ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXV. Bandes zweites Heft.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Aethyl- Bioxysulfocarbonats ; von Dr. *Heinrich Debus*.

II.

Es sind vorzüglich zwei Ansichten über die Constitution der xanthogensauren Salze und der entsprechenden Glieder der Methyl- und Amylreihe aufgestellt worden. Die eine betrachtet diese Körper als Verbindungen von Aethyl-, Methyl- oder Amyloxyd mit Schwefelkohlenstoff und Metalloxyden *), die andere, zuerst von Berzelius ausgesprochene, als Doppelsalze von Sulfocarbonaten mit Oxycarbonaten **). Um nun zu entscheiden, welcher Betrachtungsweise man den Vorzug einräumen muß, habe ich meine früher begonnenen Versuche ***) über die Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats fortgesetzt und einen Theil der gewonnenen Resultate in der folgenden Abhandlung niedergelegt.

*) Pogg. Annal. XXXV.

**) Berz. Lehrbuch Bd. V, S. 754, 5. Aufl.

***) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 1.

Zersetzung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats durch Kalihydrat.

Mischt man concentrirte alkoholische Lösungen beider Körper, so entsteht augenblicklich eine heftige Reaction. Es scheidet sich Schwefel ab und wenn Kali im Ueberschufs vorhanden war, wird das Aethyl-Bioxysulfocarbonat vollständig zersetzt. Es ist am besten, die Kalilösung nach und nach bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und das Filtrat im luftleeren Raum soweit concentrirt, daß es bis 0° abgekühlt, zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer wird zwischen Löschpapier geprefst und die zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper war weder im Aeufsern noch durch seine Reactionen vom xanthogensauren Kali zu unterscheiden. Ein Theil davon in Wasser gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt gab einen weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen im luftleeren Raum der Analyse unterworfen wurde.

0,459 Grm. gaben 0,272 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	Wasserstoff
16,16	2,32.

Die Formel: $\text{Ae O}, 2 \text{ C S}_2, \text{ PbO}$, verlangt :

Kohlenstoff	Wasserstoff
16,01	2,22.

Hieraus ergibt sich, daß das durch Einwirkung von Kali auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat entstehende Salz nichts anderes als xanthogensaures Kali seyn kann. Die von demselben abgossene Mutterlauge enthielt neben freiem Kali nur Schwefelkalium. Der bei seiner Reinigung mit Alkohol bleibende Rückstand bestand aus kohlensaurem Kali.

Die Zersetzung läßt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken :

Das kohlen saure Aethyloxyd-Kali zerfällt in Alkohol und kohlen saures Kali; ein Theil des Schwefels wird als solcher abgeschieden, der Rest desselben vom Kali in Schwefelkalium und wahrscheinlich unterschwefligsaures Kali verwandelt.

Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

Wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat mit Kaliumsulfhydrat gemischt, so schlägt sich unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel nieder. Die Flüssigkeit von dem Schwefelniederschlag gesondert liefert nach dem Verdunsten im luftleeren Raum Krystalle von xanthogensaurem Kali. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanz, sowie die Abwesenheit anderer Zersetzungsproducte, ließen die Analyse derselben überflüssig erscheinen.

Die Verwandlung läßt sich durch die Gleichung :

$\text{Ae O}_2 \text{ 2 CS}_2 + \text{KS}_2 \text{ H} = \text{Ae O 2 CS}_2, \text{ KO} + \text{S} + \text{HS}$
darstellen.

Zersetzung bei höherer Temperatur.

Die Substanz wurde in einer Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühlapparat und einer möglichst kleinen tubulirten Vorlage verbunden war, einer langsam gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Drei durch Kautschuckverband vereinigte 4 bis 6" lange und 1" weite, an beiden Enden so ausgezogene Glasröhren, daß sie vermittelt eines Löthrohrs bequem abgeschmolzen werden konnten, waren mit dem Tubulus der Vorlage zur Aufnahme der Gase verbunden. Die letzte dieser Röhren communicirte mit einem unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohr.

Die Zersetzung der geschmolzenen Substanz begann bei 130° und wurde bei 170° so heftig, daß die Lampe entfernt und die Destillation ohne Zuführung äußerer Wärme beendigt werden

konnte. Aus dem Tubulus der Retorte wurde nun das Thermometer fortgenommen und die das Gas enthaltenden Röhren so schnell wie möglich abgeschmolzen. Der Rückstand in der Retorte war gelblich-braun, deutlich krystallinisch und in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich. Die beiden letztern Reagentien entzogen demselben einen dunkelgelbbraunen, schwerflüssigen Körper, dessen geringe Menge keine genauere Untersuchung erlaubte. Dagegen löste sich fast die ganze Masse des Rückstandes in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und schied sich bei dem Verdunsten desselben in gelben octaëdrischen Krystallen ab. Dieser Körper zeigte alle Eigenschaften des Schwefels. Der über Chlorcalcium getrocknete weingelbe Inhalt der Vorlage fängt bei 50° an zu kochen, und wird bei dieser Temperatur in einem geeigneten Destillationsapparat so lange erhalten, bis fast nichts mehr von demselben verflüchtigt wird. Nachdem die Vorlage gewechselt, kann man die Erwärmung bis 140° fortsetzen, ohne dafs bemerkbare Mengen überdestilliren. Zwischen 175 und 190° wird eine erhebliche Quantität Flüssigkeit in der Vorlage condensirt. Von 190 bis 200° nimmt die Menge des erhaltenen Destillats wieder bedeutend ab. Der Rest in der Retorte verflüchtigt sich bei 200 bis 210° vollständig.

Die drei bei 50 , 175 — 190 und 200 — 210° übergegangenen Portionen des Destillats, jede wieder für sich, wiederholt mit der Vorsicht rectificirt, dafs die zuerst und zuletzt übergehenden Mengen besonders aufgesammelt und bei Seite gestellt wurden, geben drei Flüssigkeiten, welche durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften als reine Verbindungen leicht zu erkennen waren. Die erste, welche die Eigenschaften des Kohlensulfids besitzt, kocht bei 43° ; die zweite, eine neue Substanz, deren Zusammensetzung durch die Formel: Ae S CO_2 ausgedrückt wird, siedet bei 162° ; die dritte ist das von Zeise entdeckte xanthogensaure Aethyloxyd. Das aufgesammelte Gas wurde durch mehrere qualitative Versuche als ein mit etwas

Kohlensulfid und Kohlensäure verunreinigtes Kohlenoxydgas erkannt.

