

Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C^nH^{2n} ;

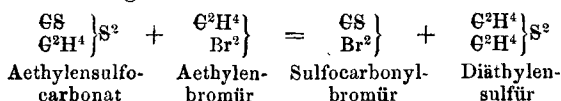
von Privatdocent Dr. *Aug. Husemann*.

Seit dem Jahre 1856, in welchem Wurtz die interessante Entdeckung der zweiatomigen Glycolalkohole machte, haben die Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^{2n} im erhöhten Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen. Während Wurtz, Simpson, Lourenço u. m. A. innerhalb weniger Jahre zahlreiche sauerstoffhaltige Verbindungen derselben darstellten, untersuchte Hofmann namentlich die vom Typus Ammoniak sich ableitenden Glieder. Die nachfolgenden Mittheilungen beziehen sich auf die im Ganzen noch wenig gekannten schwefelhaltigen Abkömmlinge jener Radicale.

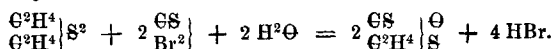
Im Juliheft des vorigen Jahrgangs dieser Annalen beschrieb ich den Sulfokohlensäure-Aethylenäther, $\frac{CS}{C^2H_4}\{S^2$. Die weitere Beschäftigung mit demselben führte zu einigen neuen Verbindungen, die zum Theil der Einwirkung von Salpetersäure ihre Entstehung verdanken, theils durch Behandlung jenes Aethers mit Aethylenbromür erhalten wurden.

Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther, $\frac{CS}{C^2H_4}\{\Theta$. — Läßt man mäßig verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur einige Tage auf Sulfokohlensäure-Aethylenäther einwirken, so verwandelt sich dieser unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine weiße Krystallmasse von Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther. Diese Art der Entstehung des letzteren bedarf keiner weiteren Erklärung. Complicirter ist eine andere früher von mir beob-

achtete Bildungsweise. Es ist nöthig, hier zu anticipiren, daß ein weiter unten zu beschreibender Körper, das Diäthylensulfür, $\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{S}^2$, auf eine Weise erhalten werden kann, die in der Gleichung :



ihren Ausdruck findet. Treffen nun die aus dieser Wechselwirkung neu hervorgehenden Producte Sulfocarbonylbromür und Diäthylensulfür im Entstehungsmoment mit Wasser zusammen, so erfolgt eine weitere Umsetzung nach folgender Gleichung :



Schon beim Erhitzen von nicht völlig trockenem Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür werden geringe Mengen des Aethylenoxysulfocarbonats gebildet; bringt man aber jene beiden Körper mit der aus den obigen Gleichungen sich ergebenden Wassermenge in eine mit aufsteigendem Kühlrohr versehene Retorte, erhitzt mehrere Stunden hindurch auf 150 bis 180° C. und destillirt darauf die gebildeten Producte im Wasserstoffstrome ab, so erstarrt das ölige Destillat an einem kühlen Orte zu einer Krystallmasse, in welcher die Menge des Oxysulfocarbonats beträchtlich diejenige des Diäthylensulfürs überwiegt.

Weit einfacher und ergiebiger übrigens als diese Art der Darstellung ist der zuerst genannte Weg, die Anwendung von Salpetersäure. Nachdem die gelben Krystalle des Sulfocarbonats sich in eine weiße Krystallmasse von Oxysulfocarbonat verwandelt haben, preßt man zwischen Fließpapier ab und krystallisirt einigemal aus Alkohol um. Man erhält alsdann zolllange, sehr dünne, schmale, völlig rectanguläre, orthorhombische Tafeln, die bei 31° C. schmelzen, im Was-

serstoffstrome unzersetzt destillirt werden können, weit weniger unangenehm riechen als das Sulfocarbonat, und sich in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin lösen. Aus den drei zuletzt genannten Lösungsmitteln krystallisirt das Oxysulfocarbonat nicht, sondern bleibt beim Verdunsten derselben als farbloses Oel zurück, das erst, wenn man einen Krystall desselben Körpers hineinwirft, plötzlich krystallinisch erstarrt.

Die Analysen führten zu der oben mitgetheilten Formel :

- I. 0,2656 Grm. gaben 0,2926 Grm. $C\Theta^2$ und 0,0825 Grm. $H^2\Theta$.
 II. 0,2978 Grm. gaben 1,156 Grm. $8Ba^2\Theta^4$.
 III. 0,191 Grm. gaben 0,743 Grm. $8Ba^2\Theta^4$.

Berechnet für $C^3H^4S^2\Theta$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C^3	36	30,00	30,045	—	—
H^4	4	3,33	3,45	—	—
S^2	64	53,33	—	53,39	53,42
Θ	16	13,34	—	—	—
	120	100,00.			

Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, in erhöhter nur sehr langsam auf diesen Körper ein. Zwar konnte das Auftreten von Aethylenmercaptan mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, da dieses einen höchst charakteristischen, äußerst penetranten Geruch besitzt und beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft in Schwefelwasserstoff und unlösliches amorphes weißes Aethylensulfür (C^2H^4S) zerfällt, auch war gleich von vornherein eine gewisse Menge des letzteren entstanden; dagegen gelang es mir nicht, das nur in kleiner Quantität gebildete stickstoffhaltige Product, welches vermuthlich zum Aethylenoxysulfocarbonat in der nämlichen Beziehung steht, wie das Xanthogenamid zum Aethyloxysulfocarbonat (Xanthogensäure-Aethyl-

äther) in der zur Analyse erforderlichen Menge und Reinheit zu erhalten.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Oxysulfocarbonat in der Wärme in *äthylenschweflige Säure* und Schwefelsäure.

Aethylenschweflige Säure (Disulfätholsäure), S^2O^2
 $\text{C}^2\text{H}^4, \text{H}^2 \backslash \text{O}^4$.

— Zur Darstellung dieser Säure kann statt der vorhergehenden Verbindung natürlich auch direct Sulfokohlensäure-Aethylenäther der Behandlung mit sehr concentrirter Salpetersäure unterworfen werden. Sie wurde übrigens schon 1856 von Hofmann und Buckton entdeckt und unter dem Namen „Disulfätholsäure“ in die Wissenschaft eingeführt. Diese Chemiker hatten sie durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Propionamid und Propionitril erhalten und bald darauf lehrte Buff ihre Darstellung durch Behandlung von Aethylenrhodanür mit Salpetersäure. Unsere Kenntnifs von dieser Säure erstreckt sich indess nur auf einige wenige Angaben über drei oder vier Neutralsalze derselben (man vgl. diese Annalen C, 148 bis 150 und 232 bis 234). Ich hielt es daher nicht für überflüssig, ihre Untersuchung noch einmal wieder aufzunehmen, um so mehr, als ihre Entstehung aus Aethylensulfocarbonat einen sehr bequemen Weg abgab, sie in größerer Menge darzustellen.

I. 0,4405 Grm. gaben 0,202 Grm. CO^2 und 0,131 Grm. H^2O .

II. 0,221 Grm. gaben 0,103 Grm. CO^2 und 0,068 Grm. H^2O .

III. 0,375 Grm. gaben 0,9028 Grm. $8\text{Ba}^2\text{O}^4$.

Berechnet für $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}^2\text{O}^6$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C^2	24	12,631	12,508	12,715	—
H^4	6	3,158	3,303	3,416	—
S^2	64	33,680	—	—	33,07
O^6	96	40,531	—	—	—
190			100,000.		

