneller, wanneer het amalgama eerst

(1) Wittsteins Vierteljahresschrift 1865.

fijn verdeeld is en wordt nog versterkt door de temperatuursverhooging. Wordt deze al te groot, dan koelt men af door dompelen in koud water. Er treden geene andere gassen op dan de damp van kooldisulfide. Stijgt de temperatuur niet meer, ook niet na vernieuwde toevoeging van CS_2 , dan is het proces geëindigd. De inhoud van de flesch wordt nu in water gebracht, waardoor eene bloedroode oplossing ontstaat, die ook na filtratie belangrijke hoeveelheden kwik bevat. Blijft de oplossing met CS_2 staan, dan wordt na verloop van 5—6 weken, onder opname daarvan, alle kwik neergeslagen. Deze omstandigheid gaf aanleiding naar een sneller werkend middel te zoeken en dit werd gevonden in zwavelwaterstof, dat zes dagen lang in het vocht geleid, al het kwik als zwavelkwik neerslaat. Deze bewerking is volstrekt noodig, daar anders elke uit de oplossing verkregen stof Hg bevat, dat niet gemakkelijk verwijderd kan worden, aangezien het innig gebonden in het praecipitaat aanwezig is. Herhaald oplossen en neerslaan bleek volkomen vruchteloos, want zelfs nadat zes maal deze bewerking herhaald was, bedroeg het kwikgehalte nog 1,7%. (Oorspronkelijk 20,3% Hg .) Ook de behandeling met chloor en de methode van gedeeltelijke praecipitatie was onvoldoende. Hierin moet de reden gezocht worden van de bovengemelde resultaten door HERMANN verkregen, daar deze bij zijne behandeling der gevormde stoffen dit Hg niet volkomen verwijderd had en dus als koolstof in rekening bracht." Voegt men nu hierbij, zegt Löw, dat behalve de nieuwe zwavelkoolstofverbinding ook Na_2S , HgS voorkwam en zelfs, daar overvloedig CS_2 voorhanden was, ook Na_2CS_3 niet ontbreken kon, dan behoeft het ons niet te verwonderen, dat hij tot formules als $\text{Na}_2\text{C}_3\text{S}_3$ kwam.

Dat hij deze formule steeds opnieuw verkreeg, is natuurlijk, daar het kwik in aequivalente hoeveelheden, ook met de zouten der zware metalen neergeslagen wordt. De door hem

beschreven splitsing van deze verbinding in $\text{Na}_2 \text{C}_{10} \text{S}_2$ en $\text{Na}_2 \text{C}_8 \text{S}_2$ is geheel onmogelijk, want daar niets bijgevoegd werd, noch iets afging, moet door additie de oorspronkelijke formule weer verkregen worden, wat niet 't geval is. Löw zelf meent alle redenen te hebben te gelooven, dat het in de oplossing voorhanden kwik in verbinding met $\text{Na}_2 \text{S}$ als $\text{Hg Na}_2 \text{S}_2$ en het nieuwe $\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{S}_3$ voorhanden is. De vervanging van 't Hg S door CS_2 en door $\text{H}_2 \text{S}$ aan den eenen kant, zoowel als de vorming van eene chemische verbinding van HgS met het nieuwe koolstofsulfide bij het neerslaan met een zuur, vinden hierdoor volkomen verklaring.

De nu van alle of ten minste van 't grootste gedeelte kwik bevrijde oplossing giet men onder omroeren in verdund HCl , waarbij onder ontwikkeling van zwavelwaterstof een rood vlokig neerslag wordt afgescheiden, dat zich spoedig tot een hars samentrekt en door ingesloten blaasjes van zwavelwaterstof op de oppervlakte drijft. Na aanhoudend behandelen met heet water, zoolang tot dit niet meer naar $\text{H}_2 \text{S}$ riekt, wordt de neergeslagen stof bij bekoeling broos, laat zich gemakkelijk fijn wrijven en is dan een violet bruin glanzend poeder, dat door oplossing in CS_2 , filtreeren en verdampen gezuiverd wordt.

Door vergelijking met de nog te vermelden zuivere stof, overtuigde zich Löw, dat zij eveneens voor analyse geschikt is. Hare eigenschappen beschrijft hij als volgt:

»Dieser Körper ist in Weingeist und in Aether wenig löslich, in CS_2 mit rother Farbe leicht; ferner in reinen Alkalien, sowie in deren Carbonaten und Sulphiten unter partieller Zersetzung, scheint dagegen von Schwefelalkalien unverändert aufgenommen zu werden. Concentrirter Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe und Wasser fällt ihn wieder daraus. Salpetersäure von 1,5 S. G. greift ihn heftig an; es entsteht ein rubinrothes Fluidum, das auf Wasserzusatz gelbrothe Flocken

ausscheidet, die kein nitriertes Produkt zu sein scheinen; das Filtrat ist weingelb und enthält eine mit Natron ein rothes Salz gebende, in Wasser lösliche Säure. Mit einer Chlormischung längere Zeit in Berührung entsteht ein dem Trichlormethylsulfochlorid ähnlich riechender Körper. Beim Erhitzen in einem Röhre schmilzt er bei circa 100° zu einem zähen Masse und bleibt in diesem Zustande, sogar nach Erhöhung der Temperatur auf 150° . Jetzt entwickelt sich $H_2 S$; bei 200° sublimirt ein amorpher gelber übelriechender Körper und bei weiterem Erhitzen bleibt viel voluminöse Kohle.

Een analyse gaf de volgende resultaten:

C . . . 19,69 — 19,23%

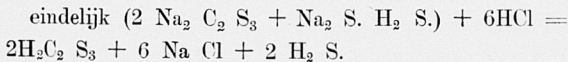
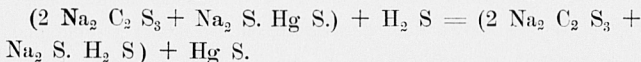
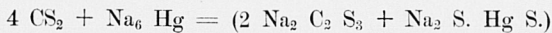
H . . . 2,03 — 2,08%

S . . . 78,1 — 76,0% (1), getallen

die beantwoorden aan de formule $H_2 C_2 S_3$, zooals uit het volgende blijkt:

Gevonden:	Berekend:
C . . 19,69	C . . 19,68
H . . 2,03	H . . 1,64
S . . 78,10	S . . 78,68.

De vorming zou dan voorgesteld kunnen worden door de formules: (2)

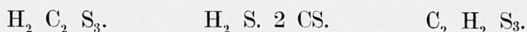


De formule $H_2 C_2 S_3$ kan tot verschillende opvattingen aanleiding geven. Men kan namelijk de stof beschouwen als

(1). De koolstof en waterstof werden bepaald door verbranding met $Pb Cr O_4$. De zwavel volgens de methode van CARIUS, (de eerste der opgegeven analyses) en door verbranding met soda en salpeter.

(2) Deze zijn even als al de andere tot de nieuwe atoomgewichten herleid.

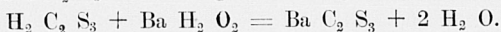
de waterstofverbinding van koolesquisulfide, of als verbinding van koolmonosulfide met zwavelwaterstof, of eindelijk als sulfoform. Deze drie opvattingen worden voorgesteld door de volgende formules:



De eerste formule wordt door Löw, om verschillende redenen, als de juiste beschouwd en wel vooral om de verhouding tot barytwater. Wordt eene hoeveelheid der nieuwe verbinding met barytwater gedurende eenige uren gekookt en daarna gefiltreerd, zoo verkrijgt men een donker paarsch filtraat, terwijl op het filtrum een geelachtig poeder achterblijft, dat bij onderzoek, behalve eene kool- en zwavelhoudende stof, zuringzuur barium blijkt te bevatten. Het filtraat, dat met chloorwaterstofzuur een zwart, uit verschillende verbindingen bestaand neerslag geeft, wordt aanhoudend met kooldioxide behandeld, waarbij de alkalische reactie niet verdwijnt, ook dan niet, als alle bariumhydroxide verwijderd is. Het neergeslagen koolzuur barium was met donkerbruine stoffen gemengd, eveneens splitsingsprodukten van het $\text{H}_2\text{C}_2\text{S}_3$; het filtraat daarentegen, waarop CO_2 niet meer inwerkte, was donkerrood van kleur, bezat een alkalische reactie en liet bij verdamping een zwart, in water en alcohol oplosbaar bariumzout terug, dat hygroskopisch was en met zoutzuur een rood vlokkelig neerslag gaf van de samenstelling $\text{H}_2 \text{ C}_2 \text{ S}_3$ en met al de eigenschappen van de oorspronkelijke stof.

Dat werkelijk aan dit bariumzout de samenstelling $\text{BaC}_2 \text{ S}_3$ toekomt, blijkt uit de bepaling van het bariumgehalte, waar bij 53,37% Ba verkregen werd, terwijl de formule 53,12% eischt.

Dit bariumzout is slechts een deel van het in werking getreden $\text{H}_2 \text{ C}_2 \text{ S}_3$ en wordt gevormd volgens de formule:



Eene verdere ontleding wordt door het overvloedig $\text{Ba H}_2 \text{ O}_2$

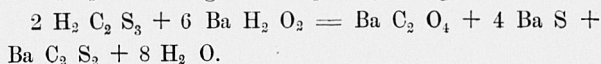
veroorzaakt en hierbij treden minstens 3 splitsingsprodukten op, zooals uit het volgende kan blijken:

a.) Er ontwijkt $H_2 S$ bij 't inleiden van CO_2 , ofschoon $Ba C_2 S_3$ zelf niet wordt aangetast.

b.) Nevens koolzuurbarium wordt eene bruine, aan zwavel armere verbinding neergeslagen.

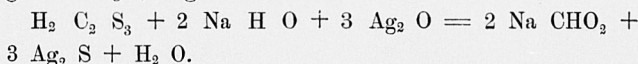
c.) Wordt zuringzuurbarium gevormd.

Deze verschillende werkingen zouden verklaard kunnen worden door aan te nemen, dat er tegelijk met $Ba C_2 S_3$ ook $Ba C_2 S_2$ en $Ba S$ gevormd zijn; bijv. volgens het schema:



Het bestaan dezer verbinding $Ba C_2 S_2$ behoudt Löw zich voor, nader aan te toonen.

Om eindelijk te bewijzen, dat beide andere mogelijke opvattingen van de samenstelling der verkregen stof niet de ware zijn, kan het volgende dienen. Het gelukte niet haar in mierenzuur om te zetten. Koken van de verbinding $Ba C_2 S_3$ met loodoxide, noch dezelfde bewerking met $Na_2 C_2 S_3$ en zilveroxide leverde de geringste hoeveelheid van dit zuur, en toch zou, zoo zij werkelijk sulfoform ware, mierenzuur moeten gevormd zijn, volgens de formule:



Ook dat de waterstof dezer verbinding door metalen vervangen kan worden spreekt daartegen, afgezien nog van de waarschijnlijkheid, dat de door WÖHLER bij leiding van zwavelwaterstof over droog loodformiaat verkregen kristallijne witte stof, het eigenlijke sulfoform is.

Wat de isomerie dezer verbindingen aangaat, daarover is voorloopig nog geen oordeel te vellen. Eindelijk is de verandering in zuringzuur in strijd met de veronderstelling, dat het eene verbinding van zwavelwaterstof met CS zou zijn.

Alles pleit er voor, dat de groep C_2S_3 zich als een radicaal gedraagt, even als cyaan en methyl, en zich met metalen kan vereenigen tot zouten, die voor de lichte metalen donkerrood tot zwart, en in water oplosbaar zijn, terwijl die der zware metalen bruine tot zwarte neerslagen vormen. Met het doel dit radicaal te isoleeren, werd de oplossing van het bariumzout met Cl behandeld, zorg dragende, dat het eerste in overmaat aanwezig was, en eene bruine vlokkige stof verkregen, die in natriumhydroxide oploste en na lang koken daarmee zuringzuur levert. De zekerheid, dat deze stof werkelijk C_2S_3 is, die slechts door eene elementairanalyse kan verkregen worden wordt door Löw niet gegeven, maar beloofd, en zijn artikel eindigt met de volgende woorden:

1. »Es existirt ein Sesqui- und wahrscheinlich auch ein Monosulfid des Kohlenstoffs.»
2. »Das Sesquisulfid liefert bei geeigneter Behandlung mit Metalloxiden Oxalsäure.»
3. Die neuen Sulfide sind aus CS_2 durch Behandlung mit Metallen zu erhalten.»

Geruimen tijd duurde het, voor opnieuw iets van deze lagere zwavelkoolstofverbindingen werd gehoord en ook de beloofde analyses bleven achterwege. Eindelijk herinnerde Löw zelf aan zijne vroegere onderzoekingen, doordien hij eene tweede wijze meende gevonden te hebben, waarop het door hem ontdekte koolsesquisulfide kan verkregen worden. (1)

Zuiver zwavelkoolstof in toegesmolten buizen, aan 't zonlicht blootgesteld, kleurt zich volgens hem binnen korten tijd geel en langzamerhand scheidt zich een bruin lichaam af, dat de wanden dier buizen overtrekt en zoo de verdere inwerking van 't licht tegenhoudt. Dit gebrek zou worden opgeheven door toevoeging van water, dat dan echter eene geringe hoe-

(1). Chemisches Centralblatt 1870. pag. 367.

veelheid mierenzuur bevat, zooals uit de reduceerende werking op kwik- en zilverzouten blijkt.

De vorming van dit zuur kan aldus voorgesteld worden :



De afgezette stof, die het sesquisulfide zou zijn, wordt door warmte in hare bestanddeelen ontleed, lost niet op in alkohol, aether en zwavelkoolstof, maar wel, onder ontleding, in kaliumhydroxide. Deze ontleding door 't licht ondergaat het kaliumzout van zwavelkoolstof niet.