Nimmt man an, daß das Aethyl-Bioxysulfocarbonat in höherer Temperatur zwei gleichzeitig nebeneinander auftretende Zersetzungen erleidet, dann lassen sich die erwähnten Verbindungen leicht aus seiner Formel ableiten :

Schwefelkohlen-saures Aethyloxyd.

(Xanthogensaures Aethyloxyd, nach Zeise).

Die nach der beschriebenen Methode erhaltene Aetherart ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches bei 200° siedet. Zeise giebt den Kochpunkt zu 210° an. Ich habe Pfunde dieser Substanz destillirt, aber nie einen so hohen Siedepunkt beobachtet, es sey denn, daß das Präparat nicht hinlänglich rein war. Schwefelkohlen-saures Aethyloxyd läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglas nicht anzünden; erwärmt man aber vorher, so verbrennt diese Verbindung unter starker Entwicklung von schwefliger Säure. Spec. Gew. = 1,07. Riecht eigenthümlich nach Knoblauch und Schwefel. Unlöslich in Wasser, wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Schwefelsäure mischt sich damit unter Entbindung von schwefliger Säure und Abscheidung eines ölartigen Körpers, dessen Menge durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser vermehrt werden kann. Salzsäure verändert das xanthogensaure Aethyloxyd nicht. Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wirkt unter Abscheidung von NO₂ sehr stark auf dasselbe ein. Nachdem die Zersetzung beendet und das schwefelkohlen-saure Aethyloxyd vollständig aufgelöst ist, wird durch Verdünnen mit Wasser ein gelbes Oel ausgefällt.

Quecksilberchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung des schwefelkohlen-sauren Aethyloxyds einen weißen Nieder-

schlag. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd und Bleioxyd verändern dasselbe selbst in der Wärme nicht. Ammoniak giebt damit Xanthogenamid, und Kali eine dem xanthogensauren Kali ähnliche Verbindung, welcher die Formel $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ KS}$ zukommt. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers, mit einer solchen von Kaliumsulfhydrat gemischt, erstarrte nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei.

Die stark nach Mercaptan riechende Mutterlauge wurde durch Pressen von den Krystallen gesondert und die letztern in allen Eigenschaften übereinstimmend mit xanthogensaurem Kali gefunden :

Chlorcalcium, Kupferchlorid und salpetersaures Silberoxyd verändern in alkoholischen Lösungen das schwefelkohlensaure Aethyloxyd nicht.

0,192 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,282 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	40,05
Wasserstoff	6,94
Sauerstoff	„
Schwefel	„

Die Formel : Ae O CS_2 verlangt :

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,66.

Die Darstellung der Aetherart durch Destillation des Aethyl-Bioxysulfocarbonats ist umständlich und kostbar. Man erhält nämlich ungefähr nur den vierten Theil des ursprünglich angewandten Schwefelkohlenstoffs mit Aethyloxyd verbunden als schwefelkohlensaures Aethyloxyd. Der Rest des ersteren ist in anderer Weise verwandt, wie man aus nebenstehender Gleichung ersieht :

Wiederholt angestellte Versuche haben nun das übereinstimmende Resultat gegeben, daß schwefelkohlensaures Aethyloxyd durch Zersetzung des xanthogensauren Kali's mit Chloräthyl leicht dargestellt werden kann. Eine alkoholische Lösung von xanthogensaurem Kali wird mit einer entsprechenden Menge Aethylchlorür versetzt und das Ganze 5 bis 6 Tage bei einer Temperatur von 12—18° sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wird hierauf mit ihrem zweifachen Volum Wasser gemischt, um das ausgeschiedene Chlorkalium wieder aufzulösen und das gebildete schwefelkohlensaure Aethyloxyd abzuschcheiden. Durch Waschen mit Wasser reinigt man das letztere von anhängendem Chlorkalium, Alkohol etc., trocknet alsdann über Chlorcalcium und unterwirft es der Destillation. Bis 200° geht nur wenig über; dagegen destillirt bei dieser Temperatur, dem Siedepunkt des schwefelkohlensauren Aethyloxyds, fast der ganze Inhalt der Retorte in die Vorlage ab. Zur vollständigen Reinigung wurde das Destillat noch einmal rectificirt. Der so gewonnene Körper hatte alle Eigenschaften des auf anderem Wege erhaltenen schwefelkohlensauren Aethyloxyds.

0,347 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,502 Kohlensäure und 0,199 Wasser.

In Procenten :

	berechnet nach der Formel : AeO CS_2	gefunden
Kohle	40,00	39,45
Wasserstoff	6,66	6,38.

Zersetzung des schwefelkohlensauren Aethyloxyds durch Ammoniak.

Mit wässriger Ammoniakflüssigkeit übergossen, verändert sich der Aether selbst nach mehreren Monaten nicht. Wird in

seine alkoholische Lösung ein Strom trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so ist eine augenblickliche Einwirkung nicht zu bemerken. Dagegen war nach 24 Stunden eine vollkommene Verwandlung eingetreten.

Die Flüssigkeit lieferte ein Destillat, welches die Reactionen des Schwefelammoniums und den charakteristischen Geruch des Schwefeläthyls zeigte. Die Abscheidung letzterer Substanz liefs sich nicht bewerkstelligen, weil sie mit sehr viel Alkohol verdünnt war. Der Rückstand in der Retorte wurde im Wasserbad weiter eingedampft und zuletzt über Schwefelsäure mehrere Tage sich selbst überlassen. Fast der ganze Inhalt der Abdampfschale krystallisirte in großen rhombischen Pyramiden, welche in ihren Eigenschaften mit dem Xanthogenamid *) vollständig übereinstimmten.

0,432 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,539 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

In Procenten :

	Aeq.			gefunden
Kohle	6	36	34,28	34,03
Wasserstoff	7	7	6,66	6,61
Sauerstoff	2	16	15,23	„
Schwefel	2	32	30,47	„
Stickstoff	1	14	13,36	„
			<u>100,00.</u>	

Die Zersetzung läfst sich demnach durch die Gleichung :
 $2 (\text{Ae O CS}_2 + \text{NH}_3) = \text{Ac S} + \text{CO}_2 + \text{CS NH}_2 + \text{Ae S} + \text{Am S}$
 ausdrücken.

