De Luynes und G. Esperandieu beschäftigen sich gegenwärtig nach einer Mittheilung in den *Comptes rendus* (dies. Journ. 97, 255) mit der Untersuchung der Pyrogallussäure, und sie führen an, dass dieselbe mit Ammoniak, Chinin und Chloracetyl Producte giebt, ähnlich denen des Orcins.

Bezüglich der letzteren möge zu bemerken erlaubt sein, dass die Acetyl- und Benzoylpyrogallussäure schon im Jahre 1858 im hiesigen Laboratorium von Nachbaur dargestellt und analysirt worden ist (Ann. d. Chem. 107, 244).

LXXXIV.

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff.

Von

A. Graf Grabowski.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1866.)

In Kolbe's Werk: „das chemische Laboratorium in Marburg“*) findet sich eine Notiz, dass Frankland durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zinkäthyl eine Reihe

*) Braunschweig bei Vieweg, 1865.

kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen erhalten hat, welche alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen und deren Zusammensetzung durch die Formeln :

auszudrücken seien.

Die Beobachtung von der eigenthümlichen Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff hatte inzwischen auch Herr Prof. Hlasiwetz schon im Winter 1863 gemacht und mich aufgefordert, das dabei entstehende Product zu untersuchen.

In seinem im Mai 1864 in der Wiener k. Akademie gehaltenen Vortrage ist denn auch der hierauf bezüglichen Versuche gedacht*), deren bisher gewonnene Resultate ich hier mittheile und die nur darum nicht weiter ausgedehnt wurden, weil Frankland's Untersuchung den Gegenstand möglicherweise schon erledigt haben konnte.

Man erkennt an der Farbenveränderung des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Zinkäthyl, dass diese beiden Verbindungen sofort auf einander reagiren.

Die Flüssigkeit wird durch alle Nüancen des Rothbraun hindurch zuletzt ganz undurchsichtig; bald fängt sie an sich zu erwärmen und, überlässt man sie sich selbst, so stellt sich nun eine äusserst heftige Reaction ein, die von einem Kochen und einer Gasentwicklung begleitet ist und damit endigt, dass eine harzartig aussehende, zerreibliche Masse von widerlichem Knoblauchgeruch sich bildet.

Man kann diese Reaction sehr mässigen, wenn man eine ätherische Lösung des Zinkäthyls anwendet; sie vollendet sich dann sogar erst, wenn man zuletzt das Gemisch erwärmt. Allein sie kann bei gehöriger Vorsicht auch ohne Aetherzusatz so geleitet werden, dass man ohne Gefahr von Verlust des Productes sicher sein kann.

Man bringt in eine mit Kohlensäure gefüllte, etwa 1 Meter

*) Almanach der Akademie. 1865. S. 276.

lange, 15 Mm. weite, unten geschlossene Glasröhre zuerst das Zinkäthyl (25—30 Grm.) und lässt, während man mit Eis abkühlt, fast das doppelte Volumen an Schwefelkohlenstoff nachfliessen.

Diess ist mehr als das Verhältniss gleicher Molekulargewichte verlangt und es soll durch diesen Ueberschuss nur vermieden sein, dass etwas Zinkäthyl unverbunden bleibt. Die Röhre wird hierauf mit einem Korke lose verschlossen.

Die braun gewordene Flüssigkeit geräth bald in ein gelindes Sieden, weiterhin in ein wallendes Kochen, welches man durch äusseres Abkühlen zu mässigen suchen muss.

Ist die erste heftige Reaction vorüber, so lässt man die Röhre die Lufttemperatur annehmen, und hört auch bei dieser die Erscheinung, von welcher sie begleitet ist, auf, so erwärmt man das Gemisch durch warmes Wasser auf 50—60°.

Nachdem es bei dieser Temperatur eine Zeit lang erhalten worden ist, kann die Röhre zugeschmolzen und zur Vollendung der Einwirkung in ein Bad mit siedendem Wasser gebracht werden.

Meist schon nach einer Stunde findet man, dass der Röhreninhalt grösstentheils fest geworden ist und nur der überschüssig hinzugebrachte Schwefelkohlenstoff ihn noch durchnässt.

Die abgekühlte Röhre wird dann vor der Lampe geöffnet. Es tritt ein Gas aus, welches brennbar ist und ausser etwas Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft, Schwefelkohlenstoffdampf und Elaylgas enthält, welches letztere seine Entstehung vielleicht nur einer Spur Feuchtigkeit verdankt.