Eene soortgelijke werking van zonlicht op zwavelkoolstof werd door Sibor opgemerkt en bestudeerd, maar de resultaten, door hem verkregen en in twee artikelen in Comptes rendus meegedeeld, verschillen aanmerkelijk van de bovengenoemden.

In 't eerste (1) wordt slechts eene voorloopige mededeeling gedaan van de ontleding der zwavelkoolstof, zoowel alleen, als in tegenwoordigheid van metalen, bijv. zilver, onder den invloed van 't licht, in een eigenaardig gas en eene vaste roode vlokkige zelfstandigheid. Het jaargetijde verhinderde hem deze onderzoekingen voort te zetten, maar eene nadere en uitvoeriger mededeeling werd beloofd en ook gegeven. (2).

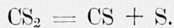
Reeds dadelijk wordt daarin de vorige opgave in zooverre gewijzigd, dat hij het optreden van een eigenaardig gas ontkennt. Dit laatste bleek niets dan lucht te zijn geweest, en wanneer de noodige voorzorgen genomen waren, om het intreden daarvan in de toestellen te verhinderen, had de ontleding van 't kooldisulfide in zwavel, die opgelost blijft en eene bruine stof, die neerslaat, plaats zonder gasontwikkeling. De ontleding geschiedde in U-vormige buizen van ongeveer 1 M. lengte en 0,015 M. diameter, aan het eene uiteinde gesloten, aan het andere dun uitgetrokken. Deze werden gedurende twee maanden aan de werking van 't zonlicht bloot-

(1). Comptes rendus 1872. Tome 74 pag. 180.

(2). Comptes rendus 1875 tome 81 pag. 32.

gesteld en de ontleding toen als bijna geëindigd beschouwd, daar zij verminderde, al naarmate de afgezette laag dikker werd. De inhoud der buizen werd gefiltreerd, de zwavelkoolstof afgedistilleerd en als residu gekristalliseerde, maar door een weinig koolmonosulfide roodbruin gekleurde zwavel verkregen. De neergeslagen stof bleef aan de wanden der buizen vastgehecht, maar kon door wasschen met water daaruit verwijderd worden.

Om haar te zuiveren, werd zij behandeld met kokend, en daarna op een filtrum zoolang met koud kooldisulfide, tot dit kleurloos afliep; eindelijk gedroogd, eerst aan de lucht, vervolgens bij 150° onder een stroom droge lucht of waterstof. Het gewicht van de zoo gezuiverde stof staat tot dat der verkregen zwavel als 4:3, d. i. juist in verhouding van een molekule koolmonosulfide tot een atoom zwavel. De analyse van dit product gaf steeds een atoom zwavel op een atoom kool, waaruit blijkt, dat het werkelijk koolmonosulfide is, ontstaan uit de ontleding van kooldisulfide in CS en S volgens de formule



De verdere eigenschappen worden aldus beschreven:

»Le protosulfure de carbone est une poudre rouge marron, sans odeur ni saveur. Sa densité est 1.66. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, l'essence de térébenthine et la benzine. Le bisulfure de carbone et l'éther bouillants le dissolvent en très petites quantités. L'acide azotique bouillant le dissout, en se colorant en rouge; l'acide monohydraté, versé sur du protosulfure de carbone dans un tube bouché, l'enflamme aussitôt en se colorant en rouge foncé.

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne paraissent pas l'attaquer. La potasse concentrée et bouillante le dissout en se colorant en brun noirâtre, mais si l'on vient à neutraliser la potasse de cette dissolution, par l'acide chlorhydrique par

exemple, la liqueur se décolore et le protosulfure est mis en liberté à l'état floconneux."

»Chauffé vers 200 degrés, le protosulfure de carbone commence à se décomposer en soufre, qui distille et en charbon qui reste. Dans cette décomposition, il se produit toujours un peu de bisulfure résultant de l'action du soufre mis en liberté sur le protosulfure en présence non décomposé.

»En chauffant du protosulfure de carbone avec du soufre en excès, j'ai pu réaliser la synthèse du bisulfure de carbone. Dans la partie du tube où s'opérait la réaction, il s'est formé des cristaux incolores, mais en trop petite quantité pour qu'il ait été possible d'en faire l'analyse.

Il est possible que cette matière, que j'ai obtenue aussi dans des circonstances un peu différentes soit une variété cristallisée de protosulfure amorphe, et qui serait à ce dernier ce qu'est le cyanogène au paracyanogène."

SIDOR eindigt zijn artikel met de mededeeling, dat hij zijne onderzoekingen wenscht voort te zetten, zoowel wat betreft het laatst vermelde kristallijne lichaam, als de verhouding van het koolmonosulfide tot chloor, broom en iood.

Vergelijken wij nu de resultaten van de twee laatste scheidkundigen, dan blijkt het, dat deze in meer dan een opzicht verschillen. Beiden verkregen door de ontleding van CS_2 eene bruine stof, maar terwijl O. Löw voor hare samenstelling C_2S_3 opgeeft, meent SIDOR het zoolang en op zoo verschillende wijzen vruchteloos gezochte koolmonosulfide gevonden te hebben.

Beiden komen overeen, wanneer zij de stof beschrijven als onoplosbaar in water, alcohol, aether en zwavelkoolstof, alsmede wat betreft de gemakkelijke ontleedbaarheid in hare bestanddeelen door warmte, maar verschillen in de opgave over hare verhouding tot kaliumhydroxide. De eerste meent, dat zij daarin onder ontleding oplost, terwijl de laatste alleen van

oplossen spreekt en haar uit die oplossing door zuren onveranderd laat neerslaan.

De in hunne opgaven aanwezige tegenstrijdigheid op te lossen, is het doel van de nu volgende onderzoekingen (1).

(1). Voor de volledigheid zij hier nog melding gemaakt van de vergeefsche pogingen, door H. Buff en A. W. Hofmann in 't werk gesteld om met eenen door electriciteit in gloeiing gebrachten ijzerdraad, uit kooldisulfide koolmonosulfide te verkrijgen.

Er werd alleen zwavelijzer gevormd, onder afscheiding van kool, die vrije zwavel bevatte. (Jahresberichte der chemie 1860. S. 27.)

Nog beproefde O. Löw de werking van fijn verdeeld koper op zwavelkoolstof in 't zonlicht bij tegenwoordigheid van water. Vorming van een zwart, uit kool en zwavel bestaand poeder werd waargenomen, maar de juiste samenstelling niet meedeeld. (Wittstein's Vierteljahresschrift 1865.)

EIGEN ONDERZOEKINGEN.

I.

Verschillende zuiveringsmethoden van Zwavelkoolstof.

Bekend is het, dat de in den handel voorkomende zwavelkoolstof zich kenmerkt door eenen eigenaardigen onaangenamen reuk, die niet aan de zwavelkoolstof zelf toekomt, maar een gevolg is van verschillende, nog weinig bekende bijmengselen. Vooral wordt hij veroorzaakt door eene zwavelhoudende, half-vloeibare, naar knoflook riekende stof, ter verwijdering waarvan onderscheidene methoden opgegeven zijn.

Voor alles was het noodig deze te beproeven, en de voor de navolgende proefnemingen te gebruiken zwavelkoolstof van de genoemde verbinding te bevrijden. Distillatie alleen is daartoe onvoldoende, aangezien een gedeelte van genoemde olieachtige stof, die de eigenschappen bezit van een der produkten, door AIMÉ GÉRARD bij de inwerking van waterstof in statu nascendi uit zwavelkoolstof verkregen, meê overgaat.

SIDOT tracht het verlangde doel te bereiken door behandeling van zwavelkoolstof met gezuiverd kwik en geeft, daar slechts met geringe hoeveelheden tegelijk mag gewerkt worden, het volgende voorschrift op: (1)

»On prend un flacon de 500 centimètres cubes, dans lequel on met 500 grammes de sulfure de carbone, et 500 grammes environ de mercure bien propre. On agite quelque temps le flacon; il se forme bientôt du sulfure de mercure, qu'il est facile de séparer par la filtration: quant au mercure, on le

(1) Comptes rendus. Tome LXIX. 1869. pag. 1305.

filtre sur un entonnoir effilé. On remet de nouveau les deux liquides dans le flacon et on recommence l'agitation jusqu'à ce que la surface brillante du mercure ne soit plus ternie.

A cet état de pureté, le sulfure de carbone a complètement perdu l'odeur fétide, qu'on lui assigne habituellement, il prend l'odeur de l'éther pur. Il peut également, dans cet état de pureté, rester indéfiniment en contact avec le mercure sans s'altérer."

Hij merkt hierbij tevens op, dat zelfs uiterst geringe, ja bijna onweegbare hoeveelheden vrije zwavel in de zwavelkoolstof zich direkt kenmerken door de zwartkleuring der schitterende metaaloppervlakte.

Reeds vroeger was door CLOËZ, bij gelegenheid zijner onderzoekingen over het gehalte aan vette stof in verschillende oliehoudende produkten, eene andere wijze van zuivering opgegeven (1) en aldus beschreven:

»On arrive à purifier parfaitement le sulfure de carbone en le mettant en contact pendant vingt-quatre heures avec 0,005 ou $\frac{1}{2}$ pour 100 de son poids, de sublimé corrosif, réduit en poudre fine, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange; le sel mercuriel se combine avec la matière sulfurée à odeur fétide, et la combinaison se dépose au fond du flacon; on décante alors le liquide clair et on y ajoute 0,02 de son poids d'un corps gras inodore; on distille ensuite le mélange au bain marie à une température modérée, en ayant soin de bien refroidir les vapeurs, afin de les condenser complètement.

Le sulfure de carbone ainsi purifié possède une odeur étherée bien différente de celle du produit brut."

Geheel verschillend van deze wordt door WAGNER (2) aangeraden eene behandeling met chloorkalkoplossing en distillatie

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris; nouvelle série, Tome III, pag. 43. 1865, overgenomen in Comptes rendus 1865 pag 1356.

(2) Handbuch der chemischen Technologie. Achte Auflage. 1871.

bij zachte warmte, terwijl anderen hetzelfde doel meenen te bereiken door verhitting met water bij 100° in toegesmolten buizen (1).

Het gelukte FRIEDBERG op geene der aangegeven methoden een volkomen zuiver produkt te verkrijgen. Steeds bleven bij verdamping sporen vreemde zelfstandigheden terug, en vooral bij de overigens doelmatige methode van herhaald distilleeren over reukeloze plantenvetten behield het distillaat steeds een gering vetgehalte. (2) Hij beproefde de werking van rood rookend salpeterzuur, dat volgens de scheikundige handboeken, op zwavelkoolstof zonder inwerking is, en verkreeg inderdaad daarmee een scheikundig zuiver praeparaat. De handelwijze, door hem gevolgd, is deze:

Rood rookend salpeterzuur wordt met zwavelkoolstof, die vooraf door distillatie over plantenvet gezuiverd is, gedurende 24 uren in aanraking gebracht en dikwijls omgeschud. Beide vloeistoffen zijn dan even donkerrood gekleurd een bewijs, dat het stikstoftetroxide door zwavelkoolstof wordt opgelost. Giet men deze af en filtreert, zoo verkrijgt men eene, naar gelang der temperatuur, meer of minder roodbruin gekleurde en aan vochtige lucht rookende vloeistof. Voegt men daarentegen bij het mengsel van zwavelkoolstof en salpeterzuur, koud water, dan wordt eene zwavelkoolstof verkregen van rosa tot violette kleur, die na herhaalde wassching, melkachtig troebel wordt door bijgemengd water, maar gefiltreerd eene heldere violet gekleurde vloeistof vormt van een grooter lichtbrekend vermogen dan gewone zwavelkoolstof. De vloeistof wordt nu gedistilleerd uit een waterbad, dat slechts tot 50 of 60° C. verwarmd is; het kleurlooze distillaat, (want het violetkleurende produkt blijft in de retort achter) nog eenige malen met water

(1) Schorlemmer's Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen 1871, S. 89.

(2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Achter Jahrgang No. 19. S. 1616. 1875.

gewasschen, gefiltreerd en nog eens gedistilleerd. De nu verkregen vloeistof is volkomen zuiver.

Om deze verschillende zuiveringsmethoden onderling te vergelijken, werden door mij de volgende proeven genomen:

I. Methode SIDOT. 250 gram, door distillatie over chloorcalcium van water bevrijde zwavelkoolstof werd met een gelijke hoeveelheid gezuiverd kwik (1) geschud en gedurende 24 uren weggezet.

Het aan de oppervlakte met een zwart poeder bedekte kwik werd toen afgescheiden, door papier gefiltreerd en opnieuw met de eveneens gefiltreerde zwavelkoolstof gedurende 24 uren, onder herhaald omschudden, in aanraking gelaten. Deze bewerking moest nog tweemaal herhaald worden, vóór het kwik zijne glanzende oppervlakte, ook na dagen lang staan, onveranderd behield.

Het verkregen produkt had den onaangename reuk, dien het oorspronkelijk bezat, bijna geheel verloren en daarvoor eenen, niet onaangename, aetheerischen, naar chloroform zweemenden, aangenomen. Eene bepaling van het soort. gew. en het kookpunt, leverde de volgende resultaten:

Soort. gew. 1.283 bij 7°C., (2)

kookpunt 46.75°C. . . . bij 768^{mm} barometerstand.

Eene tweede in 't werk gestelde zuivering leverde na vijf achtereenvolgende behandelingen een volkomen gelijk resultaat (3).

(1) Het kwik was gezuiverd, door behandeling met $\frac{1}{100}$ van zijn gewicht ijzerchloride-oplossing van 1,5 sp. gew., afwassen met water van het verkregen grijs poeder en drogen. Na filtratie door papier bezat het eene schitterende metaal-oppervlakte.

(2) De opgaven in de verschillende leerboeken wijken vrij sterk uiteen. Voor het kookpunt wordt opgegeven van 42° tot 48° C.; voor het soort. gew. van 1,2684 tot 1,293.