Verwandlung des schwefelkohlensauren Aethyloxyds durch Kali.

Eine abgewogene Quantität des schwefelkohlensauren Aethyl-
 oxyds wurde in möglichst wenig 90procentigem Alkohol gelöst und

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 1.

die Flüssigkeit mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, welche das doppelte Gewicht des angewandten Aethers an Kali enthielt, gemischt. Das Gefäß, welches die Mischung enthielt, liefs man mehrere Stunden bei 10° und später einige Zeit in einem Eiskeller stehen. Die so gewonnenen Krystalle löste ich wiederholt in möglichst wenig Alkohol von 20° auf und liefs dieselben durch Abkühlen der Flüssigkeit bis 0° wieder auskrystallisiren.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche ich kohlensaures Aethylkaliumsulfuret nennen will, wird durch die Formel: $\text{Ae S, 2 CO}_2, \text{KS}$ ausgedrückt.

Die von der ersten Krystallisation abgepresste Mutterlauge gab mit Blei, Silber und Kupferverbindungen gelbe Niederschläge und entwickelte einen durchdringenden, an Mercaptan erinnernden Geruch. Ein Theil derselben wurde mit Quecksilberoxyd einige Zeit digerirt, alsdann das Ganze filtrirt und der Rückstand auf dem Filter nach einigem Auswaschen mit verdünntem Weingeist wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die heifsen Auszüge schnell filtrirt. Bei dem Erkalten derselben setzten sich grofse Mengen weifser glänzender Blättchen von Quecksilbermercaptid ab.

0,620 Grm. dieser Blättchen, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,340 CO_2 , 0,167 Wasser und 0,389 Quecksilber.

In Procenten :

	Aeq.			gefunden
Kohle	4	24	14,90	14,95
Wasserstoff	5	5	3,10	2,99
Schwefel	2	32	19,84	"
Quecksilber	1	100	62,16	62,74
		<hr/>		
		161	100,00.	

Die gegenseitige Einwirkung zwischen Kali und schwefelkohlensaurem Aethyloxyd läfst sich demnach durch die Gleichung :

$2 \text{ Ae O CS}_2 + \text{KO HO} = \text{Ae S}, 2 \text{ CO}_2, \text{KS} + \text{Ae S HS}$
 darstellen. Die Mutterlauge enthält neben den beiden eben
 erwähnten Körpern auch noch eine geringe Menge xanthogen-
 saures Kali aufgelöst.

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

Wenn concentrirte Auflösungen dieser Verbindung schnell
 abgekühlt werden, so erhält man letztere in langen dünnen
 Nadeln, dagegen bei langsamer Krystallisation in farblosen,
 glänzenden, prismatischen Krystallen, die mit xanthogensaurem
 Kali isomorph zu seyn scheinen.

Das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret ist sehr leicht in
 Wasser löslich, ohne jedoch an der Luft Feuchtigkeit aufzu-
 nehmen und zu zerfließen. In wässriger Auflösung zersetzt
 es sich nach mehreren Tagen, augenblicklich aber, wenn die-
 selbe gekocht wird, in kohlensaures Kali, Schwefelkalium, Mer-
 captan und Alkohol. Die Löslichkeit in Weingeist ist sehr von
 der Temperatur abhängig. Bei $15-20^\circ$ nimmt er eine große
 Menge des Salzes auf, welche jedoch zum größten Theil wieder
 auskrystallisirt, wenn die Flüssigkeit bis 0° abgekühlt wird. Diese
 Eigenschaft gestattet die Verbindung mit Leichtigkeit zu rei-
 nigen. Mit Alkohol gekocht zersetzt sie sich in kohlensaures
 Kali, Weingeist und Schwefelwasserstoff:

Von Aether wird diese Substanz sehr schwer aufgenommen.
 Setzt man Aether zu einer alkoholischen Lösung derselben, so
 schlägt sich der größte Theil des Aufgelösten in kleinen Na-
 deln nieder.

Uebergießt man trocknes kohlensaures Aethyl-Kaliumsul-
 furet, oder mischt man seine Auflösung in Wasser, mit Salz-
 säure, verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure, so zerfällt es
 sofort in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein
 Kalisalz dieser Säuren. Die Zersetzung wurde in einem pas-

senden Apparat vorgenommen, welcher so eingerichtet war, dafs die entweichenden Gase über Quecksilber aufgefangen werden konnten. Sie waren nicht brennbar, reagirten schwach sauer, wurden von Kalilauge absorbirt und gaben, mit Kalkwasser geschüttelt, einen weissen und mit essigsauerm Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret ohne Gasentbindung auf. Setzt man aber nur einige Tropfen Wasser zu der Lösung, so beginnt eine starke Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Dieser Versuch schien anzudeuten, dafs die Verbindung $\text{AeS } 2 \text{ CO}_2 \text{ HS}$, welche der Xanthogensäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich ist, durch trockne starke Säuren abgeschieden werden könne. Zu diesem Zweck brachte ich eine Quantität Kalisalz in ein Rohr, welches mit einem wohl abgekühlten Condensationsapparat in Verbindung stand und leitete längere Zeit einen Strom trocknes Salzsäuregas über dasselbe. Ein Theil der Verbindung wurde durch die Salzsäure unter Erwärmen in Chlorkalium, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zersetzt, die gröfsere Menge derselben erhielt sich jedoch unverändert. Nach Beendigung des Versuchs fand sich in der Vorlage eine kleine Menge Flüssigkeit, welche nur aus Salzsäure und Alkohol zu bestehen schien. Nach diesem Versuch zersetzt sich das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret durch trockne und wässerige Salzsäure in gleicher Weise. Auch bei Anwendung des Verfahrens, welches bei Darstellung der Xanthogensäure eingehalten wird, durch Eintragen der trocknen Kaliverbindung in Salzsäure, liefs das kohlensaure Aethyl-Wasserstoffsulfuret sich nicht darstellen.