Da der gefundene Procentgehalt gut mit dem sich berechnenden übereinstimmte, da ich ausserdem beobachtet hatte, dafs Aethylsulfocarbonat bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure sich in *äthylschweflige Säure* verwandelt, da endlich Zusammensetzung und Eigenschaften des Baryum-, Silber- und Ammoniums Salzes mit den von Hofmann und Buckton und von Buff gemachten Angaben im Einklang waren, so konnte ich nicht darüber im Zweifel sein, dafs die von mir erhaltene Säure die Disulfätholsäure jener Chemiker sei.

Die zu den mitgetheilten Analysen verwandte Säure war in der Weise dargestellt, dafs die Auflösung des Aethylensulfocarbonats in rauchender Salpetersäure so lange im Wasserbade erwärmt und darauf unter wiederholtem Wasserzusatz verdunstet wurde, bis keine Entwicklung salpetriger Dämpfe mehr stattfand und der Ueberschufs der Salpetersäure möglichst verjagt war. Die saure Flüssigkeit wurde dann mit basisch-kohlensaurem Blei gesättigt, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Nachdem die milchweissen warzigen Krystalle von äthylen-schwefligsaurem Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt waren, blieb beim vorsichtigen Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ein stark saures, syrupdickes, farbloses Fluidum, welches unter einer Glasglocke über Schwefelsäure in kurzer Zeit zu einer weissen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Diese enthielt nach längerem Trocknen bei 100^0 kein Krystallwasser mehr und wurde in solchem Zustande zu den Analysen verwandt. Die blofs über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält 1 Molecul (H^2O) Krystallwasser. Entwässert sowohl als wasserhaltig ist die äthylen-schweflige Säure so ausserordentlich hygroscopisch, dafs sie in wenigen Minuten an der Luft völlig zerfließt. Die wasserleere Säure schmilzt bei 94^0 C., erstarrt aber erst wieder

bei 60° C. Die nur über Schwefelsäure getrocknete beginnt schon bei 60° C. zu schmelzen, aber die Verflüssigung ist erst bei 94° C. eine vollständige. In höherer Temperatur zerfällt sie. Aufser von Wasser wird sie auch von Alkohol leicht gelöst. — Ihre Salze sind fast sämmtlich leicht löslich und gut krystallisirbar. Sie werden durch Auflösen der Metalloxyde oder Metallcarbonate in der freien Säure erhalten. Saure Salze sind ungemein schwierig darzustellen.

Das *neutrale Kaliumsalz*, $\text{C}^2\text{H}^4, \text{K}^2 \left\{ \text{S}^2\text{O}^2 \right\} \Theta^4$, bildet dicke, farblose, vierseitige, klinorhombische, durch das basische Pinakoïd begrenzte Prismen und enthält kein Krystallwasser.

0,368 Grm., welche auch nach längerem Trocknen bei einer Temperatur von 140° nichts an Gewicht verloren hatten, hinterliessen nach heftigem Glühen 0,239 Grm. $\text{SK}^2\Theta^4$.

	Berechnet	Gefunden
K	29,38	29,15.

Das *saure Kaliumsalz*, $\text{C}^2\text{H}^4, \text{HK} \left\{ \text{S}^2\text{O}^2 \right\} \Theta^4 + 1\frac{1}{2} \text{H}^2\Theta$, schieft in weissen, harten Krystallkrusten an, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem grossen Ueberschufs der freien Säure versetzt und, ohne zu erwärmen, über Schwefelsäure verdunstet. Dunstet man die Lösung des sauren Salzes im Wasserbade ein, so krystallisirt beim Erkalten neutrales Salz heraus. Das Krystallwasser läfst sich bei 120° vollständig austreiben.

0,5835 Grm. verloren bei 120° 0,059 Grm. an Gewicht und hinterliessen nach dem Glühen, das unter Behandlung mit Schwefelsäure und mit kohlensaurem Ammoniak einige Male wiederholt wurde, 0,201 Grm. $\text{SK}^2\Theta^4$.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}^2\Theta$	10,59	10,11
K	15,28	15,48.

Das *neutrale Natriumsalz*, $\text{C}^2\text{H}^4, \text{Na}^2 \left\{ \text{S}^2\text{O}^2 \right\} \Theta^4 + 2\frac{1}{2} \text{H}^2\Theta$, gehört zu den am schönsten krystallisirenden Salzen der äthylen-

schwefligen Säure. Es bildet höchst regelmäfsig ausgebildete, wasserklare Achtlächner des orthorhombischen Systems, Combinationen von $\infty P.\check{P}\infty$. Das Krystallwasser geht bei 100° fort.

0,537 Grm. verloren bei 100 bis 120° 0,1055 Grm. an Gewicht und lieferten 0,2705 Grm. $SNa^2\Theta^4$.

	Berechnet	Gefunden
$H^2\Theta$	19,61	19,64
Na	16,48	16,32.

Das neutrale Ammoniumsalz, $\frac{S^2\Theta^2}{C^2H^4}, (NH^4)_2 \left\{ \Theta^4 \right.$, ist wasserfrei und krystallisirt in ausgezeichnet schönen, zolllangen, klinorhombischen Prismen, die nicht selten die einfache Combination $\infty P.P\infty$ sind. Mitunter ist statt des orthodiagonalen Domas nur die Endfläche vorhanden, bisweilen findet man auch beide Domen ausgebildet und hier und da beobachtet man auch ein verticales Pinakoïd. Es wurde schon von Buff analysirt. Ein saures Ammoniumsalz konnte ich nicht im Zustande der zur Analyse erforderlichen Reinheit erhalten.

Das neutrale Kalksalz, $\frac{S^2\Theta^2}{C^2H^4}, Ca^2 \left\{ \Theta^4 \right.$, ist ebenfalls wasserfrei und bildet kleine, durchsichtige, sehr scharfe, nahezu quadratisch erscheinende, rhombische Täfelchen, denen vereinzelte prismatische Formen beigemengt sind. Seine Löslichkeit in Wasser ist geringer als die der vorhergehenden Salze.

0,611 Grm. verloren selbst bei $180^\circ C$. nichts an Gewicht und lieferten 0,265 Grm $CCa^2\Theta^3$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	17,54	17,34.

Das neutrale Barytsalz tritt in zweierlei Formen auf, wasserfrei und mit Krystallwasser.

Das wasserfreie, schon von Hofmann und Buckton dargestellte Salz entsteht immer, wenn man eine reine Lösung der äthylenschwefligen Säure mit kohlensaurem Baryt

neutralisirt und darauf im Wasserbade zur Krystallisation verdampft. Es bildet feine, weiße, klinorhombische Prismen, die noch bei 180° kein Wasser verlieren, aber in etwas höherer Temperatur sich unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe zersetzen.

I. 0,543 Grm. lieferten bei der *Baryt*bestimmung 0,387 Grm. SBa^2O^4 .

II. 0,631 Grm. lieferten bei der *Schwefel*bestimmung 0,911 Grm. SBa^2O^4 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,19	41,87
S	19,68	19,81.