(3) Bij deze bewerking werd de opgave van SIDOT, dat sporen aanwezige zwavel zich oogenblikkelijk door zwart worden van 't kwik doen kennen, op eene verrassende wijze bevestigd. Er werd, om de flesch, waarin de behandeling met kwik zou herhaald worden, sneller te drogen, een stroom droge lucht doorgevoerd. Het kwik klearde zich nu oogenblikkelijk zwart, veel sterker dan vroeger. De oorzaak werd gezocht en gevonden in kleine zwaveldeeltjes, die uit de caoutchoukbuis met den luchtstroom meêgevoerd en in de flesch geraakt waren.

II. Methode Cloëz. 200 gram over chloorcalcium gerectificeerde zwavelkoolstof werd met één gram fijn gewreven mercuridchloride, gedurende 24 uren, onder herhaald omschudden in aanraking gelaten. Na dien tijd was het kwikzout schijnbaar nog onveranderd, ook de zwavelkoolstof bezat als te voren eenen onaangename reuk, die echter geheel verdween, toen volgens het voorschrift de afgegoten vloeistof over 4 gram reukeloos vet (1) gedistilleerd was.

Het distillaat onderscheidde zich in geen opzicht van het op de vorige wijze gezuiverd produkt. Voorkomen en reuk kwamen volkomen overeen en zelfs de bepaling van kookpunt en soort gew. gaf gelijke resultaten:

Soort gew. 1.275 bij 14° C.

Kookpunt 46.75°C. . . bij 767^{mm} barometerstand.

Beide methoden geven een even zuiver produkt en 't valt moeilijk, bij de zuivering van kleine hoeveelheden, de eene boven de andere de voorkeur te geven.

Alleen den betrekkelijk korten tijd, waarin de laatste is afgeloopen en ook het weinig kostbare er van, zal haar zeker, vooral bij de toepassing in 'tgroot, de overwinning verzekeren. Voor de door mij in 'twerk gestelde en hieronder beschreven proeven werd nu eens gebruik gemaakt van de op deze, dan weder van de op gene wijze gezuiverde zwavelkoolstof.

Waar het de herhaling van SIDOT's onderzoekingen betrof, gebruikte ik bij voorkeur, het op de door hem aangegeven wijze gezuiverde produkt.

III. Minder gelukkig slaagde ik bij het beproeven van de door WAGNER opgenoemde reiniging met chloorkalk. Het distillaat rook steeds, ook bij zorgvuldige regeling der warmte, naar chloor en was merkbaar geel gekleurd. Bij de twee vorigen moet ze dus achterstaan.

(1) Hiervoor is, daar geene bepaalde vetsoort was opgegeven, en reukeloosheid de eenige noodzakelijke voorwaarde is, boter gebruikt, die vooraf door oplos en in aether en filtreren gezuiverd was.

IV. Ook de zuivering met water bij 100° in toegesmolten buizen werd onderzocht, hoewel het omslachtige en niet geheel gevaarlooze daarvan, hare toepassing in het groot zeker verhindert.

Een drietal tot op drie vierde met gelijke volumina zwavelkoolstof en water gevulde en daarna gesloten buizen werd in een waterbad, gedurende één uur verhit. Na dezen tijd werd ééne van deze geopend en de zwavelkoolstof door chloorcalcium terstond van het water bevrijd. De onaangename reuk was wel verminderd, maar nog niet geheel verdwenen. De beide andere buizen werden opnieuw één uur op dezelfde temperatuur gehouden, ééne geopend en de inhoud op dezelfde wijze behandeld.

In alle opzichten was de nu afgescheiden zwavelkoolstof gelijk aan die, welke volgens eene der voorgaande methoden gezuiverd was.

V. Ofschoon, zooals boven is vermeld, de volgens SIDOT of CLOËZ gezuiverde zwavelkoolstof alle kenmerken bezit, die in de handboeken voor deze verbinding in zuiveren toestand worden opgegeven, en ook bij verdamping geene merkbare hoeveelheden terugbleven, beproefde ik de door FRIEDBERG opgegeven handelwijze.

Het voorschrift werd nauwkeurig gevolgd en eene niet te geringe hoeveelheid met sterk rookend salpeterzuur (1) geschud.

De zwavelkoolstof kleurde zich inderdaad door oplossing van stikstoftetroxide donkerrood, maar deze kleur verdween, afwijkend van 't geen door FRIEDBERG is waargenomen en vermeld, bij de verdere behandeling met water volkomen. (2) Van

(1) Dit werd door distillatie van kaliumnitraat en zwavelzuur vooraf bereid, was van zwavelzuur en chloor volkomen vrij en had een S. G. van 1.488.

(2) Onder het afdrukken vestigde mijn hooggeachte promotor, Prof. R. S. TJADEN MODDERMAN mijne aandacht op twee artikelen van P. MARQUART en van L. H. FRIEDBERG, voorkomende in de Berichte d. D. Ch. Gesellschaft. (IX Jahrgang S. 127—129).

De eerste opperde het vermoeden, dat de violette kleur afkomstig zou zijn van

eene rosa of violette kleur was niets te bespeuren. Evenmin natuurlijk van een zoodanig gekleurd residu in de retort, ofschoon de temperatuur van het water niet boven 60° gestegen was. Na driemaal met gedistilleerd water gewasschen en gefiltreerd te zijn, werd de zoo behandelde zwavelkoolstof bij eene zachte warmte overgehaald en een distillaat verkregen van groot lichtbrekend vermogen, geheel vrij van den oorspronkelijken onaangename reuk, zuiver aetheerisch riekend en met een kookpunt van 46,4° C. bij 762^{mm} barometerstand. 't Valt niet te ontkennen dat, waar geringe hoeveelheden zuivere zwavelkoolstof verlangd worden, deze methode aanbeveling verdient.

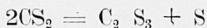
jodium, waarmee het gebruikte salpeterzuur verontreinigd was. Bij gebruik van joodvrij salpeterzuur verkreeg hij geen violette kleur.

In het tweede artikel erkent FRIEDBERG, dat in zijn salpeterzuur jodium aanwezig was, en dit de violette kleur veroorzaakt had.

II.

De werking van natriumamalgama op zwavelkoolstof.

Zooals reeds vroeger is gezegd, was het doel, dat ik bij mijne onderzoekingen wenschte te bereiken, uitspraak te kunnen doen tusschen Löw, die de ontleding van CS_2 door het zonlicht volgens de formule:



laat verloop en Sidor, die eene splitsing in CS en S aanneemt. Het kwam mij noodzakelijk voor, eerst de verbinding $\text{C}_2 \text{S}_3$ die Löw ook door inwerking van natriumamalgama op zwavelkoolstof meent verkregen te hebben, te bereiden en door vergelijking daarvan met de stof, bij de ontleding door 't licht uit CS_2 gevormd, de identiteit of wel haar verschil te bewijzen.

Löw's onderzoekingen werden derhalve herhaald en daarbij op de volgende wijze gehandeld.

In eene dikwandige flesch, bracht ik, volgens het door hem gegeven en boven vermelde voorschrift, eene hoeveelheid natriumamalgama (1) en zooveel gezuiverd kwik, als noodig was

(1). De beste bereiding hiervan bleek mij de volgende te zijn. Eene hoeveelheid, zelden meer dan 500 gram, zuiver kwik wordt in eene porseleinen kroes verwarmd en hierin een klein stukje natriummetaal geworpen, dat vooraf met vloeipapier van aanhangende steenolie bevrijd was. De inwerking begint gewoonlijk plotseling; een gedeelte van het natrium verbrandt en kwikdampen worden uitgestooten. Is zij eens begonnen, dan kan de kroes van het vuur verwijderd worden, daar de ontwikkelde warmte meer dan voldoende is om het kwik op den noodigen warmtegraad te houden. Met het inwerpen van stukjes blank natrium wordt voortgegaan en in de meeste gevallen smelt dit, zoodra het met het kwik in aanraking komt en heeft de verbinding tot vast amalgama plaats zonder vuurverschijnselen. Soms echter verbranden gedeelten natriummetaal.

Het bovendrijvende vaste amalgama lost zich bij omroeren met een ijzeren staafje in het kwik op tot eindelijk alles eene dikvloeibare consistentie aanneemt. Dan wordt de massa, na verwijdering van bovendrijvende onzuiverheden, op eene koude

om het tot eene dikvloeibare consistentie te brengen. Daarna werd ongeveer 15 gram zwavelkoolstof toegevoegd en alles sterk en aanhoudend geschud.

De inwerking had niet plotseling plaats maar langzamerhand en een vrij lange tijd, ongeveer een kwartier uur, verliep, vóórdat de zwavelkoolstof verdwenen was. De wanden der flesch werden bedekt met eene grijze, eenigszins groenachtige stof, waartusschen glinsterende kwikbolletjes werden waargenomen. Temperatuursverhooging was ter nauwernood merkbaar. Eene nieuwe, ongeveer gelijke hoeveelheid zwavelkoolstof werd in de flesch gebracht. Veel sneller dan vroeger, was deze verdwenen, een resultaat, waartoe waarschijnlijk zoowel de nu plaats grijpende warmteontwikkeling, als de fijne verdeling van het amalgama hebben meegewerkt. Met de toevoeging werd bij tusschenpoozen voortgegaan, onder dien verstande, dat slechts dan eene nieuwe hoeveelheid zwavelkoolstof in de flesch werd gebracht als de vorige geheel verdwenen en de inhoud in een schijnbaar geheel droog poeder veranderd was. Steeg de temperatuur te zeer, dan koelde ik de flesch met koud water af. Eene gasontwikkeling had in overeenstemming met Löw's opgave niet plaats en gewoonlijk bedroeg de spanning in de flesch bij de toevoeging eener nieuwe hoeveelheid zwavelkoolstof niet veel meer dan de drukking der dampkringslucht. Na eenige malen herhaalde toevoeging bleef de inhoud der flesch, ook na lang schudden, vochtig en werd de inwerking als geëindigd beschouwd.

De inhoud der flesch was vuil groengrijs van kleur en behalve kleine kwikbolletjes, die in de massa verspreid waren, kon niets bizonders worden opgemerkt. De kurk was rood

plaat uitgeworpen, nog warm in stukken geslagen en in eene goed sluitende flesch bewaard.

Het is volkomen vast, op de breuk kristallijn en kan door enkele toevoeging van kwik tot elken graad van vloeibaarheid gebracht worden. Steeds werd het zoo verre verdund tot alles eene dikke brij van glinsterende kristalnaalden vormde.

gekleurd. Bij het inbrengen in water loste een groot gedeelte, onder zwak sissen en met bloedroode kleur op, terwijl bovendien twee andere lagen, eene van kwik en eene van zwavelkoolstof zich afscheidden.

Hetzelfde werd bij volgende bewerkingen waargenomen; soms had eene geringe gasontwikkeling plaats, als de massa met het water in aanraking kwam, waarschijnlijk veroorzaakt door nog onontleed natriumamalgama. De twee bovenste lagen waren gemakkelijk door afgieten van het kwik te scheiden, terwijl eene eenvoudige filtratie door met water bevochtigd papier gewoonlijk voldoende was, om de zwavelkoolstof van de waterige oplossing af te zonderen. De eerste bleef op het filter achter als eene zwak geelgekleurde, naar knoflook riekende vloeistof. Deze reuk moet afkomstig zijn van eene door de werking van het natriumamalgama uit zwavelkoolstof ontstane verbinding, aangezien de aangewende daarvan volkomen vrij was.

Om zoo mogelijk deze verbinding te leeren kennen, filtreerde ik de vloeistof door papier en distilleerde op een waterbad bij zoo zacht mogelijke temperatuur (de vloeistof kwam niet tot koken) de zwavelkoolstof af. Er bleef eene geringe hoeveelheid van eene geelbruin gekleurde olieachtige stof terug van eenen eigenaardigen, hoogst onaangename en op dien van knoflook gelijkenden reuk, terwijl het distillaat dien van gezuiverde zwavelkoolstof bezat.

De verkregen hoeveelheid, ongeveer 0,4 gram was te gering om er eenige proefneming mee te doen, en ofschoon bij latere bereidingen de quantiteit tot 1,5 gram aangroeide, moest uit gebrek aan de noodige stof een onderzoek achterwege blijven.

Er werd echter opgemerkt, dat wanneer de met natriumamalgama verkregen massa in water gebracht opbruiste, de hoeveelheid dezer riekende zelfstandigheid grooter werd, zoodat het vermoeden voor de hand lag, dat zij bij de inwerking

van waterstof in statu nascendi uit de zwavelkoolstof gevormd was.

Een gering watergehalte der aangewende zwavelkoolstof zou het ontstaan dezer stof gemakkelijk verklaren. Proefnemingen in deze richting bevestigden dit vermoeden in zooverre, dat werkelijk dezelfde reuk werd opgemerkt, als gezuiverde en aetherisch riekende zwavelkoolstof met zink en zoutzuur werd behandeld. De verkregen hoeveelheid bleef echter gering.

De bloedroode waterige oplossing riekt eigenaardig, reageert alkalisch en kleurt de huid, evenals andere organische stoffen sterk bruin, welke kleur door afwasschen niet verwijderd kan worden. Bij verdamping blijft eene zwarte massa, die moeilijk te drogen is en gretig vochtigheid uit de lucht tot zich trekt. Een verder onderzoek is met deze stof niet in 't werk gesteld, daar zij klaarblijkelijk uit verschillende verbindingen bestond.

Het grootste gedeelte der oplossing werd met gewasschen zwavelwaterstof behandeld, om aanwezig kwik te verwijderen. Eene zes dagen lang volgehouden doorleiding bleek hiervoor nog niet altijd voldoende te zijn en soms was het noodig met de behandeling voort te gaan. Steeds werd zij zoolang volgehouden, dat geen neerslag meer ontstond, maar de oplossing volkomen helder bleef, ook al werd geruimen tijd een stroom zwavelwaterstof doorgevoerd.