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret wird durch die löslichen Salze der Alkalien und alkalischen Erden, durch schwefelsaures Kadmiumoxyd, schwefelsaures Nickeloxydul, schwefelsaures Zinkoxyd und Chromoxyd nicht gefällt. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt einen gelblichen, mit einem öartigen Körper

imprägnirten, essigsaures Bleioxyd einen weissen krystallinischen und salpetersaures Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid giebt es eine schwache, weisse Fällung, die anscheinend etwas Quecksilberchlorür beigemengt enthält, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelber öartiger Körper abgeschieden wird. Jod zersetzt dasselbe, ähnlich wie xanthogensaures Kali, nach der Formel :

I. 0,230 Grm. gaben, mit verdünnter Salzsäure abgedampft, 0,120 Chlorkalium.

0,333 Grm., mit chlorsaurem Kali und kohlsaurem Kali verbrannt, gaben 0,532 schwefelsauren Baryt.

II. 0,471 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,242 Chlorkalium.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohle	"	"
Wasserstoff	"	"
Sauerstoff	"	"
Schwefel	21,96	"
Kalium	27,36	26,95.

Die Formel : $\text{Ae S}, 2 \text{ CO}_2, \text{KS}$ verlangt :

	Aeq.		
Kohle	6	36	24,94
Wasserstoff	5	5	3,46
Sauerstoff	4	32	22,20
Schwefel	2	32	22,17
Kalium	1	39,3	27,23
		144,3	100,00.

In einem Röhrchen erwärmt schmilzt diese Verbindung unter Schwärzung und Entwicklung eines nach Ae O CS_2 riechenden Dampfes, welcher sich an den kälteren Theilen des Apparats zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Erhitzt man

den Rückstand bis zum Glühen, so stößt er geringe Mengen eines stechend riechenden Gases aus, ohne sich aber sonst bemerkbar zu ändern. Er erstarrt bei dem Erkalten zu einer schwarzen, in Wasser mit Sepiafarbe löslichen Masse, welche in feuchtem Zustand Silber stark schwärzt. Kocht man die wässerige Auflösung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets mit Bleioxydhydrat und Kali, so entsteht Schwefelblei, kohlensaures Kali und Alkohol :

In vollkommen trockenem Zustand läßt es sich unverändert aufbewahren. Wird es feucht in ein gut verschlossenes Glas eingefüllt, so zersetzt sich ein Theil nach längerer Zeit in Schwefelwasserstoff, saures kohlensaures Kali und Alkohol. Bei diesen Verwandlungen konnte der Alkohol unter den Zersetzungsproducten nie direct nachgewiesen werden. Da jedoch kein anderer Körper unter den letztern gefunden wurde, so läßt sich seine Anwesenheit, gestützt auf die Formel der zersetzten Verbindungen, mit ziemlicher Sicherheit annehmen.

Kohlensaures Aethyl-Bleisulfuret.

Es schlägt sich als weißes krystallinisches Pulver nieder, wenn man essigsaures Bleioxyd einer Auflösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret zusetzt. Es darf weder ein Ueberschuß von essigsaurem Bleioxyd, noch des betreffenden Kalisalzes in Anwendung gebracht werden, weil in beiden das kohlensaure Aethyl-Bleisulfuret löslich ist. Es ist in Alkohol und Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bleibt das Bleisalz in glänzendweißen, concentrisch vereinigten Nadeln zurück, welche sich unter dem Mikroskop als prismatische Krystalle, an denen zwei gegenüberstehende Seitenflächen sehr ausgebildet sind, zu erkennen geben. Man erhält sie am besten, wenn das Salz in Alkohol von 50° aufgelöst und die Lösung an der Luft langsam verdampft wird.

Mit Wasser gekocht zersetzt es sich unter Bildung von Schwefelblei und eines eigenthümlich widrig riechenden Körpers. Für sich in einem Röhrchen erwärmt zerfällt es ungefähr bei 100° in Schwefelblei und eine an den kälteren Theilen des Apparats sich condensirende ätherartige Substanz. Essigsäure ist ohne Wirkung auf dasselbe, dagegen wird es von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht zersetzt. Jod verwandelt diesen Körper wie das entsprechende Kalisalz. Kalilauge löst das Salz in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach längerem Stehen, aber augenblicklich bei dem Erwärmen Schwefelblei absondert. Ammoniakflüssigkeit ist ohne Wirkung; Schwefelammonium bildet Schwefelblei und nicht weiter untersuchte Producte. Schwefelkalium zersetzt es leicht in Schwefelblei und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret. In Wasser suspendirt, wird es durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas in Schwefelblei und andere nicht näher erforschte Körper zersetzt.

I. 0,370 Grm., im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,235 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

II. 0,512 Grm. gaben 0,320 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

0,311 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure zur Trocknifs abgedampft, 0,225 schwefels. Bleioxyd.

Aus diesen Daten berechnen sich für 100 Theile :

				I.	II.
Kohle	6	36	17,24	17,32	17,04
Wasserstoff	5	5	2,39	2,37	2,34
Sauerstoff	4	32	15,34	"	"
Schwefel	2	32	15,32	"	"
Blei	1	103,8	49,71	"	49,43
			<hr/>		
			28,8	100,000.	

Kohlensaures Aethyl-Silbersulfuret.

Diese Verbindung fällt in weissen Flocken nieder, wenn Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret gemischt werden. Der Niederschlag vereinigt sich bald zu einer pflasterähnlichen Masse, die nicht ausgewaschen werden kann. Doch gelingt es, wenn man nur eine kleine Menge darstellt und diese auf dem Filter vermittelt einer Spritzflasche immer in Wasser suspendirt erhält, so dafs sie sich nicht in der Spitze des Filters ansammeln kann, eine zur Analyse geeignete Substanz zu bekommen. Dieser Körper ist sehr leicht zersetzbar, gelindes Erwärmen für sich oder in Berührung mit Wasser schwärzt denselben und bewirkt die Abscheidung von Schwefelsilber. Die gleiche Wirkung bringt alsbald directes und nach längerer Zeit zerstreutes Licht hervor. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen ihn ähnlich wie die Bleiverbindung. Bei dem schnellen Erhitzen für sich sintert er zu einer theerähnlichen Masse zusammen. Schwefelkalium bildet sogleich Schwefelsilber und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

0,465 Grm. gaben durch Zersetzung mit Schwefelammonium 0,274 Schwefelsilber.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
Silber	50,70	51,31.

Kohlensaures Aethyl-Zinksulfuret.

Wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit einer gesättigten Zinkvitriollösung mischt, so entsteht keine Fällung. Dampft man die Flüssigkeit im luftleeren Raum ein, so zersetzt sich ein Theil des gebildeten kohlensauren Aethyl-Zinksulfurets unter Entbindung von Kohlensäure und Abscheidung von Schwefelzink. Die trockne Masse wird mit wenig absolutem Alkohol extrahirt, um schwefelsaures Kali, sowie das aus der Zersetzung des Zinksalzes

hervorgegangene Schwefelzink abzuscheiden und das noch unzersetzte kohlensaure Aethyl-Zinksulfuret in Lösung zu bekommen. Verdunstet man diese Flüssigkeit unter der Luftpumpe, so wird wieder ein kleiner Theil des Salzes zersetzt, während die bei weitem größere Menge desselben unverändert mit etwas Schwefelzink verunreinigt gewonnen wird. Es gelang mir nicht, die Verbindung in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu bekommen.

In dieser Weise erhalten bildet es einen weissen talkartigen Körper, welcher ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Bei längerem Stehen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn dieselben gelinde erwärmt werden, scheiden sie Schwefelzink und Kohlensäure ab. Die übrigen Verwandlungen dieser Substanz sind im Allgemeinen denen der Kalium- und Bleiverbindung ähnlich.

Kohlensaures Schwefeläthyl.

Wird bei der Destillation des Aethyl-Bioxysulfocarbonats mit schwefelkohlensaurem Aethyloxyd und freiem Schwefelkohlenstoff gemengt erhalten. Durch Zersetzung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit Aethylchlorür wurden nur geringe Mengen kohlensaures Schwefeläthyl gewonnen. Das Kalisalz hatte sich während der langen Zeit, die zu einer solchen Umsetzung mit Chloräther nöthig war, größtentheils in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol verwandelt. Es stellt eine farblose, angenehm ätherartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, kocht bei 161—162° und hat ein spec. Gew. von 1,032 bei 1° C. Wird nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Salzsäure verändert das kohlensaure Schwefeläthyl nicht; Schwefelsäure mischt sich damit und wenn man erwärmt, so entwickelt sich schweflige Säure. Verdünnte Salpetersäure übt keine Einwirkung auf diese Verbindung, dagegen wird sie in der

Wärme von concentrirter Säure unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt. Geglühtes Quecksilberoxyd läßt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, damit kochen. Eine alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, mit kohlensaurem Schwefeläthyl gemischt, einige Stunden bei 10 bis 15° digerirt und zuletzt in Eiswasser auf 0° abgekühlt, scheidet Krystalle von $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ KS}$ ab. Die Mutterlauge riecht stark nach Mercaptan :

Mischt man eine alkoholische Kalilösung mit kohlensaurem Schwefeläthyl und stellt das Gefäß längere Zeit an einen kühlen, etwa 5° warmen Ort, so findet man, daß die Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß sie hinlänglich concentrirt war, zu einer aus $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ KS}$ bestehenden Krystallmasse erstarrt. Auf dem Boden des Gefäßes sammelt sich eine klare, durchsichtige, ölarartige Schicht, welche wohlausgebildete rhombische Tafeln enthält. Es ist die seine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, aus der ein Theil des Salzes auskrystallisirt ist. Um sicher zu seyn, daß die in dem obern Theil des Gefäßes enthaltenen prismatischen Krystalle nichts anderes als kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret waren, reinigte ich dieselben durch Umkrystallisiren, stellte das Bleisalz aus denselben dar und unterwarf letzteres der Analyse.

0,424 Grm. gaben 0,263 CO_2 und 0,091 HO .

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet nach der Formel : $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ Pb S}$
Kohlenstoff	16,91	17,24
Wasserstoff	2,38	2,39

Die Mutterlauge enthält außerdem noch Schwefelkalium und Mercaptan. Die Zersetzung ist demnach folgende : Wenn Kaliumoxydhydrat auf Ae S CO_2 einwirkt, so entsteht erst Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und kohlensaures Aethyloxydkali. Letztere Substanz, welche in wässrigem Alkohol nicht bestehen

kann, zerfällt in kohlensaures Kali und Aethyloxydhydrat. Wir haben oben gesehen, daß Kaliumsulfhydrat mit Ae S CO_2 Mercaptan und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret bildet :

$\text{Ae O } 2 \text{ CO}_2, \text{ KO}$ zerfällt bei Gegenwart von Kali und wässerigem Weingeist in :

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Ae S CO_2 trocknes Ammoniakgas, so findet eine tief eingreifende Zersetzung statt. Die Flüssigkeit riecht schwach nach Schwefelammonium und giebt, bis zum Krystallisationspunkt abgedampft, ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Salz. Zwischen diesen gelben Krystallen befindet sich noch ein farbloser gallertartiger Stoff, der mit gefällter Kieselsäure große Aehnlichkeit besitzt. Beide lösen sich wieder leicht in Wasser und Alkohol auf und lassen sich durch Krystallisation nicht trennen. Mit Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalzen giebt die wässrige Lösung dieser Körper schwarze Niederschläge. In einer andern Abhandlung werde ich ausführlicher auf dieselben zurückkommen.

I. 0,145 Grm. kohlensaures Schwefeläthyl gaben 0,236 Kohlensäure und 0,099 Wasser.

II. 0,148 Grm. gaben 0,239 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

0,218 Grm., mit einem Gemenge von Kupferoxyd und kohlensaurem Kali im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,392 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Daten berechnet sich für 100 Theile :

				I.	II.
Kohle	5	30	44,77	44,38	44,04
Wasserstoff	5	5	7,46	7,58	7,65
Sauerstoff	2	16	23,89	"	"
Schwefel	1	16	23,88	"	24,71
		67	100,00.		

Zersetzung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Einer concentrirten Lösung des Kalisalzes wurde so lange schwefelsaures Kupferoxyd zugefügt, als ein Niederschlag entstand. Derselbe war im Moment seiner Entstehung weiß, wurde jedoch nach einigen Minuten gelblich gefärbt und in eine schmierige, sich fest an das Glas anlegende Masse verwandelt. Der zuerst entstehende Niederschlag bestand aus kohlensaurem Aethyl-Kupfersulfuret, welches sich sehr bald nach seiner Ausscheidung in zwei neue Körper $3(\text{Ae S}_2 \text{ CO}_2 \text{ Cu S}) + \text{Cu S}$ und $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_8 \text{S}_2$ zerlegt. Um beide von einander zu trennen, wurden sie auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, darauf in kaltem Alkohol aufgelöst und nach dem Filtriren diese Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft. Der trockne Rückstand hinterläßt, mit Aether wiederholt digerirt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret, welches im luftleeren Raum getrocknet wird. Die gewonnenen Aetherauszüge gaben nach dem Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft die oben erwähnte Verbindung: $\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_8 \text{S}_2$ als schwach gelblich gefärbtes Oel.

Kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret.

Diese Verbindung erhält man nach dem eben angegebenen Verfahren rein. Von Wasser wird sie nicht, von Aether sehr schwer, ungefähr nur zu einigen $\frac{1}{1000}$ Theilen aufgenommen. Alkohol löst sie ziemlich leicht auf und scheidet dieselbe bei seinem Verdunsten als ein nicht krystallinisches gelbes Pulver wieder ab. Dieser Körper verwandelt sich bei dem Erhitzen für sich in einem Röhrchen bei einer unter 100° liegenden Temperatur in eine theerartige Masse, aus der bei stärkerem Erwärmen ein ätherartiges Liquidum entwickelt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure verändert er sich in der Kälte nicht, concentrirtere Säure löst ihn ohne Gasentwicklung auf; wird

diese Lösung mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein braunes flockiges Pulver, unter schwacher Gasentwicklung nieder. Salzsäure, sowohl im verdünnten, als im concentrirten Zustand, bewirkt sehr leicht eine Zersetzung in Kupferchlorid und gasförmige, nach Aether riechende Körper. Concentrirte Essigsäure verwandelt ihn in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen ziemlich schnell, in einen ölartigen Körper, der noch unzersetzte Substanz eingeschlossen enthält und vor der weiteren Einwirkung der Säure schützt. Ammoniak entzieht ihr Kupfer unter Abscheidung einer ölartigen Substanz. Kalilauge färbt sie dunkler gelb unter theilweiser Auflösung zu einer blauen Flüssigkeit — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben Schwefelkupfer und nicht weiter untersuchte Producte. Salpetersäure verwandelt sie in eine schmierige gelbe Masse.

I. 0,185 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,153 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,182 Grm. gaben, mit einem Gemisch von kohlensaurem Kali und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,271 schwefelsauren Baryt.

II. 0,190 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,157 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,416 Grm., mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,694 schwefelsauren Baryt.

0,342 Grm. gaben, durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit Salpetersäure und Fällen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, 0,143 Kupferoxyd.

Diese Daten geben für 100 Theile :

	I.	II.
Kohlenstoff	22,55	22,53
Wasserstoff	3,36	3,27
Sauerstoff	20,47	22,93
Schwefel	"	33,38.
Kupfer	"	

Die Formel : $3 [\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ Cu S}] + \text{Cu S}$ verlangt :

	Aeq.		
Kohle	18	108	22,04
Wasserstoff	15	15	3,06
Schwefel	7	112	22,85
Sauerstoff	12	96	19,59
Kupfer	5	159	32,46
		<hr/> 490	<hr/> 100,00.

Säures kohlensaures Aethylbisulfuret mit saurem kohlensaurem Aethylsulfuret.

Da die Kupferverbindung $3 (\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ Cu S}) + \text{Cu S}$ nicht unlöslich in Aether ist, so erhält man es nach dem Verdunsten desselben von etwas beigemengtem Kupfersalz grünlich gefärbt. Diese Verunreinigung läßt sich leicht durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernen. Mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet stellt es ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum dar, das nicht destillirt werden kann, sondern bei dem Erwärmen in andere Aetherarten und eine gelbe krystallinische Substanz, wahrscheinlich Schwefel, zerfällt. Es wird nicht von Wasser, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, entsteht Schwefel, kohlensaures Kali und ein Salz, welches nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret ist. Salzsäure äußert keine Einwirkung, Salpetersäure verändert es in der Kälte nicht, zersetzt es aber unter Entwicklung von Stickoxyd bei dem Erwärmen.

- I. 0,146 Grm. gaben 0,198 Kohlensäure und 0,068 Wasser.
- 0,208 Grm., mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,423 schwefelsauren Baryt.

II. 0,174 Grm. gaben, in einem Verbrennungsrohr mit chromsaurem Kali *) verbrannt, 0,320 schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	36,98	„
Wasserstoff	5,17	„
Sauerstoff	„	„
Schwefel	27,95	25,28.

Die Formel : $\text{Ae S}_2 \text{ 2 CO}_2 + \text{Ae S 2 CO}_2$ verlangt :

	Aeq.		
Kohle	12	72	37,11
Wasserstoff	10	10	5,15
Sauerstoff	8	64	32,99
Schwefel	3	48	24,75
		194	100,00.

Die Bildung dieser Körper läßt sich durch folgende Gleichung darstellen :

Einwirkung des Jods auf kohlen-saures Aethyl-Kaliumsulfuret.

In eine alkoholische Auflösung dieses Körpers wurde nach und nach so lange Jod eingetragen, bis die Flüssigkeit braun gefärbt erschien, der Ueberschuß des Jods alsdann durch etwas

*) Der Schwefel läßt sich bekanntlich in flüchtigen Verbindungen nach den bisher üblichen Methoden sehr schwierig bestimmen. Besser gelingt dieß, wenn man die Substanzen mit einer Mischung von gleichen Aequivalenten chromsaurem Kali und kohlen-saurem Kali in einem Verbrennungsrohr glüht, darauf in Salzsäure löst, die noch vorhandene Chromsäure mit Alkohol reducirt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt. Diese Versuche, welche mit reinem Schwefel und verschiedenen anderen Körpern von bekanntem Schwefelgehalt angestellt wurden, gaben sehr befriedigende Resultate. In einer besondern Notiz werde ich in der Kürze ausführlich auf diese Bestimmungen zurückkommen.