Das *wasserhaltige* Salz, $\frac{\text{S}^2\text{O}^2}{\text{C}^2\text{H}^4}, \text{Ba}^2\left\{\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}\right\}$, erhielt ich, als eine noch gelb gefärbte Auflösung von Aethylen-sulfocarbonat in der eben erforderlichen Menge rauchender Salpetersäure unmittelbar mit kohlensaurem Baryt gesättigt und nach der Filtration der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die sehr allmählig entstandenen Krystalle bildeten kleine, ausgezeichnet scharfe, orthorhombische Octaëder, die vielfach zu scheibenförmigen Krystallaggregaten zusammengelagert sind. Sie sind weit schwerer löslich als das wasserfreie Salz und gehen auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht in dieses über. Bei 100 bis 120° getrocknet stimmen sie in ihrer Zusammensetzung völlig mit dem wasserfreien Salz überein.

I. 0,984 Grm. verloren bei 100 bis 120° an Gewicht 0,0955 Grm.

II. 0,4467 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben bei der *Baryt*bestimmung 0,321 Grm. SBa^2O^4 .

III. 0,4408 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben bei der *Schwefel*bestimmung 0,643 Grm. SBa^2O^4 .

	Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden
H^2O	9,96	9,80.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Ba	42,19	42,08
S	19,68	20,01.

Das neutrale *Magnesiumsalz*, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4}, Mg^2 \{ \Theta^4 + 3H^2\Theta$, krystallisirt in farblosen, leicht löslichen, klinorhombischen Prismen und Tafeln. Von dem Krystallwasser geht die Hälfte bei 100° , die andere Hälfte aber erst bei 180° C. fort.

I. 0,753 Grm. verloren bei 100 bis 140° C. 0,0782 Grm., bei 170 bis 180° C. noch 0,0797 Grm., im Ganzen also 0,1579 Grm. an Gewicht.

II. 0,389 Grm. des *entwässerten* Salzes lieferten 0,201 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

		Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden	
			Gewichtsverlust bei $100-140^\circ$	Gesamt- verlust
$1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserverlust	10,15		10,38	—
3 " "	20,30		—	20,96.
		Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden	
Mg	11,32		11,17.	

Das neutrale *Zinksalz*, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4}, Zn^2 \{ \Theta^4 + 6H^2\Theta$, bildet perlmutterglänzende, klinorhombische Täfelchen. Von dem Krystallwasser wird das letzte Sechstel erst bei 175° ausgetrieben. Es ist leicht löslich und nach dem Entwässern sehr hygroskopisch.

I. 1,250 Grm. verloren bei 100 bis 120° C. 0,315 Grm., bei 170 bis 175° C. noch 0,066 Grm., also im Ganzen 0,381 Grm. an Gewicht.

II. 0,473 Grm. des völlig entwässerten Salzes lieferten 0,1505 Grm. Zinkoxyd.

		Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden	
			Gewichtsverlust bei $100-120^\circ$	Gesamt- verlust
5 Mol. Wasserverlust	24,93		25,2	—
1 " "	29,91		—	30,48.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Zn	25,69	25,51.

Das neutrale *Kupfersalz*, S^2O^2
 $\text{C}^2\text{H}^4, \text{Cu}^2\}$ $\Theta^4 + 4\text{H}^2\Theta$, kry-
 stallisirt in hellblauen, durchsichtigen, klinorhombischen Pris-
 men, an denen sich aufer den Flächen des Prismas meistens
 nur noch die basischen Endflächen finden. Es ist sehr lös-
 lich in Wasser. Von den 4 Mol. Krystallwasser, die es ent-
 hält, gehen $2\frac{1}{2}$ Mol. bei 100° , die letzten $1\frac{1}{2}$ Mol. aber erst
 bei 170° fort. Nach dem Verlust der ersten Wasserhälfte
 ist das Salz grün, das völlig entwässerte ist weifs.

I. 0,518 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 110°
 0,071 Grm., bei 170° noch 0,044 Grm., zusammen also 0,115
 Grm. an Gewicht.

II. 0,492 Grm. des völlig entwässerten Salzes lieferten 0,154 Grm.
 $\text{Cu}^2\Theta$.

	Berechnet	Gefunden	
		Gewichtsverlust bei $100-120^\circ$	Gesamt- verlust
$2\frac{1}{2}$ Mol. Wasserverlust	13,91	13,70	—
4 „ „	22,26	—	22,20.
	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden	
Cu	25,2	24,98.	

Das neutrale *Bleisalz*, S^2O^2
 $\text{C}^2\text{H}^4, \text{Pb}^2\}$ $\Theta^4 + 1\frac{1}{2}\text{H}\Theta$, stellt
 weisse, aus schlecht ausgebildeten Krystallblättchen von nicht
 bestimmbarer Form zusammengesetzte Krusten dar, die sich
 in Wasser leicht lösen. Das Krystallwasser wird bei 100°
 vollständig ausgetrieben.

0,923 Grm. verloren beim Trocknen 0,058 Grm. an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}^2\Theta$	6,39	6,28.

Das neutrale *Silbersalz*, S^2O^2
 $\text{C}^2\text{H}^4, \text{Ag}^2\}$ Θ^4 , ist wasserfrei und
 krystallisirt in farblosen, dünnen, klinorhombischen Tafelchen,

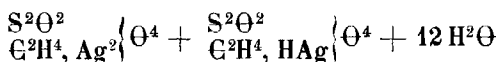
die sich sehr leicht in Wasser lösen. Es wurde bereits von Hofmann und Buckton analysirt.

I. 0,803 Grm. hinterliessen 0,429 Grm. metallisches Silber.

II. 0,491 Grm. gaben 0,108 Grm. CO_2 und 0,048 Grm. H_2O .

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Ag	53,46	53,42	—
C	5,94	—	5,98
H	0,99	—	1,08.

Ein saures Silbersalz von der Formel



entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem beträchtlichen Ueberschufs der freien Säure versetzt und über Schwefelsäure verdunstet. Es bildet undurchsichtige, milchweisse, kugelige Krystallaggregate, die bei 120^0 ihren Wassergehalt vollständig verlieren. Das entwässerte Salz ist hygroscopisch.

0,512 Grm. verloren zwischen 100 und 120^0 C. 0,124 Grm. an Gewicht und hinterliessen darauf nach heftigem Glühen 0,180 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	23,55	24,21
Ag	46,22 (für entwässertes Salz)	46,39 (im entwässerten Salze).

Das neutrale Quecksilberoxydsalz, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4}, Hg^2 \{ O^4 + 6 H^2O$, krystallisirt in langen, dünnen, klinorhombischen, sehr leicht löslichen Prismen mit 6 Mol. H^2O , welche bei 100^0 völlig entweichen.

0,924 Grm. verloren beim Trocknen 0,202 Grm. an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	21,77	21,86.

Das neutrale Quecksilberoxydsalz, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4}, hg^2 \{ O^4 + H^2O$, bildet weisse, schwer lösliche Krusten, die sich mit vielem Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ein gelbes, äusserst

schwer lösliches basisches Salz und in ein saures leicht lösliches Salz zerlegen.

I. 0,531 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,016 Grm. an Gewicht.

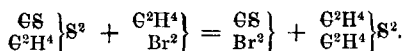
II. 0,472 Grm. verloren 0,0145 Grm.

III. 0,277 Grm. des entwässerten Salzes lieferten 0,222 Grm. HgCl .

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
H^2O	2,99	3,2	3,07	—
Hg	68,01 (für entw. Salz)	—	—	67,87 (des entw. Salzes).