De nu van kwik geheel bevrijde vloeistof werd door filtratie van het zwart neerslag gescheiden, dit laatste, dat zwavelkwik bleek te zijn, afgewasschen en de vereenigde vochten onder omroeren in verdund chloorwaterstofzuur gegoten. Niet altijd gebeurde hierbij hetzelfde. Soms ontstond eene levendige opbruising van zwavelwaterstof, soms niet. Altijd werd echter verkregen een roodbruin vlokkelig neerslag, dat gedeeltelijk in vlokken aan de oppervlakte ronddreef, gedeeltelijk zich op den bodem afzette, en gemakkelijk door filtratie van de lichtgeel gekleurde vloeistof te scheiden was.

Deze stof werd met warm water afgewassen, totdat zij niet meer naar zwavelwaterstof rook. De aflopende vloeistof was en bleef ondoorschijnend roodachtig en zette na lang staan een weinig eener roodbruin gekleurde zelfstandigheid af, die niet nader onderzocht werd. Het op het filter achterblijvende verminderde sterk in volume en vormde na droging eene zwarte, broze, harsachtige massa, die eenen eigenaardigen reuk bezat en bij fijnwrijven een roodbruin poeder opleverde.

Tot zooverre werden Löw's opgaven volkomen bevestigd gevonden, maar bij behandeling van dit poeder met zwavelkoolstof vertoonden zich afwijkende eigenschappen.

Löw wil namelijk de door hem verkregen stof door oplossing in dit middel gezuiverd hebben. Mij mocht het niet gelukken dit resultaat te verkrijgen, ook na meermalen herhaalde behandeling met de kokende vloeistof. In den beginne was de afgefiltereerde zwavelkoolstof donkerrood, maar langzamerhand verminderde deze kleur en ten slotte werden vloeistoffen verkregen van slechts lichtroode kleur, lang vóórdat alles opgelost was.

Hier waren dus minstens twee stoffen aanwezig, ééne gemakkelijk, ééne slechts moeilijk en in kleine hoeveelheden in zwavelkoolstof oplosbaar. De laatste, die op het filter achterbleef, werd zoolang met koude zwavelkoolstof behandeld, tot deze kleurloos affiep en toen gedroogd. Het was een roodbruin reukeloos poeder.

De oplossingen in kooldisulfide zetten bij bekoeling geringe hoeveelheden van een bruin poeder af, dat waarschijnlijk hetzelfde is, als het bij de behandeling teruggeblevene. Na filtratie werd de zwavelkoolstof afgedistilleerd en eene in de warmte deegachtige bij bekoeling boven zwavelzuur, harde, glinsterende, zwarte en in dunne lagen donkerrood doorschijnende massa verkregen. Zij liet zich in den vorm van glinsterende plaatjes van eene schelpachtige breuk uit de schaal

verwijderen, was echter moeilijk tot poeder te brengen, daar zij spoedig eene geringe hoeveelheid water uit de lucht tot zich trok en aan elkaar kleefde. Ook aan papier hechtte zij zich, waarschijnlijk eveneens door wateraantrekking, zeer vast en bij de verzameling moest aanraking daarmee zooveel mogelijk vermeden worden.

Hare eigenschappen zijn, behalve de opgenoemde, de volgende:

In water lost zij niet op; in aether van 0,725 sp. gew. evenmin; in alcohol van 0,825 sp. gew. bij verwarming een weinig; in zwavelkoolstof, zelfs in de koude, gemakkelijk en volkomen met donkerrooden kleur. Hydroxiden der alkali-metalen lossen haar in de warmte op met bruine kleur, uit welke oplossing bij verdunning met water niets wordt neergeslagen. Zwavelalkaliën werken bij gewone temperatuur weinig, bij verhoogde meer oplossend. In zwavelzuur lost zij gedeeltelijk met roode kleur op; door verdunning met water wordt de oplossing lichtbruin en troebel.

Salpeterzuur van 1,488 tast haar onder gasontwikkeling sterk aan en lost haar op tot eene roode vloeistof onder afscheiding van lichtgele vlokjes, die het uiterlijk van zwavel bezitten. Chloorwaterstofzuur is, zoowel bij verwarming als bij de gewone temperatuur, zonder inwerking.

Om de verhouding tot warmte te leeren kennen, werd een gedeelte in een buisje gebracht en in een oliebad, waarvan de temperatuur door een thermometer nauwkeurig werd aangegeven, geplaatst. Bij elke verhooging in temperatuur van 5° C. werd de stof nauwkeurig beschouwd en zoo de volgende resultaten verkregen. Tot 50° C. bleef zij onveranderd, bij dezen warmtegraad werd een begin van smelting waargenomen en bij 60° was de massa volkomen tot eene dikke vloeistof gesmolten.

Verhooging der temperatuur tot 120° had geene verandering ten gevolge en eerst bij deze werden kleine blaasjes opgemerkt,

die een begin van ontleding aanwezen. Tot 140° bleef die toestand, maar toen begon zich een geel onaangenaam riekend sublimaat in het bovenste deel der buis af te zetten, dat aanhoudend toenam tot de temperatuur 200° bereikt had. Bij verdere verhitting verkoolde de massa en liet eene volumineuse kool achter. Het sublimaat werd roodgeel. Een met alkalische loodoplossing bevochtigd papiertje kleurde zich spoedig zwart, als het boven het buisje gehouden werd, waardoor zwavelwaterstof onder de ontledingsprodukten is aangewezen.

Men ziet het, de kenmerken dezer stof zijn in hoofdzaken, (slechts de verhouding tot warmte wijkt af,) gelijk aan die, welke door Löw voor zijne verbinding zijn opgegeven en geen twijfel kan er bestaan of we hebben hier dezelfde verbinding vóór ons. Wat hare samenstelling aangaat, daarover moet de analyse beslissen.

De eigenschappen van het bij de behandeling met zwavelkoolstof teruggebleven poeder zijn de volgende:

In water, aether, alcohol en zwavelkoolstof lost het bij gewone temperatuur niet merkbaar op; bij verwarming alleen in de laatste in geringe hoeveelheid. Salpeterzuur van 1,488 sp. gew. werkt er sterk op in en lost het onder opbruisen tot eene roode vloeistof op, waarin lichtbruine vlokjes rondrijven.

Kaliumhydroxide lost het in de koude gedeeltelijk, in de warmte gemakkelijk op met violetbruine kleur; uit welke oplossing door zuren een bruin poeder wordt neergeslagen, dat veel overeenkomst aanbiedt met de oorspronkelijke stof.

Zwavelalkaliën lossen het gemakkelijk met roode kleur op; zwavelzuur slechts weinig; chloorwaterstofzuur in 't geheel niet.

Bij verwarming aan de lucht verbrandt zwavel en blijft kool achter, die ten slotte eveneens verdwijnt. In een buisje verhit wordt de stof ontleed in zwavel, die sublimeert, en kool die als volumineuse opgeblazen massa achterblijft. Zwavelwaterstof kon onder de ontledingsprodukten niet worden aangetoond.

Vatten we deze resultaten in de volgende tabel samen:

Beschrijving der stoffen:	<p>De, bij behandeling van het oorspronkelijk neerslag met zwavelkoolstof, teruggebleven stof.</p> <p>Een kastanjebruin poeder, bij de gewone temperatuur zonder reuk, bij verwarming eigenaardig riekend.</p> <p>Bij verwarming wordt zij in hare elementen ontleed. Zwavel sublimmeert en volumineuse kool blijft achter.</p>	<p>De in zwavelkoolstof opgeloste en door verdamping daaruit verkregen stof.</p> <p>Eene glinsterende massa van schelpachtige breuk, die moeilijk tot poeder te brengen, en in dunne lagen donkerrood doorschijnend is.</p> <p>Bij verhitting smelt zij eerst en wordt daarna ontleed, waarbij een onaangenaam riekend geel sublimaat wordt gevormd en kool als opgeblazen massa achterblijft. Er ontwijkt zwavelwaterstof.</p>
Verhouding tot:		
Water	Niet oplosbaar, zelfs bij verwarming.	Evenmin.
Aether 0,725 sp. gew.	Bij de gewone temperatuur niet, bij verwarming zeer weinig oplosbaar.	Onoplosbaar, ook bij verwarming.
Alkohol 0,825 sp. gew.	Onoplosbaar.	Bij verwarming worden sporen opgelost.

Zwavelkoolstof.	Onoplosbaar in de koude; bij verwarming in geringe hoeveelheden.	Gemakkelijk en volkomen oplosbaar.
Zwavelzuur.	Zij wordt in de koude niet aangetast. Bij verwarming lost zij op, onder achterlating van bruine vlokken, welke oplossing door toevoeging van water roodbruin wordt.	Lost op met bruine kleur; bij verdunning met water slaan bruine vlokken neer.
Salpeterzuur van 1,488 sp. gew.	Wordt sterk aangetast en lost met roode kleur op onder achterlating van geringe hoeveelheden eener bruine stof. Bij langdurige verwarming lost alles op en wordt de oplossing lichtgeel.	Lost eveneens op, onder achterlating van gele vlokjes, die bij voortgezet verhitten verdwijnen.
Kaliumhydroxide.	Lost bij verwarming met donkerviolette kleur geheel op; chloorwaterstofzuur slaat uit deze oplossing eene bruine stof neer.	Evenzoo; de oplossing is meer bruin gekleurd.
Zwavelnatrium.	Lost gemakkelijk en met roode kleur op.	Lost langzamer, maar eveneens volkomen op.
Chloorwaterstofzuur.	Blijft onveranderd, zelfs bij verwarming.	Eveneens.

Het blijkt hieruit, dat behalve door het uiterlijk, deze stoffen vooral verschillen in hare verhouding tot zwavelkoolstof en tot warmte, en er kan geen twijfel overblijven, of er worden bij de inwerking van natriumamalgama op zwavelkoolstof twee verschillende verbindingen gevormd.

De in zwavelkoolstof oplosbare, die het door Löw ontdekte en geanalyseerde $H_2 C_2 S_3$ moet zijn en ook ten opzichte van de genoemde reagentien met deze in hoofdzaken overeenkomt, behandelde ik met barytwater.

Eene hoeveelheid werd met overvloedig barytwater gedurende een paar uren gekookt en de ontstane donkergekleurde oplossing gefiltreerd, waarbij een weinig van eene taaie zwarte stof aan de wanden der glazen kolf achterbleef. Op het filter verzamelde zich een geelgekleurd zanderig poeder, dat gedroogd en op oxaalzuur onderzocht werd. Een gedeelte, in verdund zoutzuur opgelost, gaf, na praecipitatie van het barium door natriumcarbonaat en aanzuren der gefiltreerde vloeistof met azijnzuur, bij toevoeging van gipsoplossing een wit kristallijn neerslag, dat al de kenmerken van oxaalzuurcalcium bezat. Voor het grootste deel bestond echter het geelgekleurde poeder uit bariumcarbonaat, en bij oplossing in chloorwaterstofzuur werd eene sterke ontwikkeling van kooldioxide waargenomen.

De van dit poeder afgefiltreerde heldere oplossing werd dagen achtereen met gewasschen kooldioxide behandeld, om overvloedig bariumhydroxide te verwijderen. Er ontstond een overvloedig praecipitaat van bariumcarbonaat; tegelijk echter sloegen andere produkten als een bruin poeder neer. Dit neerslag werd afgefiltreerd en door het filtraat opnieuw een stroom gewasschen kooldioxide gevoerd. Wederom praecipiteerde eene bruine stof en dit herhaalde zich steeds, als met de inleiding van kooldioxide werd voortgegaan. Het mocht mij niet gelukken eene oplossing te verkrijgen, die door dit gas niet meer

werd aangetast en evenmin bleef bij verdamping der overigens helder roodbruingekeurde vloeistof, een in water en alcohol volkomen oplosbaar residu, zooals Löw opgeeft, maar steeds eene slechts gedeeltelijk oplosbare vuilbruin gekleurde massa, klaarblijkelijk een mengsel van verschillende verbindingen.

De oorzaak van deze afwijkende verhouding tot barytwater moet misschien gezocht worden in de te lang voortgezette behandeling daarmede, waardoor niet, zooals Löw beweert, een deel, maar alles eene verdere ontleding had ondergaan. Om dit uit te maken werd eene nieuwe hoeveelheid met dit reagens gekookt, maar nu gedurende korter tijd en met minder bariumhydroxide.

Wederom verkreeg ik eene donkergekeurde oplossing, die na filtratie van het bruingele poeder, bij voortdurende behandeling met CO_2 dezelfde verschijnselen aanbod. Eerst toen de vloeistof eene zwak roode kleur had aangenomen, bleef het kooldioxide zonder inwerking.

Bij verdamping liet de oplossing eene zwarte hygroscopische stof terug, echter in zoo geringe hoeveelheid, dat een verder onderzoek moest worden nagelaten.

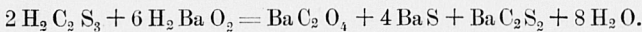
De opgave van Löw, dat zich zwavelwaterstof bij de behandeling met kooldioxide zou ontwikkelen, vond ik bevestigd.