$\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ KS}$ wieder entfernt. Hierauf mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnt, schied sich in der Gestalt eines farblosen Oels die Verbindung $\text{Ae S}_2 2 \text{ CO}_2$ ab. Sie wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Die Mutterlauge davon enthielt nur Jodkalium. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Nimmt der Wassergehalt des Alkohols zu, so verringert sich die Löslichkeit des sauren kohlensauren Aethylbisulfurets sehr bedeutend. Während absoluter Alkohol beinahe in jedem Verhältniß damit mischbar ist, nimmt 40procentiger Spiritus nur noch kleine Mengen davon auf. Schwerer wie Wasser. Auf Papier macht es einen Fettfleck. In einem Röhrchen erhitzt entwickeln sich im Anfang der Erwärmung Gasblasen und eine angenehm riechende Aetherart; nach und nach wird es dickflüssiger und färbt sich dunkelgelb, während ein stechend riechender Dampf entweicht. Läßt man nun erkalten, so erstarrt fast der ganze Rückstand zu einer amorphen schwefelgelben Masse. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung verhält sich gegen Kali analog dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat, es bildet sich $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ KS}$, Schwefelkalium und Schwefel wird ausgeschieden. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und essigsaures Bleioxyd bringen mit derselben keine Niederschläge hervor. Dieser Körper, welcher in seinen verschiedenen Beziehungen dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat sehr ähnlich ist, unterscheidet sich durch eine größere Beständigkeit von demselben. Man kann ihn mit Schwefelsäure und Salpetersäure mischen, ohne dafs er verändert wird. Erst bei dem Kochen mit diesen Substanzen findet eine Zersetzung statt. Leitet man in seine alkoholische Lösung Ammoniak, so scheidet sich Schwefel ab, es wird Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak und wahrscheinlich Urethan gebildet. Nachdem die Einwirkung des Ammoniaks beendet war, wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und im

Wasserbad bis zur Syrupdicke abgedampft. Nach dem Erkalten war das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Auflösen derselben in Alkohol und langsames Verdunsten des letztern erhielt ich prismatische Krystalle, die ihrer geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden konnten. Die von 2 bis 3 Grm. saurem kohlensaurem Aethylbisulfuret erhaltene Quantität reichte nur zu einigen Reactionen hin. Später werde ich auf diesen Körper zurückkommen. Gestützt auf die Analogie, welche das saure kohlensaure Aethylbisulfuret in seinen sonstigen Beziehungen mit dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat darbietet, glaube ich annehmen zu dürfen, daß die Zersetzung des ersteren durch Ammoniak eine Substanz liefert, deren Verhältniß zum Xanthogenamid am einfachsten durch folgende Formeln ausgedrückt wird :

Letzterer Körper hat die Zusammensetzung des Urethans. Die hier ausgesprochene Vermuthung wird durch die übrigen Zersetzungsproducte des sauren kohlensauren Aethylbisulfurets mit Ammoniak, sowie durch die oben erwähnten Reactionen unterstützt. Die Analyse des $\text{Ae S}_2 \cdot 2 \text{CO}_2$ hat folgendes Resultat geliefert :

I. 0,246 Grm., im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,311 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

II. 0,179 Grm. gaben 0,228 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohle	34,47	34,73
Wasserstoff	4,70	4,71
Sauerstoff	„	„
Schwefel	„	„

Die Formel : $\text{Ae S}_2 \cdot 2 \text{CO}_2$ verlangt :

Kohlenstoff	34,28
Wasserstoff	4,76
Sauerstoff	30,49
Schwefel	30,47
	<hr/> 100,00.

Wenn man im kohlen sauren Aethyloxyd-Kali nacheinander 2, 4 und dann 6 Atome Sauerstoff durch äquivalente Mengen Schwefel substituirt, so bekommt man Körper, deren Zusammenhang am besten durch folgende Formeln dargestellt wird :

Die drei ersten Glieder dieser Reihe sind bekannt. Bis jetzt ist nur die der Verbindung $\text{Ae S } 2 \text{ CS}_2 \text{ KS}$ entsprechende Aetherart dargestellt. Die beiden mittleren Glieder, mit denen ich mich vorzugsweise beschäftigt habe, sind nicht allein isomorph, sondern auch in ihren chemischen Eigenschaften einander sehr ähnlich. Der leichtern Uebersicht wegen will ich einige Verbindungen, die aus ihnen durch Zersetzung mit andern Reagentien erhalten werden, hier folgen lassen :

Substituirt man in diesen Verbindungen 2 Atome Sauerstoff für 2 Atome Schwefel, so erhält man :

- $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ KS kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.
 $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ Pb S „ Aethyl-Bleisulfuret.
 $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ Zn S „ Zinksulfuret.
 $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ Ag S „ Silbersulfuret.
 $\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ Ae S „ Aethylsulfuret.
 $3 (\text{Ae S } 2 \text{ CO}_2 \text{ Cu S}) + \text{Cu S}$ kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret.
 $\text{Ae S}_2 \text{ } 2 \text{ CO}_2 + \text{Ae S } 2 \text{ CO}_2$ saures kohlensaures Aethyl-Bisulfuret mit saurem kohlensaurem Aethylsulfuret.
 $\text{Ae S}_2 \text{ } 2 \text{ CO}_2$ saures kohlensaures Aethyl-Bisulfuret.
 $\text{Ae O, CO}_2; \text{C NH}_2 \text{ O}$ Urethan.

Das sogenannte xanthogensaure Kupferoxydul betrachtete man bisher, gestützt auf die Angaben von Zeise, nach der Formel: $\text{Ae O } 2 \text{ CS}_2 \text{ Cu O}$ zusammengesetzt. Durch die Analyse dieses Körpers, welche in einer spätern Arbeit publicirt werden wird, habe ich mich überzeugt, dafs sich xanthogensaures Kali zu Kupfersalzen genau so verhält, wie kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret zu schwefelsaurem Kupferoxyd, und dafs dem xanthogensauren Kupferoxydul die oben angeführte Formel : $3 (\text{Ae O } 2 \text{ CS}_2 \text{ Cu O}) + \text{Cu S}$ zukommt.

Berücksichtigt man noch, dafs schwefelkohlensaures Aethyl-oxyd mit Kaliumsulfhydrat xanthogensaures Kali, mit Kaliumoxydhydrat aber kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret hervorbringt, so wird es mehr als wahrscheinlich, dafs die Verbindungen :

gleiche Constitution besitzen. Die Stelle, welche in der einen der Sauerstoff einnimmt, ist in der andern durch Schwefel ausgefüllt. Die Siedpunkte der entsprechenden Aetherarten sind um eine constante Gröfse von einander entfernt :

	Siedpunkt	Diff.
Ae O CO ₂	126°	"
Ae S CO ₂	162°	36
Ae S C ^O _S {	200°	38
Ae S CS ₂	237°	37.