Diäthylensulfür, $\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{S}^2$. — Dieser Körper wurde von mir zuerst durch längeres Erhitzen von Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür in einer aufrechtstehenden und mit langem Kühlrohr verbundenen Retorte erhalten. Seine Bildung vollendet sich am Besten bei einer Temperatur von etwa 150° C. Sobald das Entweichen der während des Processes in reichlichster Menge auftretenden Nebel von Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff aufgehört hatte, wurde das entstehende feste Diäthylensulfür bei etwas höherer Temperatur in einem Wasserstoffstrome übersublimirt. Waren die in die Retorte gebrachten Materialien nicht wasserfrei, so erzeugt sich, wie bereits oben erwähnt wurde, gleichzeitig etwas Aethylenoxysulfocarbonat. In der Retorte bleibt ein beträchtlicher kohligter Rückstand.

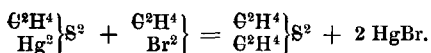
Das in der Vorlage condensirte, schwach gelblich gefärbte krystallinische Product wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol blendend weiß. — Die nachstehende Gleichung erläutert den Vorgang :



Es gelang mir zwar nicht, das eine Product dieser Reaction, das Sulfocarbonylbromür, zu isoliren; jedoch spricht für die Richtigkeit der gegebenen Erklärung das während

der ganzen Dauer des Processes zu beobachtende Ausströmen von Brom- und Schwefelwasserstoff, da das in die Luft entweichende Bromür mit dem atmosphärischen Wasser diese Gase als Zersetzungsproducte liefern muß.

Nachdem auf Grund der unten anzuführenden Experimentalversuche die mitgetheilte Formel aufser Zweifel gesetzt war, lag es nahe, zu erwarten, daß dieser Körper, analog der Bildung von Aethyläther aus Aethylalkohol oder Kaliumalkoholat und Aethylbromür, durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Aethylenmercaptan oder Aethylensulfhydrargyrat zu erhalten sein würde.



Diese Voraussetzung bestätigte sich vollständig. Trockenes Aethylensulfhydrargyrat, erhalten durch Ausfällung einer alkoholischen Lösung von Aethylenmercaptan mit Quecksilberchlorid, wurde mit der äquivalenten Menge Aethylenbromür in eine mit aufsteigendem Kühlrohr verbundene Retorte gebracht. Nachdem etwa 6 Stunden im Oelbade auf 150 C. erhitzt war, konnte eine reichliche Menge Diäthylensulfür im Wasserstoffstrome übersublimirt werden.

Von besonderem Interesse ist eine dritte Bildungsweise dieses Körpers. Im Jahr 1839 wurde von Löwig und Weidmann (Poggendorf's Annalen XXXVI, 81 und XXXIX, 128) durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Aethylenchlorür das weißse amorphe Aethylensulfür (C^2H^4S) erhalten. Erhitzt man diese Verbindung, die man mittelst Aethylenbromür in wenigen Minuten darstellen kann, im zugeschmolzenen Glasrohr mit Schwefelkohlenstoff einige Tage hindurch auf 160 bis 170° C., so findet keine directe Vereinigung zu Sulfokohlensäureäthyläther statt, wie ich dieß erwartete, sondern das Aethylensulfür verwandelt sich fast seiner ganzen Masse nach in

Diäthylensulfür. Die nämliche Umsetzung erfolgt, wenn man die Verbindung von Löwig und Weidmann für sich allein längere Zeit einer Temperatur von etwa 160° C. aussetzt. In diesem Falle tritt jedoch gleichzeitig ein gelber, flüssiger, unangenehm riechender Körper auf und es bleibt ein beträchtlicher kohligter Rückstand in der Retorte. Wird das Aethylensulfür rasch im Glasröhrchen erhitzt, so bildet sich nur eine geringe Menge des Diäthylensulfürs; es scheint demnach die Entstehung des letzteren an eine bestimmte Temperatur geknüpft zu sein.

Das Diäthylensulfür krystallisirt aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden, tannenzweigartig verwachsenen Nadeln und Blättchen, während in ätherischer Lösung beim freiwilligen Verdunsten dicke harte, öfters $\frac{1}{3}$ Zoll lange, glasglänzende Prismen mit stark spiegelnden Flächen entstehen. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an und sind meistens Combinationen von $\infty P.O.P.(P\infty)$; mitunter beobachtet man auch Zwillingsformen, welche durch die beim Gyps so häufig auftretende Combination $(\infty P\infty).\infty P.-P$ gebildet werden. Kochender Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen sie gut; auch Wasser nimmt sehr geringe Mengen davon auf. Sie sind unzersetzt sublimirbar. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbeträchtliche Verflüchtigung wird bei 56° C. bereits so lebhaft, dafs sich an den Wandungen des Glasröhrchens binnen wenigen Minuten ein Krystallsublimat bildet. Bei sehr langsamer Sublimation entstehen kleine, ungemein scharfe und stark lichtbrechende Krystalle, während bei raschem Sublimiren sich gröfsere dendritische Bildungen erzeugen. Der Schmelzpunkt liegt bei 111° C., der Siedepunkt ungefähr bei 200° C. Der Geruch des Diäthylensulfürs ist ein höchst intensiver, aber nicht gerade unangenehmer.

- I. 0,2916 Grm. gaben 0,176 Grm. H^2O und 0,430 Grm. CO^2 .
- II. 0,253 Grm. gaben 0,1544 Grm. H^2O und 0,3718 Grm. CO^2 .
- III. 0,354 Grm. gaben 1,390 Grm. SBa^2O^4 .
- IV. 0,15 Grm. gaben 0,586 Grm. SBa^2O^4 .
- V. 0,2258 Grm. gaben 0,885 Grm. SBa^2O^4 .

Aus diesen Analysen berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel C^2H^4S .

Berechnet			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^2	24	40	40,20	40,08	—	—	—
H^4	4	6,666	6,70	6,78	—	—	—
S	32	53,334	—	—	53,88	53,6	53,74
	60	100,000.					

Eine nach der Methode von Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab folgende Zahlen :

Gewicht des leeren Ballons . . 17,1417 Grm.

Temperatur der Luft während der

Wägung des leeren Ballons . 21^0 C.

Temperatur des Bades . . . $261^0,5$ C. = $256^0,8$ des
Luftthermometers.

Gewicht des mit Dampf gefüllten

Ballons 17,246 Grm.

Barometerstand während der Wägung

des leeren Ballons . . . 746,4^{mm}.

Barometerstand während des Zu-

schmelzens 749^{mm}.

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte zu 4,280. Der Formel $C^4H^8S^2$ entspricht die Zahl 4,155. Für diese Verdoppelung der einfachsten Formel sprechen auch die verschiedenen oben angeführten Bildungsweisen dieses Körpers. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß er dem Aethylen-sulfür polymer ist und zu demselben in der nämlichen Beziehung steht, wie das neuerdings von Wurtz entdeckte Diäthylenoxyd, $\left. \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \right\} O^2$, zum Aethylenoxyd (diese Annalen CXXII, 354). Keineswegs aber ist er mit dem Aethylen-

sulfür identisch *). Abgesehen davon, daß das letztere ein amorpher, geruchloser, unlöslicher und nicht flüchtiger Körper ist, zeigen beide auch ein durchaus verschiedenes chemisches Verhalten, namentlich gegen Brom und Salpetersäure. Auch der 1848 von Weidenbusch (diese Annalen LVI, 158) beschriebene Sulfaldehyd (Acetylmercaptan) = $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{S} \\ \text{H} \end{matrix}$ besitzt gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Diäthylensulfür, unterscheidet sich aber von diesem, wie ich mich nach der zum Zweck der Vergleichung vorgenommenen Darstellung des ersteren leicht überzeugte, schon in der auffallendsten Weise durch seine physikalischen Eigenschaften.