Om de verbinding, die tegelijk met het bariumcarbonaat was neergeslagen, te isoleeren, behandelde ik de verzamelde neerslagen met warm verdund zoutzuur en filtreerde het teruggeblevene af. Dit werd op het filter nog eenige malen met warm verdund zoutzuur overgoten en eindelijk zoo lang met kokend water afgewasschen, totdat dit bij verdamping niets meer achterliet. De stof was na droging lichtbruin van kleur, werd echter bij verwarming donkerder, tot zwart toe, en verbrandde ten slotte onder achterlating van kool met eene blauwe vlam, terwijl zwaveldioxide gevormd werd. Ook hier zijn dus zwavel en kool de samenstellende bestanddeelen. Een verder onder-

zoek naar de verhouding tot verschillende oplossingsmiddelen, gaf de volgende resultaten :

in aether en zwavelkoolstof een weinig oplosbaar, bij verwarming iets meer; alcohol loste haar niet op, ook bij verwarming; geconcentreerd zwavelzuur loste haar met roode kleur op, terwijl bij verdunning met water een deel gepraecipiteerd werd; salpeterzuur tastte haar sterk aan, onder vorming eener geelgekleurde oplossing, waarin deeltjes rondzweefden, die bij koking eveneens oplosten; zoutzuur was zonder inwerking; kaliumhydroxide loste haar bij verwarming geheel op, in welke oplossing chloorwaterstofzuur een neerslag teweegbracht; door zwavelnatrium werd zij gemakkelijk en volledig, ook bij de gewone temperatuur opgelost; een zuur sloeg haar uit deze oplossing weer neder.

De eigenschappen dezer stof zijn dus verschillend van die der oorspronkelijke en de laatste schijnt door bariumhydroxide geheel ontleed te worden. Misschien heeft Löw gelijk, wanneer hij deze ontleding wil voorstellen door de formule:



Deze formule verdient in elk geval nadere bevestiging.

De tijd liet mij niet toe deze ontleding verder na te gaan, en in 't vervolg is alleen sprake van de tweede verbinding, die bij de inwerking van natriumamalgama op kooldisulfide ontstaat en die bij de behandeling met zwavelkoolstof terugblijft.

Hare samenstelling werd door analyse vastgesteld.

De koolstof werd bepaald door verbranding met chroomzuurlood en te dien einde de bij 100° gedroogde en boven zwavelzuur bekoelde stof op de gewone wijze behandeld. De verhitting werd in een kolenoventje steeds zoolang voortgezet totdat het chroomzuurlood volkomen gesmolten was.

Het resultaat was als volgt:

0,3105 gram gaf 0,224 gram CO_2 , overeenkomende met 0,061 gram C.

of 19,65%
 en 0,012 gram H_2O overeenkomende met 0,0013 gr. H of 0,41%
 0,2035 gram stof gaf 0,1535 gram CO_2 , overeen-
 komende met 0,0418 gram C.

of 20,54%
 en 0,0205 gram H_2O = 0,00228 gram H of . . . 1,12%
 0,118 gr. van de verbinding gaven 0,086 gr. CO_2 =
 0,0235 gr. C. of 19,91%
 en 0,008 gr. H_2O = 0,0009 gr. H of 0,76%

De geringe hoeveelheden water bij deze verbrandingen verkregen, zijn waarschijnlijk niet toe te schrijven aan een waterstofgehalte van de geanalyseerde verbinding, maar afkomstig van aanhangende vochtigheid. Gebrek aan eene doelmatige luchtpomp verhinderde mij door uitpompen de laatste sporen vocht aan de bij de analyse gebruikte stoffen te onttrekken, en dus was bij de bekende hygrosopiciteit van chroomzuur-lood, eene geringe hoeveelheid water onvermijdelijk. Ondanks de zorgvuldigste droging kunnen onder het vullen der buizen gemakkelijk de gevonden hoeveelheden water uit de lucht aangetrokken zijn. Voor de afwezigheid van waterstof in de verbinding pleit nog het niet optreden van zwavelwaterstof bij de verhitting in een buisje.

Om ook het zwavelgehalte te leeren kennen, werden verschillende methoden beproefd, daar de meest gebruikelijke, oxidatie met rookend salpeterzuur, of behandeling met zoutzuur en chloorzuurkalium, voor dit doel minder geschikt bleken te zijn. Wel werden door beide oxidatiemiddelen, na langdurig verhitten op een waterbad, heldere oplossingen verkregen, maar deze leverden onderling zeer uiteenlopende hoeveelheden zwavelzuurbarium en het mocht mij niet gelukken voldoende resultaten te verkrijgen.

Het gevonden zwavelgehalte varieerde bij een twaalfal bepalingen van 66,5% tot 73,03% en derhalve veel te veel om

het aan de onvermijdelijke fouten eener zwavelzuur-bepaling toe te schrijven. Vermoedelijk gaat bij deze oxidatiemethoden een deel der verbinding in andere nog niet bekende produkten over en wordt door chloorbarium niet neergeslagen. Misschien ook ontwijkt een deel als vluchtig produkt, hetgeen vooral bij de oxidatie met chloorzuurkalium en chloorwaterstofzuur licht mogelijk is. Evenmin leidde behandeling met salpeterzuur- en koolzuurnatrium tot het gewenschte doel. Zelfs met de meeste voorzorgen werd een gedeelte der stof door de warmte ontleed, nog vóórdát het door de gesmolten massa werd geoxideerd en steeds ontweek zwaveldioxide, dat reeds door den reuk kon worden waargenomen.

De methode door KOLBE opgegeven (1), verbranding met een mengsel van chloorzuurkalium en koolzuurnatrium in eene verbrandingsbuis, en behandeling der inhoud met chloorbarium, gaf geene resultaten, daar een geel, zwavelbevattend sublimaat in de buis werd waargenomen.

Beter voldeed de behandeling met kwikoxide en koolzuurnatrium, volgens J. RUSSELL. (2)

De moeilijk smeltbare, bovendien nog met kopergeas omwonden en aan het eene uiteinde tot een punt uitgetrokken buis, werd volgens het voorschrift gevuld. Eerst een laagje geslibd en van zwavelzuur volkomen vrij kwikoxide, daarna eene dikkere laag van een mengsel, uit ongeveer gelijke deelen kwikoxide en koolzuurnatrium bestaande, eindelijk de stof. Het koolzuurnatrium was door omkristalliseeren volkomen van zwavelzuur bevrijd. De stof werd in de buis gebracht door schudden uit een klein buisje, dat vóór en na nauwkeurig gewogen werd. De menging geschiedde met een spiraalvormig gewonden koperdraad en werd voortgezet totdat over een

(1) Zie „FRESENIUS“ Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Fünfte Auflage S. 609.

(2) Zie „FRESENIUS“. Als boven. S. 610.

vrij groot gedeelte der buis geene bruine stukjes meer zichtbaar waren. De rest van de buis werd aangevuld met koolzuurnatrium, dat met een weinig kwikoxide vermengd was. De verbranding had geheel volgens het voorschrift plaats, en eerst werden enkele gedeelten, later de geheele buis zoo sterk verhit, totdat al het kwikoxide ontleed was. Het ontwijkende gas werd onder water geleid om kwikdampen te condenseeren. De grootste hoeveelheid van het kwik bleef echter in het voorste gedeelte van de buis achter. Gedurende de verbranding werd voortdurend ontwikkeling van zuurstof waargenomen en eerst toen deze, ondanks sterk gloeien, ophield, werd met de verhitting opgehouden.

Om de massa, die vast in de buis zat, in oplossing te krijgen, werd het uitgetrokken einde der buis geopend en hierop een caoutchouc-buisje met klemkraan bevestigd. Het andere einde der buis werd zoodanig in water geplaatst, dat het slechts even onder de oppervlakte reikte en nu het vocht opgezogen. Na eenige uren was alles opgelost en werd de buis uit het vocht verwijderd en met gedistilleerd water uitgespoeld. De gezamenlijke vloeistoffen werden voorzichtig met chloorwaterstofzuur verzadigd, daarna zuur gemaakt en gefiltreerd, waarbij eene vlokkige witte stof werd afgescheiden, vermoedelijk kiezelzuur, van de buis afkomstig. Dit residu werd afgewasschen, het afwaschwater met de eerst doorgeloopte vloeistof vereenigd, alles verwarmd en met chloorbarium neergeslagen. Het praecipitaat eindelijk werd herhaalde malen met heet water afgewasschen en na droging gegloeid. Bij de tweede bepaling werd bovendien nog de gegloeide massa opnieuw op een filter gebracht en met heet water afgewasschen.

Resultaten als volgt:

0,199 gram van de stof gaf 1,189 grm. Ba SO ₄ ,	
overeenkomende met	81,46 ⁰ / ₁₀₀ S.
0,1835 gram gaven 1,063 gem. Ba SO ₄ ,	
overeenkomende met	79,34 ⁰ / ₁₀₀ S.

Neemt men nu in aanmerking dat bij deze methode de resultaten meest te hoog uitvallen, (1) wanneer de gegloide zwavelzuur-barium niet nog eens met water wordt gewasschen, dan verschillen deze uitkomsten niet meer, dan aan de gebreken van de methode zijn toe te schrijven en is aan de laatste de meeste waarde te hechten. Deze verschilt nu niet veel van die, welke geleverd zou worden door eene verbinding van de samenstelling $C_2 S_3$ en ook de gevonden koolstofhoeveelheden wijken weinig af van die, welke met deze formule overeenkomen, zooals bij vergelijking blijkt.

	Gevonden.	Berekend.
C. . . .	19,65. 20,54. 19,91	C. 20
S. . . .	81,46. 79, 34.	S. 80.

Ofschoon door deze uitkomst de samenstelling van de verkregen verbinding als $C_2 S_3$ was vastgesteld, werden nog eenige proefnemingen in 't werk gesteld om deze zooveel mogelijk te bevestigen.

Löw, die zooals vroeger reeds is meegedeeld, dezelfde verbinding, ofschoon op andere wijze, nl. door inwerking van chloor op het bariumzout meent verkregen te hebben, geeft als eigenschap op, dat zij in natriumhydroxide oplost en na lang koken oxaalzuur levert. Deze reactie is ook gemakkelijk te verklaren uit de formule:

$$C_2 S_3 + 8Na H O = 3 Na_2 S + Na_2 C_2 O_4 + 4H_2 O$$

en in de eerste plaats was het dus noodig, aan te toonen, dat deze ontleding ook bij deze stof plaats had.

Ik kookte daartoe een deel der stof gedurende ongeveer 4 uur met eene overvloedige hoeveelheid oplossing van natriumhydroxide en filtreerde de donker gekleurde vloeistof. Op het filter bleef niets achter. Bij toevoeging van verdund zoutzuur praecipiteerde eene bruine vlokkige zelfstandigheid, die al de eigenschappen der oorspronkelijke verbinding bezat, terwijl

(1) Zie „FRESENIUS" l. c. S. 324 en 325.

zwavelwaterstof in ruime mate ontwikkeld werd. De vloeistof van dit neerslag afgefiltreerd en door koking van de zwavelwaterstof bevrijd, werd opnieuw gefiltreerd om kleine deeltjes zwavel te verwijderen en op oxaalzuur onderzocht. Zij werd met ammoniak alkalisch gemaakt, daarna azijnzuur tot zwak zure reactie en chloorcalcium toegevoegd. Een wit kristallijn neerslag werd verkregen, dat met overvloedig verdund zwavelzuur behandeld en gefiltreerd een vloeistof leverde, die kaliumpermanganaat ontkleurde, onder ontwikkeling van kooldioxide. Het was dus oxaalzuur-calcium en er is geen twijfel aan of oxaalzuur behoort onder de produkten, die de stof bij behandeling met natriumhydroxide levert.

Toch ondergaat klaarblijkelijk slechts een deel en wel een gering deel deze ontleding en een groot deel wordt of onveranderd opgelost, misschien door het te gelijk met oxaalzuur gevormde natriumsulfide, of gaat met het laatste eene verbinding aan, die door zuren wordt ontleed onder ontwikkeling van zwavelwaterstof, terwijl de oorspronkelijke stof neerslaat.

Om zoo mogelijk te bewijzen, dat de opgegeven ontleding de eenige is, werd een deel der stof met overvloedig natriumhydroxide gekookt en eene quantitative bepaling van het gevormde zwavelnatrium en oxaalzuur gemaakt. De bepaling van het zwavelnatrium geschiedde door uitdrijving van zwavelwaterstof, leiden van dit gas door getitreerde joodoplossing en terugtitreeren van de laatste met natriumhyposulfit. Het oxaalzuur werd met kaliumpermanganaat getitreerd.

De gevolgde handelwijze is meer nauwkeurig deze:

In een kolf werd een deel der verbinding, \pm een gram, met overvloedig natriumhydroxide gedurende zeven achtereenvolgende uren gekookt, onder herhaalde bijvoeging van het verdampte water. De kolf werd nu gesloten met een driemaal doorboorde kurk en op een waterbad geplaatst. Door eene der openingen werd een buis gebracht, die tot op den bodem der kolf

reikte en met een gashouder met kooldioxide verbonden was; door de tweede eene trechterbuis, die eveneens onder de vloeistof reikte; door de derde eindelijk eene rechthoekig omgebogene, slechts even door de kurk stekende buis, waaraan twee kali-apparaatjes bevestigd waren. In elk dezer laatsten werden 15 C.C.^{1/10} normaal jodiumoplossing gebracht.

Om sporen meegevoerd jodium op te vangen werd het ontwijkende gas nog door eene oplossing van joodkalium gevoerd.

Nadat de geheele toestel zoodanig was ingericht, werd het waterbad verwarmd, en om de aanwezige lucht, die eene ontleding van het uitgedreven zwavelwaterstof zou kunnen te weeg brengen, te verwijderen, langzaam een stroom gewasschen kooldioxide doorgeleid.

Eerst toen ik verzekerd kon zijn, dat alle lucht was uitgedreven, werd door de trechterbuis eene hoeveelheid verdund zwavelzuur gegoten, die meer dan voldoende was, om alles te ontleden. Met het doorleiden van kooldioxide werd voortgegaan, terwijl de toevoer zoodanig geregeid werd, dat het slechts langzaam door de jodiumoplossing ging.

Deze ontkleurde zich in de eerste bolletjes onder afscheiding van zwavel, terwijl in de laatste geene ontleding was te bespeuren. Ongeveer tien uur werd dit voortgezet om zeker te zijn dat alle aanwezige zwavelwaterstof was uitgedreven en toen de toestel afgebroken. Geen spoor H₂S was meer door den reuk in de kolf waar te nemen. De jodium-oplossing werd in een bekeerglas gebracht, de bolapparaatjes met gedistilleerd water uitgewasschen en de verzamelde vloeistoffen met ^{1/10} normaal natriumhyposulfiet-oplossing getitreerd.