Man stellt die oben abgesprengte Röhre neuerdings in das Wasserbad und verjagt den Schwefelkohlenstoff.

Nunmehr lässt sich die feste, braune, glänzend bröckliche Masse, welche sich gebildet hat, herausschütten und wägen.

Bei zwei Versuchen liess das Gewicht derselben schliessen, dass die Reaction nach der Gleichung:

statt hatte.

Der Verlust betrug ungefähr 2 p.C.

Die Zusammensetzung dieser Zinkverbindung schien diese Deutung des Vorganges gleichfalls zu bestätigen, wenn man zugiebt, dass die Zahlen nur annähernd sein können, da es nicht möglich ist die Verbindung durch Lösungsmittel zu reinigen oder in eine krystallisirte Form zu bringen.

0,528 Grm. Substanz gaben 0,5351 Grm. Kohlensäure und 0,219 Grm. Wasser.

0,5281 Grm. Substanz gaben 1,2001 Grm. schwefelsauren Baryt *).

0,5135 Grm. Substanz gaben 0,2211 Grm. Zinkoxyd.

	$C_5H_{10}S_2Zn$	
	Ber.	Gef.
C	30,1	27,6
H	5,0	4,6
S	32,2	31,2
Zn	32,7	34,6

Die Analysen einer Verbindung von dritter und vierter Bereitung gaben jedoch von denen der vorigen sehr abweichende Zahlen:

C	20,7	20,0	19,9
H	4,1	4,1	3,8
S	25,8	27,9	25,9
Zn	41,7	42,2	—

die aber wohl durch eine der Bereitung nach nicht zu umgehende Beimischung von Zinkoxyd, erklärt werden können.

Diese Zinkverbindungen sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Aether; sie lösen sich kaum in Kalilauge und Ammoniak und werden von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein flüchtiges, im rohen Zustande stark gefärbtes, penetrant nach Knoblauch riechendes Oel, während ein durch Kohle geschwärzter Rückstand von Schwefelzink in der Retorte bleibt.

*) Die Schwefelbestimmungen wurden durch Glühen mit einem Gemisch von 8 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chloresurem Kali ausgeführt. Die sonst so treffliche Carius'sche Methode gab, trotzdem genau die gegebene Vorschrift (Ann. d. Chem. 116, 14) befolgt wurde, um mehrere Procente geringere Zahlen.

Mit Salzsäure zersetzt scheidet sich ein Oel von dem selben Geruch aus, welches, so wie das vorige, weiter untersucht wurde.

Die Zersetzung mit Salzsäure muss durch Wärme unterstützt werden; sie ist auch dann noch wegen des Zusammenballens der erweichten Verbindung schwierig vollständig zu bewerkstelligen. Das abgeschiedene, gelb gefärbte Oel wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Die ersten Partien des beim Rectificiren Uebergehender sind farblos, die späteren gelblich, die letzten ganz goldgelb gefärbt.

Ganz eben so verhält sich das durch trockene Destillation gewonnene Oel.

Der unbeständige Siedepunkt, der von 80—180° stieg so wie die Analysen verschiedener Fractionen des Destillats zeigten, dass man es hier mit einem Gemenge zu thun hat dessen Hauptbestandtheil jedoch die Verbindung $C_5H_{10}S$ ist welche vornehmlich in der zwischen 130—180° abdestillirenden Partie gefunden wurde.

- I. 0,4038 Grm. Substanz gaben 0,8661 Grm. Kohlensäure und 0,3634 Grm. Wasser.
- II. 0,3886 Grm. Substanz gaben 0,8363 Grm. Kohlensäure und 0,3532 Grm. Wasser.
- III. 0,3902 Grm. Substanz gaben 0,8241 Grm. Kohlensäure und 0,3442 Grm. Wasser.
- IV. 0,3832 Grm. Substanz gaben 0,8079 Grm. Kohlensäure und 0,3518 Grm. Wasser.
- V. 0,3872 Grm. Substanz gaben 0,8974 Grm. schwefelsauren Baryt.
- VI. 0,305 Grm. Substanz gaben 0,7134 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$C_5H_{10}S$	Gef.			
	Ber.	I.	II.	III.	IV.
C	58,8	58,5	58,7	57,6	57,5
H	9,8	10,0	10,1	9,8	10,2
S	31,4	31,8	32,1	—	—

I und II waren durch Zersetzung der Zinkverbindung mit Salzsäure, III und IV durch trockene Destillation derselben erhalten.