Salzsäure ist ohne Einwirkung auf das Diäthylensulfür. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Mit rauchender Salpetersäure färbt es sich blutroth, aber die Färbung verschwindet rasch und es entsteht unter Erwärmung und heftiger Entwicklung salpetriger Dämpfe eine gelbliche Lösung, die beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse von *Diäthylensulfoxyd* erstarrt, einem Körper, dessen Bildung auf einer einfachen Sauerstoffaddition beruht. In ganz ähnlicher Weise wie mit dem Sauerstoff verbindet sich das Diäthylensulfür mit Chlor, Brom und Jod, jedoch nicht mit Cyan. Seine alkoholische Lösung wird durch die weingeistigen Auf-

*) Man vergleiche Crafts' Mittheilungen über Schwefeläthylen, diese Annalen CXXIV, 110. Crafts publicirte etwa zu derselben Zeit (Compt. rend. LIV, 1277), als ich der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen einen Bericht über das Diäthylensulfür (bereits von mir erwähnt im November 1861, Nr. 17 der Göttinger Nachrichten), sowie dessen Verbindungen und Derivate vorlegte (Göttinger Nachrichten Nr. 16, Juli 1862), eine Untersuchung, welche den nämlichen Körper betrifft, hält denselben aber für krystallisirtes Aethylensulfür von der Formel $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}$.

lösungen der Haloïdsalze des Quecksilbers, des Platin- und Goldchlorids, sowie des Silbernitrats gefällt. Die entstandenen Niederschläge sind krystallinische Doppelverbindungen und können meistens aus kochendem Alkohol, der sie freilich nur schwierig löst, deutlicher krystallisirt erhalten werden. Vermischt man dagegen Diäthylensulfür in alkoholischer Lösung mit Zink- oder Magnesiachlorür, mit Kobaltnitrat, mit Blei- oder Baryumacetat, so entsteht keine Fällung und beim Verdunsten krystallisirt das erstere unverändert wieder aus. Ammoniak und weingeistige Kalilösung sind ohne Einwirkung.

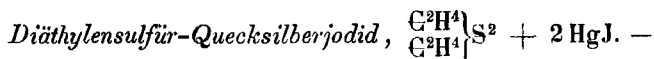
Diäthylensulfür-Quecksilberchlorid, $\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix} \{ S^2 + 2 HgCl.$

— Weisses, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslicher ist, über 200^0 C. sich in Diäthylensulfür, Quecksilberchlorid und andere unangenehm riechende Zersetzungsproducte zerlegt und mit ätzenden Alkalien sich in Chlormetall, Quecksilberoxyd und Diäthylensulfür umsetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt erst in der Siedehitze unter Bildung von *Diäthylensulfoxyd* ein. — Vermischt man Diäthylensulfür und Quecksilberchlorid in warmer concentrirter Lösung, so entsteht eine Verbindung mit höherem Quecksilbergehalt :

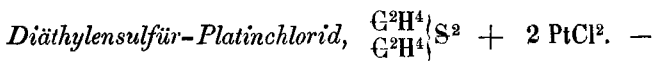
$\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix} \{ S^2 + 3 HgCl.$

Diäthylensulfür-Quecksilberbromid, $\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix} \{ S^2 + 2 HgBr.$

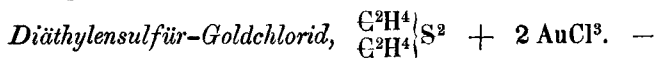
— Weisse weiche seideglänzende Krystallblättchen, die von Wasser beinahe gar nicht, von heissem Alkohol aber nur in äufserst geringer Menge gelöst werden. Aus kochendem Weingeist krystallisiren dünne, stark lichtbrechende Flitterchen, die unter dem Mikroskop theils als gröfsere geschobene Tafeln, theils als scharf ausgebildete rhombische Prismen erscheinen. Das Verhalten gegen Alkalien und Salpetersäure gleicht demjenigen der vorstehenden Verbindung.



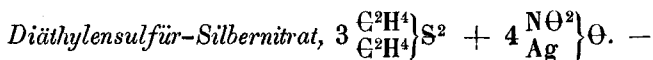
Beim Vermischen einer heifs gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Alkohol mit einer weingeistigen Auflösung von Diäthylensulfür scheiden sich sogleich prachtvoll glänzende, stark lichtbrechende Flitterchen und Blättchen aus, die beim Trocknen sich zu weichen, seideglänzenden Massen zusammenlagern. Die Löslichkeitsverhältnisse und das chemische Verhalten sind denen der beiden vorhergehenden Verbindungen ähnlich. Aus heifsem Alkohol erhält man bei sehr langsamem Erkalten ungemein scharfe, mikroskopische Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehören und Combinationen von $\infty P. \infty \bar{P} \infty .0 P$ oder von $\infty P. \infty \bar{P} \infty .P.$ sind. Die durch Fällung gebildeten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als rectanguläre oder geschobene Täfelchen.



Hell orangefarbenes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher ist, als die Quecksilberverbindungen.



Eine alkoholische Lösung von Goldchlorid erzeugt in einer kalt gesättigten Lösung von Diäthylensulfür einen amorphen, lebhaft zinnoberrothen Niederschlag, der sich in Wasser nicht, besser in kochendem Alkohol löst und daraus beim Erkalten als rothes krystallinisches Pulver sich ausscheidet.



Beim Zusammenbringen der betreffenden Körper in alkoholischer Lösung entsteht ein weißer, aus feinen Krystallflittern bestehender Niederschlag, der sich in absolutem Alkohol sehr schwer, viel besser in heifsem verdünntem Weingeist und Wasser löst. Aus der erkaltenden Lösung schiefen

kleine, weisse, dem klinorhombischen Systeme angehörende prismatische, seltener tafelartige Krystalle an. Sie schwärzen sich im Lichte, zersetzen sich schon beim Erwärmen auf $140^{\circ} C.$, zerlegen sich mit Salzsäure in Chlorsilber, Salpetersäure und Diäthylensulfür, und zeigen gegen Natronlauge und Salpetersäure ein ähnliches Verhalten wie die vorhergehenden Verbindungen.

Diese Silbernitratverbindung hat gleiche procentische Zusammensetzung mit dem von Weidenbusch (diese Annalen LVI, 158) beschriebenen *Sulfaldehyd-Silbernitrat*, ist damit aber keineswegs identisch. Das letztere krystallisirt in fast quadratischen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist weit löslicher in Wasser und *verpufft* beim Erhitzen im Glasröhrchen, unter lebhafter Entwicklung salpetriger Dämpfe.

Die Formeln aller hier beschriebenen Verbindungen des Diäthylensulfürs wurden aus den Metall-, Schwefel- und Chlor-, resp. Brom- und Jodbestimmungen derselben abgeleitet.