Er werden vereischt tot volkomen ontkleuring 6.8 CC, en dus waren ontleed 23,2 C.C. der jodiumoplossing, overeenkomende met 0,03944 gram zwavelwaterstof of 0,09048 gram natriumsulfide.

De vloeistof in de kolf werd door filtratie van de afgescheiden

bruine vlokken gescheiden; deze met gedistilleerd water voldoende afgewasschen en het filtraat plus waschwater met kaliumpermanganaat-oplossing getitreerd. (1 CC. dezer oplossing kwam overeen met 0,003356 gram gekristalleerd oxaalzuur of 0,002569 oxaalzuur-natrium.) 49,6 CC. waren noodig om de vloeistof zwak rood te kleuren, welke hoeveelheid zou overeenkomen met 0,177 gram oxaalzuur-natrium, en dus veel grooter is in verhouding tot de gevonden hoeveelheid natriumsulfide, dan uit de formule:

$$\text{C}_2 \text{S}_3 + 8 \text{Na O H} = 3 \text{Na}_2 \text{S} + \text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$$

zou volgen.

Door berekening toch blijkt dat de hoeveelheden $\text{Na}_2 \text{S}$ en $\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$ die volgens deze formule zouden moeten gevormd zijn, tot elkaar staan als 1 tot 0,573 terwijl gevonden werd eene verhouding van 1 tot 1,956.

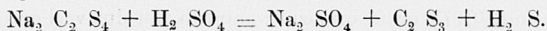
Deze sterke afwijking tusschen de berekende en gevonden verhouding bewijst, dat de ontleding niet op de door de formule uitgedrukte wijze geschiedt, óf ten minste dat nog andere ontledingen te gelykertijd plaats grijpen. Misschien ook blijven behalve oxaalzuur nog zwavelkoolstof-verbindingen in de oplossing en reduceeren deze eveneens een deel van het kaliumpermanganaat, waardoor de hoeveelheid oxaalzuur te groot wordt gevonden. Hoe dit zij, de uitkomst leert, dat op de aangegeven wijze het bewijs voor de, door de formule uitgedrukte, ontleding niet kan gegeven worden. Mogelijk zijn de resultaten beter, wanneer het oxaalzuur als oxaalzuur-calcium bepaald wordt.

Het optreden van oxaalzuur bij koking der verbinding $\text{C}_2 \text{S}_3$ met Na O H zou ook nog verklaard kunnen worden door aan te nemen, dat tegelyk met dit zuur een zout ontstaat van de samenstelling $\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{S}_4$, dat is het natriumzout van het zuur $\text{H}_2 \text{C}_2 \text{S}_4$.

Dit laatste, dat den naam zou verdienen van sulfoxaalzuur staat tot het gewone oxaalzuur als sulfoxaalzuur tot koolzuur

en het ontstaan daarvan kan voorgesteld worden door de formule
 $4 \text{C}_2 \text{S}_3 + 8 \text{Na O H} = 3 \text{Na}_2 \text{C}_2 \text{S}_4 + \text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$.

In de hoeveelheid zwavelwaterstof, die zich bij behandeling met zuren zou ontwikkelen, maakt dit echter geen verschil, daar het optreden van dit gas bewijst, dat de verbinding $\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{S}_4$ zou ontleed worden volgens de formule:



De hoeveelheid van dit laatste gas is dan gelijk aan die, welke volgens de eerste opvatting zou verkregen worden.

Uit gebrek aan tijd werd dit onderzoek niet verder voortgezet, maar de voorkeur gegeven aan een onderzoek naar de verhouding tot andere hydroxiden, die eenige voordeelen schenen te bezitten boven natriumhydroxide. Bij de volgende proeven werd bariumhydroxide gebruikt, daar bij vorming van oxaalzuur, dit in verbinding met barium als onoplosbaar zout zou achterblijven en door filtratie kon afgescheiden worden.

Een gedeelte der stof werd gedurende zes achtereenvolgende uren gekookt met overvloedig $\text{Ba H}_2 \text{O}_2$ en toen gefiltreerd. Op het filter bleef een lichtbruin poeder achter, dat onder opbruisen in chloorwaterstofzuur oploste, en dus bariumcarbonaat bevatte. Deze oplossing door koolzuur-natrium van barium bevrijd en met azijnzuur zuur gemaakt, gaf bij toevoeging van gipsoplossing een wit kristallijn neerslag van oxaalzuurcalcium. Ook hier wordt dus oxaalzuur gevormd.

De van het bariumoxalaat afgefilterde vloeistof was donkervioletrood gekleurd, en werd met gewasschen kooldioxide behandeld. Er ontwikkelde overvloedig zwavelwaterstof, terwijl tegelijk bariumcarbonaat en eene bruine stof werden neergeslagen. Zoolang H_2S onder de ontwijkende gassen kon aangetoond worden, werd met de doorvoering van kooldioxide voortgegaan, daar het optreden daarvan eene ontleding aantoonde.

Eerst toen een met azijnzuur-lood bevochtigd papiertje niet

meer zwart gekleurd werd, filtreerde ik de helder roodbruine vloeistof van het gevormd neerslag af. Het filtraat werd nog eens met kooldioxide behandeld en gaf bij voortdurend inleiden nog een gering praecipitaat, dat afgefiltreerd en bij het vroeger verkregene gevoegd, voor later onderzoek bewaard werd. De vloeistof, die nu niet merkbaar meer door CO_2 werd aangetast, verdampte ik snel tot droogwordens, waarbij nog geringe hoeveelheden eener bruine stof werden afgescheiden. Door filtratie verwijderde ik ook deze en verkreeg ten slotte een zwart, eenigzins kristallijn residu, dat in water en alcohol voor verreweg het grootste gedeelte, met donkerroodbruine kleur oploste.

Van deze teruggebleven verbinding werd het bariumgehalte bepaald door herhaald overgieten met zwavelzuur, uitdampen en gloeien en daarbij de volgende resultaten verkregen:

0,160 gram van het gedroogde residu gaf op deze wijze behandeld,	
0,126 gram bariumsulfaat, overeenkomende met 0.074 gram Ba,	
of	46,25%
0,298 gram gaven 0,241 gram BaSO_4 , overeenkomende met	
0,1417 gram Ba of	47,26%
0,0915 gram gaven 0,0745 gr. BaSO_4 overeenkomende met	
0,3438 gram Ba of	47,87%

Een ander deel der verbinding werd in water opgelost, de oplossing van sporen teruggebleven bruine stof afgefiltreerd en met natriumcarbonaat ontleed. Er ontstond een wit neerslag van bariumcarbonaat, terwijl de bovenstaande vloeistof rood gekleurd bleef. Deze laatste werd van het bariumcarbonaat afgefiltreerd en uitgedampt, waarbij zonder dat ontleding plaats vond eene donkergekleurde stof achterbleef.

Om overvloedig toegevoegd natriumcarbonaat te verwijderen, loste ik het residu in sterken alcohol op en filtreerde de roodbruine oplossing van het achtergebleven poeder af. Dit laatste bleek natriumcarbonaat te zijn.

De alcoholische oplossing gaf verdampt een donker gekleurd residu, waarin door herhaald overgieten met verdund zwavelzuur, uitdampen en gloeien het natriumgehalte werd bepaald.

De resultaten waren de volgende:

0,034 gram van de gedroogde stof gaf 0,025 gram Na_2SO_4 , overeenkomende met 0,00809 gram Na of . . . 23,80%
0,056 gram gaf op dezelfde wijze behandeld 0,041 gram

Na_2SO_4 , overeenkomende met 0,01328 gram Na of 23,71%

Het poedervormig neerslag, dat bij de behandeling der oorspronkelijke vloeistof met kooldioxide was neergeslagen, werd, ter verwijdering van het aanwezige bariumcarbonaat, met kokend verdund zoutzuur behandeld, daarmede herhaalde malen op een filter afgewassen, en eindelijk zoolang met kokend gedistilleerd water totdat dit bij verdamping niets meer achterliet.

Na droging was het een bruin poeder, dat bij verhitting onder toetreding van lucht, zwaveldioxide leverde, terwijl kool terug bleef, die bij voortgezet verhitten eveneens geheel verdween.

Ten opzichte van de verschillende oplossingsmiddelen verhiel het zich geheel als de oorspronkelijke verbinding C_2S_3 .

Ook de bepaling van het koolstofgehalte gaf daarmee overeenkomstige resultaten, nl.: (1)

0,138 gram leverde bij verbranding met chroomzuur-lood 0,100 gram CO_2 overeenkomende met 0,02727 gram C of 19,75%

0,109 gram leverde evenzoo behandeld 0,0815 gram CO_2 , overeenkomende met 0,02222 gram C of . . . 20,38%.

Brengt men het verschil als zwavel in rekening, zoo verkrijgt men voor de eerste analyse 80,25%, voor de tweede 79,62% en dus hoeveelheden, zeer nauwkeurig overeenkomende met die, welke door de verbinding C_2S_3 geleverd zouden worden.

(1) Bij de eerste dezer analyses werd 0,003, bij de tweede 0,005 gram H_2O opgevangen. Deze hoeveelheden werden, als waarschijnlijk afkomstig van uit de lucht aangetrokken water, niet in rekening gebracht.

	Gevonden.		Berekend.
C. . . .	19,75	20,38	20
S. . . .	80,25	79,62	80.

Een groot deel der aangewende stof wordt dus op deze wijze onveranderd terug verkregen en slechts een deel wordt ontleed onder vorming van oxaalzuur.

Trachten we nu de verkregene uitkomsten te verklaren, dan staan ons daarvoor twee wegen open.

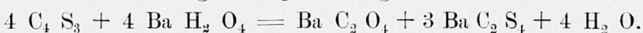
1^o. Een deel der verbinding $C_2 S_3$ wordt door het bariumhydroxide ontleed, volgens de formule:



Het bariumoxalaat blijft als onoplosbaar zout achter, terwijl het grootste deel $C_2 S_3$ door het bariumsulfide wordt opgelost, even als ook zwavelnatrium oplossend werkt.

Bij behandeling met kooldioxide wordt het bariumsulfide ontleed, onder ontwikkeling van zwavelwaterstof, terwijl het $C_2 S_3$, zijn oplossingsmiddel verliezende, met het bariumcarbonaat neerslaat. Dezelfde ontleding gebeurt ook bij gebruik van zwavelzuur, chloorwaterstofzuur enz.

2^o. De ontleding heeft plaats volgens de formule:



d. i. tegelijk met bariumoxalaat wordt eene bariumverbinding van een ander zuur gevormd, dat gedacht kan worden uit oxaalzuur door vervanging der zuurstof door zwavel te ontstaan en sulfoxalzuur zou moeten heeten.

Het eenige verschil tusschen deze twee mogelijke verklaringen is hierin gelegen, dat bij de eerste het $C_2 S_3$ slechts als opgelost door het bariumsulfide beschouwd wordt, terwijl bij de tweede eene verbinding van beiden wordt aangenomen.

Voor de eerste opvatting pleit de gemakkelijke ontleedbaarheid door kooldioxide, voor de tweede daarentegen het gevonden barium- en natriumgehalte der verkregen verbindingen met deze metalen.

Deze hoeveelheden toch verschillen weinig van die, welke door de barium- en natriumverbinding van de formule $Ba C_2 S_3$ en $Na_2 C_2 S_4$ zouden geleverd zijn, zooals uit de volgende vergelijking blijkt:

	Gevonden.	Berekend.
Ba . . .	46,25. 47,26 47,87	47,40%
Na . . .	23,80. 23, 71	23,23%

Ook de dubbele ontleding van de bariumverbinding met koolzuur natrium maakt de laatste opvatting waarschijnlijk.

Neemt men deze aan, dan zou het zout $Ba C_2 S_4$ door kooldioxide ontleed worden op de volgende wijze:

$Ba C_2 S_4 + CO_2 + H_2O = Ba CO_3 + C_2 S_3 + H_2 S$,
en alleen de laatste hoeveelheid uit de oplossing minder gemakkelijk worden neergeslagen.

Van daar de verkregen roodbruine vloeistof, die bij indamping door het in de lucht aanwezige kooldioxide gedeeltelijk verder wordt ontleed, en een slechts gedeeltelijk oplosbaar residu achterlaat.

Heeft de verdamping snel plaats dan ondergaat slechts een zeer klein gedeelte deze verandering en bestaat het residu hoofdzakelijk uit de verbinding $Ba C_2 S_4$.

Het natriumzout wordt door kooldioxide niet aangetast.

Gebrek aan tijd, en ook aan de noodige hoeveelheid der verbinding $C_2 S_3$, maakte het mij onmogelijk met deze onderzoekingen voort te gaan.

Ik hoop echter later door meerdere proefnemingen het al of niet bestaan van verbindingen der samenstelling $R_2 C_2 S_4$ te bewijzen.

Het meeste kans schijnt me daarvoor aan te bieden de natriumverbinding, daar deze door kooldioxide niet wordt aangetast en door uitdamping der oplossing onveranderd wordt verkregen.

Het is bovendien niet noodig, de oorspronkelijke met barium-

hydroxide verkregen vloeistof eerst met kooldioxide te behandelen, daar zij ook zonder dat door koolzuur-natrium wordt ontleed en onder afscheiding van bariumcarbonaat de beschreven roodbruine oplossing der natriumverbinding levert.

Misschien ook kan analyseeren van de koper- en zilververbindingen de oplossing in deze vraag geven. Zij worden gemakkelijk als bruingrijze en bruine neerslagen verkregen, door praecipitatie van de oplossing der natriumverbinding met koper- en zilverzouten; kwikzouten brengen geen neerslag teweeg.