Löwig und Schweizer haben die Verbindung Ae S CS₂ zuerst dargestellt und gaben den Siedpunkt derselben bei 160° an. Bei Wiederholung des Versuchs fand ich, dafs das vor 237° übergehende kein Aethylsulfocarbonat ist, sondern dafs selbst bei wiederholter Rectification erst zwischen 237—240° dieser Körper überdestillirt.

I. Zwischen 217—230° gewonnen.

0,149 Grm. gaben 0,214 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

II. Bei 238° destillirt.

0,137 Grm. gaben 0,180 Kohlensäure und 0,077 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohle	39,17	35,83
Wasserstoff	6,86	6,24
Schwefel	"	"

Die Formel : Ae S CS₂ verlangt :

Kohlenstoff	36,14
Wasserstoff	6,02
Schwefel	57,84
	<hr/> 100,00.

Berechnet man das Atomvolumen der drei zuerst angeführten Aetherarten in der Weise, dafs man ihr Atomgewicht durch die zugehörigen spec. Gew. dividirt, so bekommt man folgende Zahlen :

Ae O CO ₂	60
Ae S CO ₂	65
Ae S C ^O _S {	70.

Das spec. Gew. des Aethylsulfocarbonats konnte ich wegen der geringen Menge des mir zu Gebot stehenden reinen Materials nicht bestimmen.

Ich muß es unentschieden lassen, ob die beobachtete Thatsache, daß der Siedepunkt dieser Aethylverbindungen um 37° wächst, wenn 1 Aeq. Schwefel für 1 Aeq. Sauerstoff substituiert wird, zufällig oder die nothwendige Folge eines Gesetzes ist.

Die Formeln, welche für die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen angenommen sind, entsprechen im Allgemeinen den gewöhnlichen Ansichten nicht. Die Erfahrungen in der anorganischen Chemie, welche man als maßgebend bei der Betrachtung organischer Verbindungen zu Grunde legt, hatten uns bis auf die neueste Zeit mit keinem Salz bekannt gemacht, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften unzweideutig auf die Vereinigung einer Sauerstoffsäure mit einer Schwefelbase, oder einer Schwefelsäure mit einer Sauerstoffbasis hingewiesen hätte. Berzelius und mit ihm viele Chemiker, nehmen daher für das xanthogensaure Kali die Formel: $\text{AeO CO}_2, \text{KO CO}_2 + 2 [\text{AeS CS}_2, \text{KS CS}_2]$ an, indem sie von der Einwirkung des Kali's auf die Schwefelverbindungen des Arsens ausgehen. Hauptsächlich wird diese Betrachtungsweise durch das Verhalten des xanthogensauren Kali's gegen Kupfersalze unterstützt. Das sogenannte xanthogensaure Kupferoxydul ist nämlich eine Verbindung von 1 Atom Kupfersubsulfuret mit 3 Atomen $\text{Ae O } 2 \text{ CS}_2 \text{ Cu O}$, welche nach der Formel :

von Berzelius gleich einem Aequivalent Aethyl - Kupfer-Oxysulfocarbonat sind. Hiergegen läßt sich aber einwenden, daß wir Doppelsalze kennen, in denen 1 Aeq. des einen mit 2 oder 3 Aeq. des andern Salzes vereinigt sind und daß sich nach der obigen complicirten Formel die Bildung von

Nach der andern Formel :

Aethyl-Bioxysulfocarbonat verwandelt sich mit Ammoniak in xanthogensaures Ammoniumoxyd, Schwefel und Xanthogenamid. Durch die sorgfältigste Untersuchung dieses Processes konnte außer den genannten kein anderes Zersetzungsproduct aufgefunden werden.

Digerirt man Xanthogenamid einige Zeit mit Kalilösung in gelinder Wärme, so findet man nach der Neutralisation des freien Kali's mit Salzsäure in der Flüssigkeit nur Schwefelcyankalium und Alkohol.

Man wird leicht einsehen, daß sich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat und die des Kali's auf Xanthogenamid am einfachsten aus den Formeln :

ableiten lassen.

Wird eine Auflösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit Salzsäure zersetzt, oder kocht man dieselbe, so bekommt man Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Alkohol :

Im Sinne der Berzelius'schen Ansicht müßte das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret aus 2 Atomen kohlensaurem Aethyl-oxyd-Kali und 1 Atom Aethyl-Kaliumsulfocarbonat bestehen. Schwefelkohlenstoff ist aber ein so beständiger Körper, daß man wohl annehmen darf, daß er durch stärkere Säuren aus seinen Verbindungen unverändert ausgefällt wird, und nicht, wie man

oben sieht, bei Berührung mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt. Wenigstens wird aus allen anorganischen Verbindungen des Kohlensulfids mit Schwefelbasen dasselbe unzersetzt oder in Verbindung mit Schwefelwasserstoff durch stärkere Säuren abgeschieden.

Die Verbindung der Kohlensäure mit Aethylsulfuret ist nicht ungewöhnlicher, als die der schwefligen Säure mit Schwefeläthyl, der Chromsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure mit Chlorkalium, des schwefelsauren Silberoxyds mit Schwefelsilber und des Aluminiumchlorids mit Schwefelwasserstoff.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber den Kaligehalt des Blutes;

von *C. Enderlin*,

Dr. der Medicin in Carlsruhe.

Briefliche Notiz an J. L.

In den folgenden Zeilen will ich mir erlauben, auf eine den „Kaligehalt“ des Blutes betreffende Beobachtung zurückzukommen, die ich im Sommer 1844 bei der Analyse der Blutasche einer Frau machte, damals aber, mit vielen anderen Forschern in der falschen Ansicht befangen, dafs Kalisalze in dem Blute die Natronsalze in ihren Functionen zu vertreten im Stande seyen (oder auch umgekehrt), nicht so zu würdigen verstand, als sie es ohne Zweifel verdiente!

Nach der Veröffentlichung Ihrer für die Physiologie nicht minder als für die Medicin und Diätetik wichtigen vergleichenden Untersuchungen über die Fleischflüssigkeit und das Blut, die uns den Eingang in ein bisher dunkles und nicht bebautes Gebiet lichteten, kam mir diese Analyse wieder zu Gesicht und ich betrachtete dieselbe jetzt mit ganz anderen Augen.