Die Dampfdichte von I und II, nach Dumas bestimmt, ergab sich zu 3,17, für III und IV zu 3,24; berechnet ist 3,53.

Die Partien von niedrigerem Siedepunkt gaben kleinere Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff und einen höheren Betrag an Schwefel.

Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob diese Differenzen von einer Beimischung der Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}$ herrühren, welche sich nach den Notizen von Kolbe und Frankland's Untersuchung gleichzeitig bilden soll, die durch Destillation zu isoliren mir übrigens nicht gelang.

Einfacher scheint es mir für die niedrigeren Zahlen, die ich gefunden habe, anzunehmen, die analysirten Partien enthielten noch Schwefelwasserstoff aufgelöst und es wären etwa folgende Gemische gewesen:

$4(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{S}) + \text{H}_2\text{S}$			$2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{S}) + \text{H}_2\text{S}$			
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.	
C	54,3	55,6	C	50,4	50,9	51,0
H	9,5	9,3	H	9,2	9,7	9,9
S	36,2	34,5	S	40,4	41,1	40,5

Für die Formel $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{S}$ sprechen ferner zwei krystallisirte Verbindungen, die aus dem gereinigten Oel erhalten wurden.

Quecksilberverbindung. Sie wurde durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Oel erhalten. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, und die davon schnell abfiltrirte Flüssigkeit gab, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, eine Ausscheidung schön irisirender Blättchen, die mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Sie sind dann von silberartigem Glanz und schwachem Lauchgeruch.

I. 0,373 Grm. Substanz gaben 0,1245 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser.

II. 0,4758 Grm. Substanz gaben 0,3124 Grm. Quecksilber und 0,2289 Grm. Chlorsilber.

III. 0,5442 Grm. Substanz gaben 0,4362 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_{10}S \cdot HgCl_2 \cdot HgS$.

	Ber.	Gef.
C	9,9	9,1
H	1,7	2,0
Hg	66,2	65,7
Cl	11,6	11,9
S	10,6	11,0

Der amorphe Theil der Verbindung, der abfiltrirt wurde, enthielt: 66,3 p.C. Hg, 11,6 p.C. Cl, 12,2 p.C. S und scheint demnach dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie der krystallisirte.

Silberverbindung. Warme alkoholische Lösungen von Silbernitrat und dem Oel geben beim Vermischen einen gelben Niederschlag, dessen Menge von der Concentration der Flüssigkeiten abhängt. Sind diese verdünnt, so ist seine Menge gering und der grösste Theil der Verbindung befindet sich in der filtrirten Flüssigkeit, aus der er beim gelinden Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade in Form einer flockigen, gelben, unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehenden Ausscheidung herausfällt. Die davon getrennten weingeistigen Mutterlaugen schwärzen sich beim weiteren Eindampfen unter Bildung von Schwefelsilber.

Die krystallisirte Verbindung wurde mit kaltem Weingeist gewaschen und im Vacuo getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, dass sie keinen Schwefel enthielt. Für die übrigen Bestandtheile wurden Zahlen gefunden, die zu der Formel:

führen.

I. 0,426 Grm. Substanz gaben 0,1902 Grm. Kohlensäure, 0,0767 Grm. Wasser und 0,2735 Grm. Silber.

II. 0,4293 Grm. Substanz gaben 11,7 C.C. Stickstoff bei 710,6^{mm} B. und 9° C.

	Ber.	Gef.
C	12,3	12,2
H	2,0	2,0
N	2,9	3,1
Ag	64,4	64,2

Der als Niederschlag erhaltene amorphe Theil der Silberverbindung enthielt 63 p.C. Silber, also eine dem Silbergehalte des krystallinischen Salzes ziemlich nahe kommende Menge.

Das hier mitgetheilte Resultat weicht von dem, was Frankland bisher erhalten hat, darin ab, dass für das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelkohlenstoff die Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ gefunden wurde, während dasselbe nach Frankland $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$ wäre. Für dieses giebt er die Zusammensetzung:

das ist die Formel eines Methylmercaptans, dessen intraradicaler Wasserstoff zum Theil durch Aethyl ersetzt ist.

Die Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ dagegen, welche ich gefunden habe, scheint, wenn der Vorgang so verläuft: $\text{CS}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S} \cdot \text{ZnS}$

zu sein.

Wenn der Vorgang nach Frankland's Auffassung des Productes verlief, so müsste er in der Gleichung:

seinen Ausdruck finden.