Een verder onderzoek kon te beter gestaakt worden, daar het doel, waarmee deze onderzoekingen waren aangevangen, het verkrijgen van de verbinding $C_2 S_3$ bereikt was.

Het scheen nu eene gemakkelijke taak uitspraak te doen tusschen Löw, die deze zwavelkoolstof-verbinding bij de ontleding van het kooldisulfide door zonlicht meent verkregen te hebben, en Sidor, die opgeeft, dat het CS_2 in CS en S gesplitst wordt.

III.

Ontleding van kooldisulfide door het zonlicht.

HERHALING DER PROEVEN VAN SIDOT.

Op het voorschrift van Sidot vulde ik U-vormige glazen buizen van 0,0145 M. doorsnede en ongeveer 1,5 M. lengte met gezuiverde zwavelkoolstof. Het eene einde der buizen was dichtgesmolten, het andere tot een nauw buisje uitgetrokken, dat omgebogen werd om het binnendringen van atmospherisch neergeslagen water te verhinderen. Niet altijd werd dit doel bereikt, en sommige buizen bleken aan het eind der proefneming geringe hoeveelheden water te bevatten. Eene der buizen werd geheel gesloten om eene eventueele gasontwikkeling te kunnen opmerken, terwijl ook bij de andere steeds het gesloten been geheel met zwavelkoolstof gevuld werd.

Bij geene werd gasontwikkeling bespeurd.

De buizen werden bevestigd aan eene naar het zuiden geplaatste muur. Door het ongunstige jaargetijde was een veel langere tijd dan twee maanden, (zoolang duurden Sidot's proeven) noodig om eene voldoende hoeveelheid van het ontledingsprodukt te verkrijgen.

Eerst na zes maanden had zich aan de wand der buizen eene laag van eene bruingekleurde vaste stof afgezet, die dik genoeg was om te kunnen aannemen, dat zij bij voortgezette inwerking van het licht niet veel zou vermeerderen.

De punt van eene der buizen werd nu afgebroken, de zwavelkoolstof door een gewogen filter in een getareerd kolpje afgefiltreerd, en de buis eenige malen met zuivere zwavelkoolstof uitgespoeld.

Het zwak geel gekleurde filtraat werd uit een waterbad afgedistilleerd, waarbij eene geringe hoeveelheid van eene donkerrood gekleurde dikvloeibare stof terugbleef. Na langdurig verhitten op een waterbad en doorvoeren van een luchtstroom, werd dit residu vast en duidelijk kristallijn. Het kolfje werd nu na bekoeling gesloten en gewogen.

Gewichtstoename 0,059 gram.

Bij onderzoek bleek het zwavel te zijn, waarschijnlijk gekleurd door eene geringe hoeveelheid van de tweede uit de zwavelkoolstof gevormde verbinding, zooals ook door Sidor wordt opgegeven.

De aan de wanden der buis afgezette stof werd door middel van gedistilleerd water losgemaakt en op het filter gebracht.

Dit laatste ging niet zonder moeilijkheden, want ofschoon zij gemakkelijk van de wand losliet, bleven aanhoudend bij het uitgieten kleine deelen aan het glas kleven, en het uitspoelen moest vele malen herhaald worden, vóórdát alles uit de buis verwijderd was.

Het water bleef meest kleurloos; soms nam het eene lichtroode kleur aan en gaf bij verdamping geringe hoeveelheden eener bruine, bijna niet droog te krijgen stof, die niet nader onderzocht kon worden.

Dit laatste had slechts dan plaats, als in de buis zich een weinig water verzameld had.

Wat op het filter was verzameld, werd op een waterbad gedroogd, nog eenige malen met zwavelkoolstof afgewassen, opnieuw gedroogd, en wel in een luchtbad, bij ongeveer 120° C. en gewogen.

Opbrengst 0,061 gram.

Sidor geeft op, dat door hem steeds de gewichten dezer stoffen in verhouding van 3 tot 4 gevonden waren en inderdaad moet deze verhouding tusschen de afgescheiden produkten nagenoeg bestaan, wanneer de opgegeven ontleding de ware

is, en het kooldisulfide slechts gesplitst wordt in zwavel en koolmonosulfide.

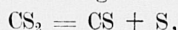
Dat zij echter ooit werkelijk gevonden is of zal worden, valt te betwijfelen en de opgave van SIDOR berust zeker ook meer op eene op den aard der ontledingsprodukten gegronde berekening, dan op zijne analyses.

De wel is waar geringe oplosbaarheid van de gevormde zwavelkoolstof-verbinding in kooldisulfide, door SIDOR opgegeven, en ook merkbaar uit de roodbruine kleur der teruggebleven zwavel, maakt eene dergelijke uitkomst, ook wanneer op de meest nauwkeurige wijze gewerkt wordt, onmogelijk.

Het gewicht van de zwavel moet daardoor vermeerderd, dat van het tweede ontledingsprodukt verminderd worden, en men behoeft bij het geringe deel der aangewende zwavelkoolstof, dat werkelijk ontleed wordt in zwavel en eene vaste zelfstandigheid, geene groote oplosbaarheid van dit laatste aan te nemen om belangrijke afwijkingen van de berekende hoeveelheden te verkrijgen.

Zoo zijn de bovenvermelde 59 mgr. zwavel en 61 mgr. vaste stof verkregen uit eene buis van 0,0145 M. middellijn en ongeveer 1.4 M. lengte.

Nemen we nu aan, dat deze voor 1 M. gevuld was, wat zeker te laag genomen is, en dus minstens 165 C.C. kooldisulfide bevatte of het soortelijk gewicht in aanmerking genomen \pm 210 gram, dan blijkt het, dat van deze hoeveelheid slechts 0,120 gram door het licht ontleed zijn, d. i. nog geen 0,06% Daaruit zou, volgens berekening uit de formule:



0,05142 gr. zwavel en 0,06858 koolmonosulfide verkregen moeten zijn en wanneer slechts 8 mgr. van het laatste in de 210 gram CS_2 zijn opgelost geweest, is de gevonden afwijking verklaard.

Eene tweede buis, op gelijke wijze behandeld, gaf de volgende resultaten:

Zwavel . . 0,076 gram. Vaste stof . . 0,080 gram,
 dus eene nagenoeg gelijke verhouding als bij de voorgaande.

De overige buizen werden eveneens behandeld, maar de verkregen hoeveelheden niet gewogen.

De verzamelde stof was lichtbruin van kleur, zeer licht en vlokkig en verhiel zich ten opzichte van de volgende oplossingsmiddelen, aldus:

Aether lost bij verwarming een weinig op;

Alkohol: sporen.

Zwavelkoolstof in de kookhitte een weinig.

Zwavelzuur neemt weinig op; bij verdunning slaan bruine vlokjes neêr.

Chloorwaterstofzuur laat de stof onveranderd.

Salpeterzuur lost haar met roode kleur op onder gasontwikkeling.

Kaliumhydroxide lost met bruine kleur op; door zuren wordt eene bruine stof neergeslagen.

Natriumsulfide lost gemakkelijk met roodbruine kleur op; door toevoeging van zuren ontstaat een bruin vlokkig neerslag.

Vergelijkt men deze uitkomsten met die, welke met de verbinding C_2S_3 zijn verkregen en in de tabel op blz. 58 en 59 zijn vermeld, dan blijkt het dat zij bijna geheel overeenkomen en de beide verbindingen zich dus bij eene oppervlakkige beschouwing, ten opzichte van de gebruikte oplossingsmiddelen gelijk gedragen. De verkregen uitkomsten geven geen antwoord op de vraag of we hier met C_2S_3 of CS te doen hebben, en daar, zooals hierboven is aangetoond, ook de verhouding tusschen de gevonden hoeveelheid zwavel en de zwavelkoolstof-verbinding onmogelijk in dezen beslissend kan zijn, moet naar andere middelen omgezien worden, om de verlangde zekerheid te verkrijgen.

De betrekkelijk geringe hoeveelheid stof, die bij de ontleding door het zonlicht verkregen was, maakte de keus dezer mid-

delen moeilijk. De meeste kans scheen mij nog aan te bieden, behalve de elementairanalyse, eene voortgezette behandeling met kokende hydroxiden, zoowel barium- als natriumhydroxide.

De verbinding C_2S_3 wordt door deze reagentiën gedeeltelijk ontleed, de verbinding, bij de inwerking van het zonlicht ontstaan, daarentegen volgens Sibor slechts opgelost en daar eene ontleding gemakkelijk kan aangetoond worden door het optreden van oxaalzuur, zoowel als de ontwikkeling van zwavelwaterstof bij de behandeling met zuren, moest hier het bewijs voor de identiteit of het verschil der beide verbindingen geleverd kunnen worden.

Een deel der verkregen stof werd gedurende zeven achtereenvolgende uren met overvloedig natriumhydroxide gekookt, de donkere vloeistof toen gefiltreerd, waarbij op het filter niets achterbleef, en in een glazen kolfje met overvloedig chloorwaterstofzuur behandeld. Het kolfje was met eene kurk gesloten, waarin een met azijnzuur-lood bevochtigd papiertje was bevestigd en werd aldus geruimen tijd op een waterbad verhit.

Het papiertje werd niet bruin gekleurd, en zwavelnatrium derhalve bij deze behandeling niet gevormd.

Evenmin kon oxaalzuur in de vloeistof, die van de rondrijvende bruine vlokken was afgefiltreerd, aangetoond worden.

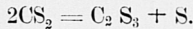
Eene elementairanalyse van de afgescheiden stof was onmogelijk, aangezien de hoeveelheid daarvoor onvoldoende bleek te zijn. Haar uiterlijk was echter gelijk aan dat van de oorspronkelijk aangewende stof.

Een ander deel leverde door eenigen tijd met bariumhydroxide te koken eene vloeistof van donkerbruine kleur op, die door filtratie van het terugblijvende werd afgescheiden. Dit laatste was donker gekleurd, en bevatte geene waarneembare hoeveelheden oxaalzuur.

Het filtraat met CO_2 behandeld, werd bijna geheel ontkleurd, en eene bruine stof neergeslagen.

Zwavelwaterstof kon in het ontwijkende gas niet worden aangetoond.

Deze twee proefnemingen bewijzen voldoende, dat de bruine stof, die bij inwerking van zonlicht uit kooldisulfide ontstaat, geen koolesquisulfide is en dat Löw, waarschijnlijk door de gelijke verhouding ten opzichte der verschillende oplossingsmiddelen, misleid, gedwaald heeft toen hij de ontleding wilde voorstellen door de formule :



Of aan het gevormde produkt echter de samenstelling CS toekomt, moest door de analyse worden bewezen.

De rest der stof werd daarvoor aangewend. Zij bleek slechts voldoende te zijn voor ééne zwavel- en ééne koolstofbepaling. De daarbij verkregen resultaten zijn de volgende :

0,158 gram van de gedroogde stof gaf met chroomzuur-lood op de gewone wijze verbrand 0,157 gram CO_2 , overeenkomende met 0,04282 gram of 27,10% C.
 0,128 gram, met kwikoxide en koolzuur-natrium, volgens J. RUSSELL in eene verbrandingsbuis gegloeid, gaf na oplossing in water, verzadiging met chloorwaterstofzuur en behandeling met chloorbarium, 0,673 gram Ba SO_4 , overeenkomende met 0,09244 gram of 72,11% S.

Deze hoeveelheden verschillen zoo weinig van die, welke uit de formule CS door berekening gevonden worden, dat er geen twijfel kan overblijven, of wij hebben hier eene verbinding voor ons, die de samenstelling CS bezit.

Eene vergelijking tusschen de berekende en gevonden hoeveelheden, toont dit duidelijk aan.

Gevonden :	Berekend :
27,10% C.	27,27% C.
72,11% S.	72,72% S.

Of nu echter deze stof het zoolang vruchteloos gezochte

koolmonosulfide is, dan wel eene polymeeere verbinding daarvan, daarover moeten nadere proefnemingen beslissen.

De laatste veronderstelling is de meest waarschijnlijke, daar het moeilijk is aan te nemen, dat eene verbinding van zoo eenvoudige samenstelling en gering molekulairgewicht, vast en niet vluchtig zou zijn. Ik hoop in vervolg van tijd deze onderzoekingen voort te zetten. Mochten anderen hetzelfde wenschen te doen, dan kan hun niet genoeg aanbevolen worden, een groot aantal buizen met zwavelkoolstof aan de werking van het zonlicht bloot te stellen, daar door de medegedeelde uitkomsten mijner proeven bewezen wordt, dat slechts eene geringe hoeveelheid der aangewende zwavelkoolstof, de ontleding in CS en S ondergaat.

STELLINGEN.

I.

Er bestaat eene verbinding van de samenstelling $C_2 S_3$; zij wordt gevormd bij de inwerking van natrium-amalgama op kooldisulfide.

II.

Het is waarschijnlijk, dat er verbindingen bestaan van de algemeene formule $R_2 C_2 S_4$ (sulfoxaalzuur).

III.

Kooldisulfide wordt door het zonlicht ontleed in zwavel en eene verbinding van de empirische formule $C S$.

IV.

Aan de methode van Cloëz voor de zuivering van kooldisulfide moet, bij eene toepassing in het groot, de voorkeur gegeven worden boven die van Sidot.

V.

De proefnemingen, door PLAIFAIR gedaan, (Quarterly Journal of the Chemical Society vol. XIII. 248—252) naar aanleiding van BAUDRIMONT's mededeeling over koolmonosulfide, verdienen niet dat vertrouwen, dat daaraan in de meeste leerboeken over scheikunde geschonken wordt. Zij moeten achterstaan bij die van BERTHELOT. (Institut 1859 pag. 354—355).

VI.

De tegenwoordig aangenomen beschouwingwijze over de valentie der koolstof moet gewijzigd worden.

VII.

In benzol zijn de zes waterstofatomen gelijkwaardig, bovendien zijn twee paar gelijk.

VIII.

Die chemische Anziehung ist eine Massenanziehung.

W. MÜLLER,
Poggendorff's Annalen
Band 154 S. 196.

IX.

Voor het gerechtelijk chemisch onderzoek van bloed moet de spectraal-analytische methode aanbevolen worden.

X.

De zwavelbepaling in organische verbindingen volgens J. RUSSELL is aan te bevelen.

XI.

De onoplosbaarheid van oxaalzuur-koper in water en in verdunde zuren is groot genoeg, om daarop eene volumetrische bepaling van dit metaal te grondvesten.

XII.

De invloed van het licht op de ontwikkeling der bloemen moet door nieuwe proefnemingen vastgesteld worden.

XIII.

Het door GORUP BESANEZ in verschillende kiemende zaden ontdekte pepton-vormende ferment, maakt het waarschijnlijk, dat de oplossing van de eiwitstoffen

bij de kieming op de zelfde wijze plaats grijpt, als bij de insecten-etende planten.

XIV.

De gebezigde methoden voor de bepaling der snelheid van het water in planten zijn onvoldoende.

XV.

De zee- en luchtströomingen kunnen niet voldoende verklaard worden uit de ongelijke verwarming der aardkorst en de asbeweging der aarde.

XVI.

De meteörieten zijn niet van plutonischen, maar van neptunischen oorsprong.

XVII.

Art. 9 der wet tot regeling van het Hooger Onderwijs maakt eene wijziging van het toelatings-programma der Hoogere Burgerschool en van Art. 15, 16 en 17 der wet op het Middelbaar Onderwijs dringend noodzakelijk.

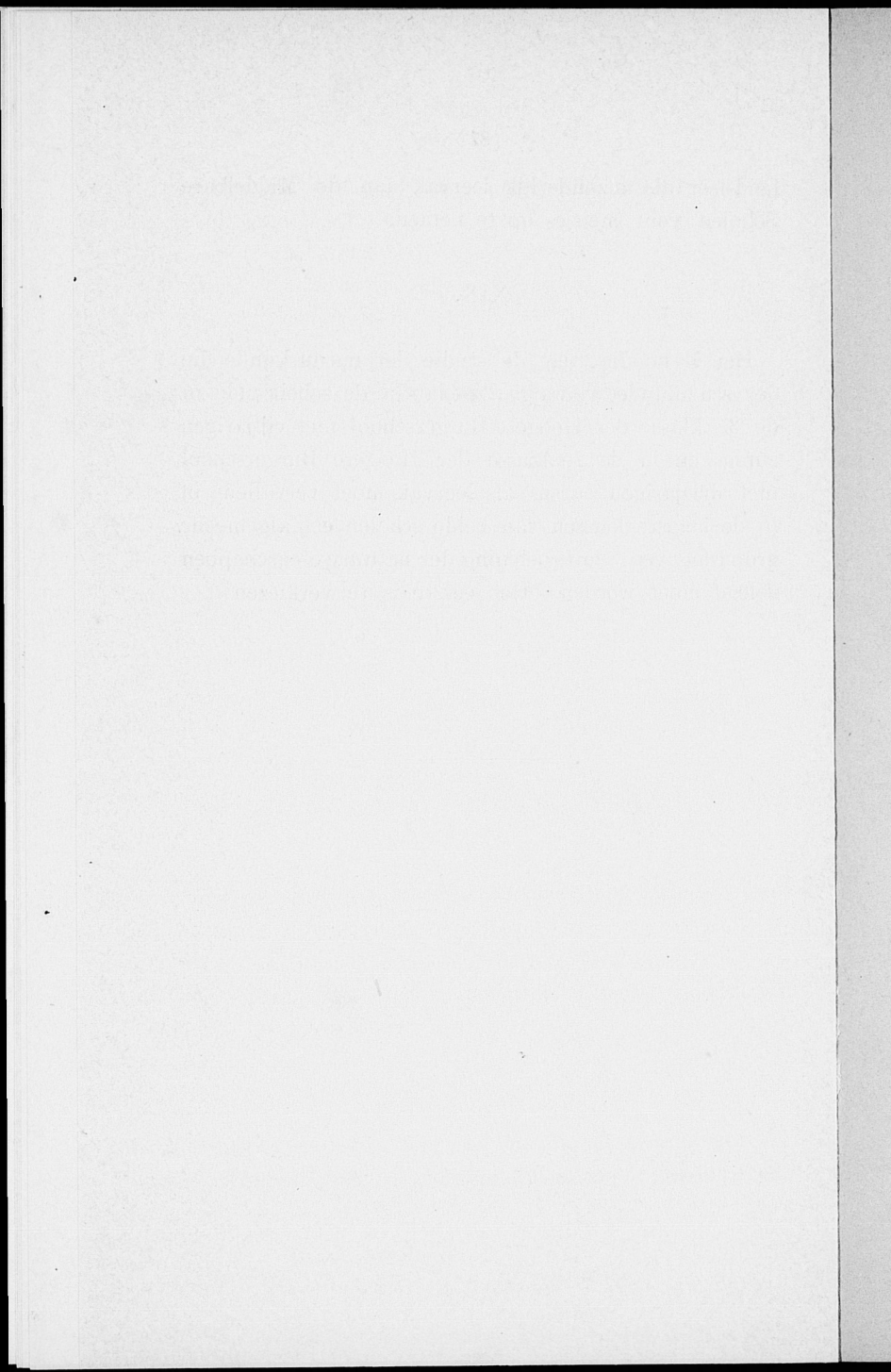
XVIII.

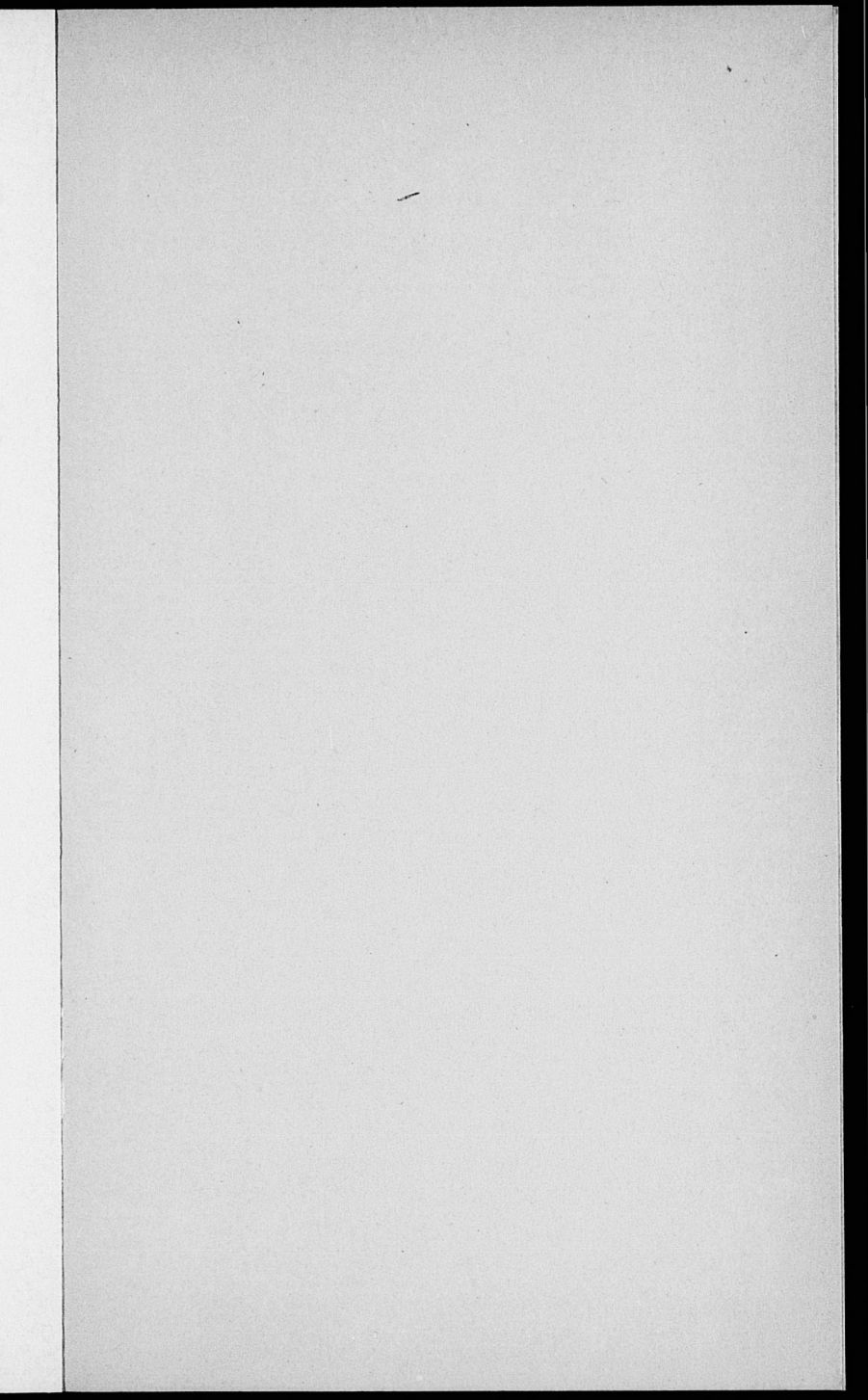
Bij eene goede regeling van het onderwijs in de natuurwetenschappen, is het niet raadzaam de gezond-

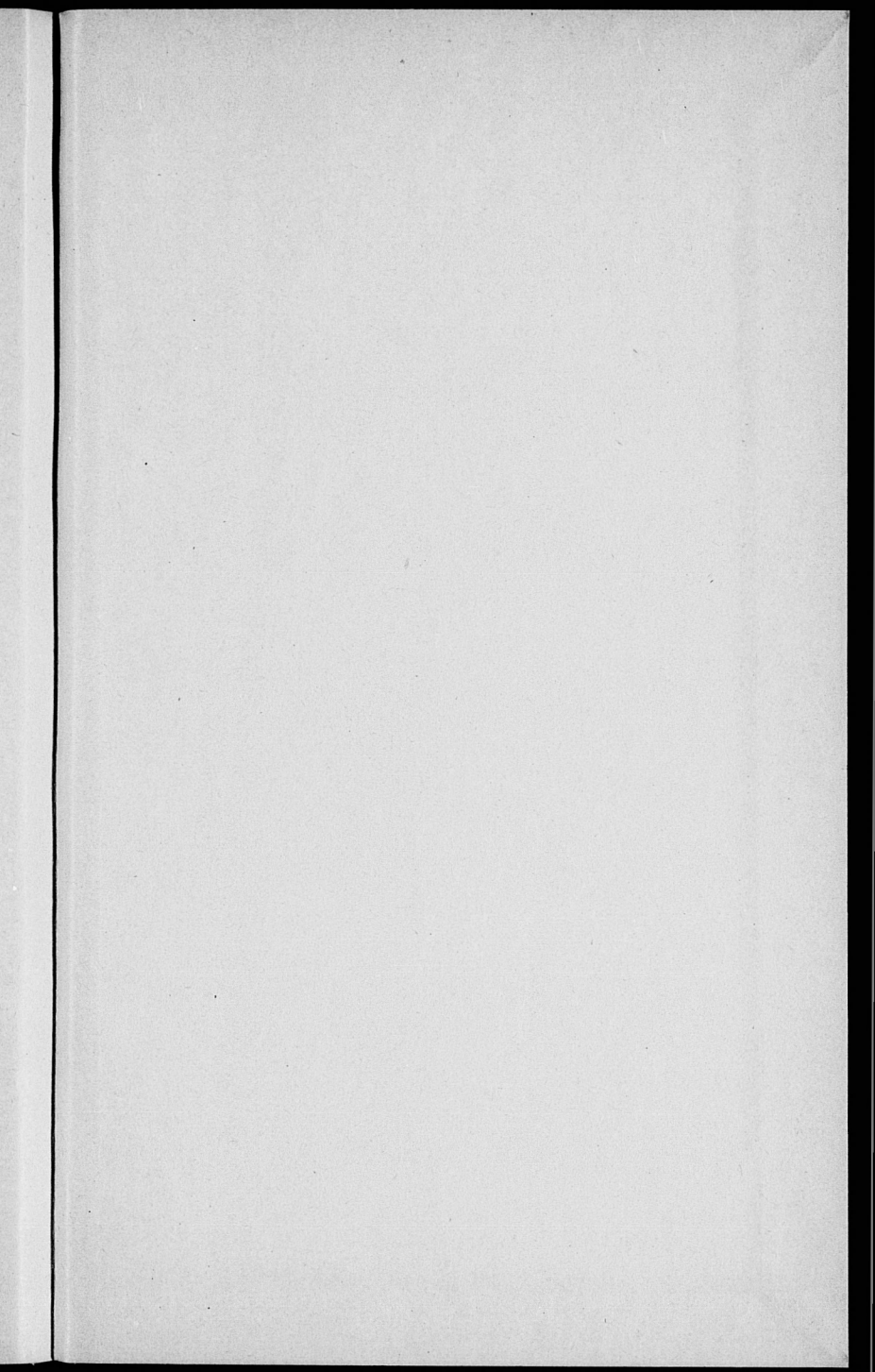
heidsleer als afzonderlijk leervak aan de Middelbare Scholen voor meisjes op te nemen.

XIX.

Het is noodig, dat de studie der natuurkunde die der scheikunde voorafga, zoodat òf de scheikunde in de 3e klasse der Hoogere Burgerschool met vijfjarigen cursus en in de 2e klasse der Hoogere Burgerschool met driejarigen cursus als leervak moet vervallen, òf in de laagste klassen van beide scholen een algemeene grondslag voor de beoefening der natuurwetenschappen gelegd moet worden. Het eerste is te verkiezen.







I

Gr

18