Diäthylensulfobromür, $\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \{ S^2, Br^4$. — Gepulvertes Diäthylensulfür färbt sich im Contact mit trockenem Bromdampf in wenigen Augenblicken gelb und verwandelt sich bei öfterem Umrühren in kurzer Zeit vollständig in einen citronengelben Körper. Ungleich bequemer erhält man denselben, wenn man zu einer Auflösung des Sulfürs in völlig entwässertem Schwefelkohlenstoff oder Aether so lange trockenes Brom hinzufügt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Der entstandene citronengelbe amorphe Niederschlag muß möglichst rasch mit den genannten Flüssigkeiten gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Analysen führen zu der mitgetheilten Formel :

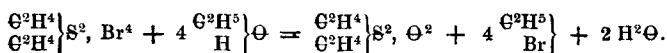
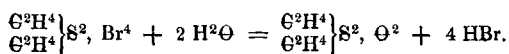
- I. 0,523 Grm. lieferten 0,2119 Grm. $\Theta\Theta^2$ und 0,09 Grm. $H^2\Theta$.
- II. 0,4015 Grm. lieferten 0,6819 Grm. AgBr.

III. 0,217 Grm. lieferten 0,368 Grm. AgBr.

IV. 0,4325 Grm. lieferten 0,466 Grm. SBa^2O^4 .

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^4	48	10,909	10,89	—	—	—
H^8	8	1,818	1,93	—	—	—
S^2	64	14,543	—	—	—	14,82
Br^4	320	72,73	—	72,26	72,17	—
	440	100,000.				

Das Diäthylensulfobromür ist ein sehr unbeständiger Körper. Es stößt in Berührung mit feuchter Luft fortwährend Bromwasserstoffdämpfe aus, und kleinere Mengen desselben verwandeln sich innerhalb weniger Stunden durch Zersetzung mit dem atmosphärischen Wasser vollständig in die weißen scharfen Krystalle des weiter unten zu beschreibenden Diäthylensulfoxyds $= \frac{\text{C}^2\text{H}^4}{\text{C}^2\text{H}^4}\{\text{S}^2, \text{O}^2\}$. Erwärmtes Wasser und kochender Alkohol, sogar völlig wasserfreier, bewirken die nämliche Verwandlung in wenigen Augenblicken.



Eine gleiche Wirkung üben die ätzenden und kohlen-sauren Alkalien in der kürzesten Frist schon in der Kälte aus. Leitet man trockenes Ammoniakgas zu dem in Aether suspendirten Bromür, so färbt es sich anfangs blutroth, bei längerem Einleiten aber tritt völlige Entfärbung ein. Die abfiltrirte ätherische Lösung enthält jetzt Diäthylensulfür, und der auf dem Filter bleibende unlösliche Theil besteht aus Bromammonium und einem gelblichen, amorphen, dem Acetamid ähnlich riechenden Körper, dessen Untersuchung bisher noch nicht die erforderlichen Aufschlüsse über seine chemische

Constitution ergab. Schüttelt man das in Aether oder Schwefelkohlenstoff vertheilte Bromür mit metallischem Quecksilber, so entsteht Diäthylensulfür-Quecksilberbromid.

Bei 70^0 C. verliert das Bromür bereits Brom; bei 92^0 färbt es sich grau und schmilzt bei 96^0 unter starkem Aufschäumen und reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit. Dabei setzt sich im oberen Theile des Röhrchens ein aus langen weissen Prismen bestehendes Sublimat an.

Diäthylensulfochlorür, $\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix} \{ S^2, Cl^4$. — Leitet man in eine Auflösung des Diäthylensulfürs in sorgfältig entwässertem Schwefelkohlenstoff trockenes Chlorgas, so scheidet sich ein weißer amorpher Körper aus, der sich so rasch an der Luft in Salzsäure und Diäthylensulfoxyd zersetzt, daß es mir bis jetzt unmöglich war, ihn der Analyse zu unterwerfen. Die angenommene Formel unterliegt indess in Anbetracht der Bildungs- und Zersetzungsweise dieses Körpers wohl keinem Zweifel. Er ist alsdann polymer dem von Guthrie (diese Annalen CXIII, 277) beschriebenen Aethylendichlorosulfid, einer gelbbraunen, senfölig riechenden Flüssigkeit.

Diäthylensulfojodür, $\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{smallmatrix} \{ S^2, J^4$. — Fügt man Jod zu einer gesättigten Auflösung von Diäthylensulfür in Aether, Weingeist oder Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange, stark metallglänzende, bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem aber eisenschwarz erscheinende Nadeln aus, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie sind luftbeständig, werden weder von Wasser noch von kochendem Alkohol, der sie gut löst, verändert, verlieren aber schon unter 100^0 C. Jod. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 132 bis 133^0 . In stärkerer Hitze tritt vollständige Zersetzung ein.

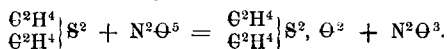
- I. 0,2164 Grm. lieferten 0,3218 Grm. AgJ.
 II. 0,205 Grm. lieferten 0,3042 Grm. AgJ.
 III. 0,4188 Grm. lieferten 0,3058 Grm. $\text{SBa}^2\Theta^4$.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
J	80,89	80,14	80,22	—
S	10,19	—	—	10,03.

Breitet man das von Schwefelkohlenstoff feuchte Jodür zum Abtrocknen auf Papier aus, so efflorescirt auf demselben in kurzer Zeit eine lockere, schneeartig weisse Krystallmasse, die, wenn sie sorgfältig getrennt und auf ein Schälchen gebracht wird, hier sogleich in Wassertröpfchen und schwarzes Jodür zerfällt. Ich glaube, diese Efflorescenzen für ein nur bei niederer Temperatur bestehendes Hydrat halten zu müssen.

Durch metallisches Quecksilber wird das Jodür in ähnlicher Weise zerlegt, wie das Bromür. Beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit in Alkohol gelöstem Quecksilberjodid scheidet sich sofort Diäthylensulfür-Quecksilberjodid unter Freiwerden von Jod aus.

Diäthylensulfoxyd, $\begin{smallmatrix} \Theta^2\text{H}^4 \\ \Theta^2\text{H}^4 \end{smallmatrix} \{ \text{S}^2, \Theta^2 \}$. — Es wurde bereits erwähnt, daß dieser Körper sowohl durch Zersetzung der Brom- und Chlorverbindungen des Diäthylensulfürs mit Wasser, als auch durch Behandlung des letzteren mit starker Salpetersäure erzeugt werden kann. Die letztere Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :



Er ist sehr leicht löslich in Wasser, wird dagegen von absolutem Alkohol und Aether nur in sehr kleiner Menge aufgenommen. Aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung krystallisiren beim raschen Erkalten lange weisse Prismen. Gewöhnlich aber, namentlich wenn die weniger concentrirte wässerige Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol der lang-

samen Krystallisation überlassen wird, erhält man kleine, scharf ausgebildete, farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle. So lange mir nur mikroskopische Krystalle zur Verfügung standen, hielt ich dieselben für einfache Combinationen des klinorhombischen Systems. Sehr vollkommene, 3 bis 4 Linien große Individuen die bei ganz allmählicher Verdunstung langsam entstanden, gaben sich indeß jetzt als unzweideutige Rhomboëder zu erkennen.

- I. 0,290 Grm. lieferten 0,3345 Grm. GO^2 und 0,1405 Grm. H^2O .
 II. 0,2509 Grm. lieferten 0,290 Grm. GO^2 und 0,1224 Grm. H^2O .
 III. 0,3395 Grm. lieferten 1,045 Grm. SBa^2O^4 .
 IV. 0,2874 Grm. lieferten 0,8868 Grm. SBa^2O^4 .

Berechnet			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^4	48	31,570	31,46	31,52	—	—
H^8	8	5,260	5,37	5,43	—	—
S^2	64	42,106	—	—	42,27	42,38
O^2	32	21,064	—	—	—	—
	152	100,000.				

Das Diäthylensulfoxyd zeigt neutrale Reaction und ist geruchlos. Es schwärzt sich beim Erhitzen und giebt, ohne zu schmelzen, unangenehm riechende Zersetzungsproducte. Metallsalze fällen die Lösung desselben nicht; auch Jodlösung erzeugt keinen Niederschlag. Brom dagegen fällt ein gelbliches, in vielem Wasser lösliches Bromsubstitutionsproduct, und Chlor bewirkt einen weißen Niederschlag von *zweifach-gechlortem Diäthylensulfoxyd*. — Das Diäthylensulfoxyd ist polymer der 1854 von Kekulé entdeckten flüssigen Thiacet säure.

Zweifach-gechlortes Diäthylensulfoxyd, $\begin{matrix} C^2H^3Cl \\ C^2H^3Cl \end{matrix} / S^2, O^2$. —

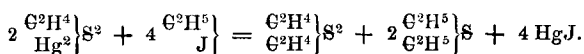
Weißes, krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als ein Aggregat kleiner büschelig gestellter Nadeln

zu erkennen giebt. Es löst sich in Alkohol nur in sehr geringer Menge, etwas besser in Wasser. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und schmilzt unter vollständiger Zersetzung.

- I. 0,3305 Grm. lieferten 0,2637 Grm. $\Theta\Theta^2$ und 0,085 Grm. $H^2\Theta$.
 II. 0,2865 Grm. lieferten 0,3652 Grm. $AgCl$.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	21,719	21,75	—
H	2,715	2,85	—
Cl	32,126	—	31,53

Gemischte Sulfüre vom Typus des Diäthylensulfürs vermochte ich bislang nicht darzustellen; aber da meine Versuche in dieser Richtung nur sehr vereinzelte waren, so möchte ich aus ihnen noch keineswegs den Schluss ziehen, daß derartige Verbindungen nicht existiren. So bemühte ich mich u. a., an Stelle des einen Aethylenatoms im Diäthylensulfür zwei Aethylatome einzuführen, indem ich Jodäthyl auf Aethylensulphhydrargyrat $\left(\begin{smallmatrix} C^2H^4 \\ Hg^2 \end{smallmatrix} \right) S^2$ einwirken liefs. Die Wechselzersetzung vollendet sich schon bei 100^0 , verläuft aber in anderem als dem erwarteten Sinne. Es entstand nicht Diäthyläthylensulfür, sondern es erzeugten sich die Jodquecksilberverbindungen des Diäthylensulfürs und des Aethylsulfürs und außerdem wurde eine gewisse Menge beider Sulfüre im freien Zustande erhalten. Die folgende Gleichung veranschaulicht der Vorgang :



Sulfokohlensäure-Methylenäther, $\begin{smallmatrix} GS \\ CH^2 \end{smallmatrix} S^2$. — Schüttelt man eine alkoholische Lösung von Methylenjodür mit Natriumsulfocarbonat, so scheidet sich nach gelindem Erwärmen ein gelblichweißes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol,

Aether und Chloroform nur sehr schwierig lösliches, geruchloses Pulver aus, welches erst bei verhältnißmäßiger hoher Temperatur zu einer grünlich-braunen Flüssigkeit schmilzt und in stärkerer Hitze zersetzt wird. Die Analyse führte zu der angegebenen Formel und die weitere Untersuchung bestätigte, daß es der dem im Vorstehenden mehrfach erwähnten Aethylensulfocarbonat homologe Sulfokohlensäureäther ist. So zerlegt sich derselbe insbesondere mit Ammoniak in ähnlicher Weise, wie ich es bei einer früheren Gelegenheit für die Sulfocarbonate des Aethyls und Aethylens angegeben habe, nämlich in Rhodanammonium und Methylenmercaptan, welches letztere aber bei der Zersetzungstemperatur sich sogleich in Methylenulfür und Schwefelwasserstoff spaltet.

Durch Behandlung mit Salpetersäure vermochte ich bis jetzt die dem Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther entsprechende Verbindung von der Formel $\begin{matrix} GS \\ CH^2 \end{matrix} \begin{matrix} \{ \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$ nicht darzustellen, da schwächere Säure in der Kälte gar nicht einzuwirken scheint, bei Anwendung rauchender Säure aber, ganz wie beim Aethylensulfocarbonat, sogleich *methylen-schweflige Säure* gebildet wird. Schon die physikalischen Eigenschaften des aus der so gewonnenen Säure dargestellten Barytsalzes $= \begin{matrix} S^2O^2 \\ CH^2, Ba^2 \end{matrix} \begin{matrix} \{ \\ \} \end{matrix} O^4 + 2 H^2O$ ließen kaum noch einen Zweifel darüber bestehen, daß dasselbe identisch sei mit dem früher von Liebig, sowie von Buckton und Hofmann beschriebenen *methionsauren* oder *disulfometholsauren* Baryt, jedoch unterließ ich es nicht, dies auch durch analytische Versuche zu bestätigen.

Methylenulfür, $CH^2\}S$. — Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Natriummonosulfuret mit Methylenjodür beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines Niederschlags, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein lockeres,

weißes, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver darstellt.

I. 0,312 Grm. lieferten 0,292 Grm. $\Theta\Theta^2$ und 0,131 Grm. $H^2\Theta$.

II. 0,1822 Grm. lieferten 0,932 Grm. $SBa^2\Theta^4$.

Berechnet			Gefunden	
			I.	II.
G	12	26,087	25,52	—
H ²	2	4,347	4,66	—
S	32	69,566	—	70,25
	46	100,000.		

Dimethylensulfür, $\begin{smallmatrix} CH^2 \\ CH^2 \end{smallmatrix} S^2$. — Etwa bei 150° C. erleidet das Methylensulfür nach vorhergehender Schmelzung eine ähnliche polymere Umsetzung wie das Aethylensulfür: es verwandelt sich zum Theil in einen krystallisir- und sublimirbaren Körper, den ich für Dimethylensulfür zu halten keinen Anstand nehme. Die weitere vergleichende Untersuchung der Krystallformen, der Löslichkeitsverhältnisse u. s. w., sowie des chemischen Verhaltens des so gewonnenen Körpers einerseits und der nach Angabe von Girard (diese Annalen C, 306) durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff dargestellten krystallisirten Verbindung andererseits ergab, dass beide wahrscheinlich identisch sind, obgleich ich, trotz so mancher Aehnlichkeiten, noch zugeben muss, dass Girard's Körper möglicher Weise auch dem von Weidenbusch entdeckten Sulfaldehyd entsprechen kann. Leider fehlte es mir bis jetzt an dem erforderlichen Material, um diese Frage mit Sicherheit zur Entscheidung zu bringen. Jedenfalls aber entsteht bei der Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zink und verdünnter Schwefelsäure auch amorphes Methylensulfür und dieses liefert bei vorsichtigem Erhitzen Krystalle, die sich in keiner Weise von den mit Hülfe von Methylenjodür dargestellten unterscheiden. Meine

Mittheilungen über das Dimethylensulfür können aus dem erwähnten Grunde gegenwärtig nur sehr oberflächliche sein.

Es krystallisirt in feinen klinorhombischen Prismen, die, wenn durch langsame Krystallisation entstanden, oft eine beträchtliche Länge erreichen. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 200^0 , aber es verflüchtigt sich schon bei weit niedrigeren Temperaturen in reichlicher Menge. Es besitzt einen unerträglich zwiebelartigen Geruch. Seine Löslichkeit in den verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln ist sehr gering; am besten lösen noch Schwefelkohlenstoff und Benzin. Es bildet mit Silbernitrat, mit den Haloïdsalzen des Quecksilbers, mit Platin- und Goldchlorid, welche sämmtlich in seinen Auflösungen Fällungen erzeugen, krystallisirende Verbindungen und vereinigt sich, ganz wie Diäthylensulfür, auch mit Jod zu einem krystallisirten Körper, während Brom damit keine directe Verbindung einzugehen scheint. Auch das Verhalten gegen starke Salpetersäure ist demjenigen des Diäthylensulfürs durchaus analog. Es entsteht unter lebhafter Entwicklung salpetriger Dämpfe ein sehr schön und gleich dem Diäthylensulfoxyd in scharfen Rhomboëdern krystallisirender Körper, den man auch ohne Analyse wohl für *Dimethylensulfoxyd* $= \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CH^2 \end{smallmatrix} \{ S^2, O^2 \}$ halten darf.

Sulfokohlensäure-Propylenäther, $\begin{smallmatrix} CS \\ C^3H^6 \end{smallmatrix} \{ S^2 \}$. — Diese leicht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Propylenbromür auf Natriumsulfocarbonat zu erhaltende Verbindung bildet eine bräunlichgelbe, dicke, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche, widerlich riechende Flüssigkeit, die nur im Wasserstoffstrome ohne Zersetzung destillirt werden kann und deren spec. Gewicht bei $20^0 C. = 1,31$ ist. Schwächere Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte langsam unter Entwicklung salpetriger.

Dämpfe und gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine hellgelbe, harzartige, schwach nach Bittermandelöl riechende, in Alkohol und auch in Wasser etwas schwierig lösliche Masse, deren Analyse Zahlen ergab, die ungefähr denjenigen entsprachen, welche sich aus der Formel $\frac{\text{CS}}{\text{C}^3\text{H}^6}\{\text{S}$ berechnen. Bei Anwendung stärkerer Säure erfolgt rasche Auflösung und es entsteht, wie zu erwarten war, *propylen-schweflige Säure* (Disulfopropiolsäure).

Propylensulfür, $\frac{\text{CS}}{\text{C}^3\text{H}^6}\{\text{S}$. — Weisses, amorphes, dem Aethylensulfür äußerst ähnliches Pulver, welches mit Leichtigkeit durch Schütteln und Erwärmen von in Alkohol gelöstem Natriummonosulfuret mit Propylenbromür erhalten werden kann.

In der Absicht, Dipropylensulfür darzustellen, erhitzte ich eine gröfsere Menge desselben vorsichtig in einer im Oelbade stehenden Retorte. Das auffallend geringe krystallinische Sublimat, welches entstand, gab sich als Diäthylensulfür zu erkennen, dessen Entstehung sich leicht erklärt, wenn man erwägt, wie schwer es hält, ein Propylenbromür darzustellen, welches völlig frei von Aethylensulfür ist. Der mehrfach mit gleich negativem Erfolge wiederholte Versuch zeigte, dafs das Propylensulfür beim Erhitzen zersetzt wird, ohne die bei den ihm homologen niederen Sulfüren beobachtete partielle Umsetzung in eine ihm polymere krystallisirende Verbindung zu erleiden. Ich will hier bemerken, dafs ich auch durch Erhitzen von Propylensulfocarbonat mit Propylenbromür kein Dipropylensulfür hervorbringen konnte.

Sulfokohlensäure - Butylenäther, $\frac{\text{CS}}{\text{C}^4\text{H}^8}\{\text{S}^2$. — Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers sind denjenigen der vorhergehenden Verbindung durchaus ähnlich. Er ist nur etwas

dünnflüssiger und von dunkelbräunlichgelber Farbe, und sein spec. Gew. ist bei $20^\circ = 1,26$.

Sulfokohlensäure-Amylenäther, $\frac{CS}{C^5H_{10}}\{S^2$. — Noch dünnflüssiger und von dunkelgelbbrauner Farbe; spec. Gew. = 1,073.

Anhang.

Sulfokohlensäure-Amyläther, $\frac{CS}{(C^5H_{11})_2}\{S^2$. — Wird am Besten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Amylenjodür mit Natriumsulfocarbonat in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenen Kolben und nachheriges Ausfällen durch Wasser bereitet. Gelbliche, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin leicht löslich. Der Siedepunkt liegt bei 245 bis 248° und das spec. Gew. ist 0,877.

Sulfokohlensäure-Allyläther, $\frac{CS}{(C^3H^5)_2}\{S^2$. — Bildet sich durch Wechselwirkung von Allyljodür und Natriumsulfocarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe, ölige, höchst penetrant und widerlich riechende Flüssigkeit, von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, wie die vorstehende Verbindung. Siedet bei 170 bis 175° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,943.

Alle Sulfokohlensäureäther verwandeln sich durch Einwirkung starker Salpetersäure in eine ätherschweifige Säure. Ich habe außer in den schon erwähnten Fällen das Statthaben dieser Reaction auch beim Aethyl- und Allylsulfocarbonat durch Analyse der erhaltenen Barytsalze bestätigt. Ein anderes für alle Sulfocarbonate mit organischem Radical charakteristisches Verhalten ist dasjenige zum Ammoniak. In allen Fällen entsteht neben Rhodanammonium das betreffende Mer-

captan. Von den theoretischen Folgerungen, welche sich hieraus für die Constitution der Rhodanverbindungen ergeben, war bereits in diesen Blättern die Rede (Bd. CXXIII, 64 bis 83).

Göttingen, Laboratorium von Professor C. Boedeker,
März 1863.

Ueber die electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen; von A. C. Becquerel*).

Seit der Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch die galvanische Säule, gegen 1800, hat man nicht aufgehört sich mit der chemischen Wirkung der Electricität zu beschäftigen, welche in Davy's Händen der Ausgangspunkt für Entdeckungen ersten Ranges wurde. In seiner bemerkenswerthen Abhandlung von 1806 erregte er namentlich die Aufmerksamkeit der gelehrten Welt durch den Nachweis, dafs man mit Säulen von wenigstens 150 Elementen aus unlöslichen Substanzen, unter Mitwirkung von destillirtem Wasser und zwei Platin- oder Goldstreifen als Electroden, die sauren, alkalischen oder erdigen Bestandtheile ausziehen kann, welche in ihre Zusammensetzung eingehen oder sich darin eingemischt finden. So konnte er dem Glas und einer grofsen Menge anderer Körper das darin enthaltene Chlornatrium entziehen; und er zog hieraus die Schlufsfolgerung, die Mehrzahl der Mineralien sei in Meerwasser eingetaucht gewesen.

*) Compt. rend. LVI, 237.