Dieselbe würde verlangen, dass ein Molekül Zinkäthyl, unter Abgabe von Aethylen ganz zersetzt würde und die Menge dieses Gases, die austritt, müsste demnach sehr beträchtlich sein.

Das ist sie inzwischen, wie ein directer Versuch, bei welchem das entwickelte Gas gemessen wurde, nicht. Von 6,3 Grm. mit dem doppelten seines Volumens Schwefelkohlenstoff der Reaction unterworfenen Zinkäthyls konnten nur etwa 400 C.C. Gas unter Quecksilber aufgefangen werden, welches kaum zur Hälfte aus Aethylen bestand.

Man erinnert sich, dass Rieth und Beilstein mittelst

des Chloroforms und Zinkäthyls zum Amylen gelangt sind*); Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber gehören demselben mechanischen Typus an und es wäre daher nicht auffallend, wenn sich der Kohlenstoff der beiden Verbindungen in derselben Weise mit Aethyl verbände und das gleiche Radical C_3H_7 lieferte, welches das des Amylens und zweiatomig wäre.

Inzwischen macht die Untersuchung Husemann's über das Aethylensulfür, C_2H_4S , und das Propylensulfür, C_3H_6S **), welcher zufolge diese beiden Körper krystallisirte Verbindungen sind, es wahrscheinlich, dass auch ein Amylensulfür, $C_5H_{10}S$, in seinen physikalischen Eigenschaften sich diesen anschliessen würde und dass die erhaltene Verbindung nur isomer mit demselben ist.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass auch Zinkmethyl und Schwefelkohlenstoff sich in ähnlicher Weise vereinigen; das Product wurde jedoch in, zu einer Untersuchung unzureichender Menge erhalten.

Sehr energisch ist ferner die Einwirkung des Zinkäthyls auf Senföl. Es bildet sich eine, der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen sehr ähnliche, braune, amorphe Zinkverbindung, die jedoch der Zersetzung und Isolirung des an das Schwefel zink gebundenen organischen Antheils grosse Schwierigkeiten entgegengesetzt.

Die Analyse derselben führte vorläufig zu keiner annehmbaren Formel.

Es hätte sich nach den vorliegenden Thatfachen vermuthen lassen können, dass die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Phenylmercaptan nach dem Schema

Phenylmercaptan

verläuft. Könnte sich so die Verbindung $C_{10}H_{16}ZnS$ bilden, so wäre weiter anzunehmen gewesen, dass man aus ihr durch Behandlung mit Säuren den dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, hätte isoliren können.

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863, S. 195.

**) Ann. d. Chem. 126, 269; vergl. auch Cräfft's Abhandlung in Bd. 124, 110.

Allein der Versuch zeigte, dass unter diesen Verhältnissen das Zinkäthyl zersetzt und unter Entwicklung von gasförmigen Producten nur die Zinkverbindung des Phenylmercaptans gebildet wird.

LXXXV.

Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulfate.

Von

C. D. Braun.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Vergleicht man die Resultate der Untersuchungen verschiedener Forscher über die Sulfate der Kobaltbasen, welche auf 2 At. Kobalt 5 At. Ammoniak enthalten, so bemerkt man, dass dieselben zum Theil sehr differiren. Es liegt diess, wie mir scheint, hauptsächlich daran, dass der Bildungsprocess dieser Körper durchaus nicht so einfach ist, wie man sich denselben vorstellen könnte; es bilden sich häufig Salze, welche verschiedenen Reihen von Kobaltbasen angehören, oder auch gleichzeitig mehrere Salze derselben Reihe. Die Analysen dieser schwer ganz rein zu erhaltenden Salze geben dann, wenn sie nicht mit aller Sorgfalt ausgeführt worden, nicht den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Körper; es lassen sich nämlich, sobald nicht mehrere Componenten der Verbindung bestimmt worden sind, aus den Analysen verschiedene Formeln berechnen, wie ich diess weiter unten zeigen werde. — Ich werde, sobald es mir die Verhältnisse gestatten, die über die Bildung der verschiedenen Kobaltbasen angestellten Untersuchungen zum Abschlusse bringen; man wird daraus unter Anderem ersehen, auf welche einfache Weise die Roseokobaltverbindungen sich aus den am meisten Ammoniak enthaltenden Luteokobaltsalzen erzeugen lassen, wenn man diese auf geeignete Weise mit Fuskokobaltsalzen zusammenbringt: