Diess giebt in hundert Theilen:

Wolframsäure .	85,76
Kohlenstoff . .	5,00
Wasserstoff . .	1,64

Diese Zusammensetzung stimmt ganz gut mit Persoz's obiger allgemeiner Formel für die metawolframsauren Salze, wenn für H das Radical C_2H_5 eingesetzt wird, wir haben dann

einen Metawolframsäure - Aether: $\text{Wo}_2\text{O}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right. \Theta + \text{H}_2\Theta$,
welcher verlangt:

Wolframsäure .	85,80
Kohlenstoff . .	5,30
Wasserstoff . .	1,77

Es war mir nicht gelungen zu untersuchen, ob in dem Aether die lösliche Modification der Wolframsäure enthalten ist; durch verdünnte heisse Kalilösung zersetzt er sich zwar sehr leicht unter Bildung eines löslichen Salzes, allein diese Lösung enthielt schon die fällbare Wolframsäure, wie ja immer durch Einwirkung von Alkalien die lösliche Modification in die unlösliche übergeht.

Die Eigenschaften des Aethers erklären, dass bei den beiden vor mir versuchten Methoden kein Resultat erhalten wurde, denn die eine setzt die Flüssigkeit des Aethers, die andere dessen Mischbarkeit mit Jodäthyl voraus, und der Mangel der ersteren Eigenschaft hinderte auch die von mir angestrebte Molekularfeststellung für den Körper.

XLVI.

Ueber schwefelhaltige Radicale.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. t. 60, p. 1147.)

Wenn man 1 Vol. Aethylenbromür mit 2 Vol. Methylsulfür in verschlossener Röhre auf 100° erhitzt, so setzen sich bald kleine weisse Krystalle an den Wänden ab und schliesslich erstarrt der ganze Röhreninhalt. Man löst denselben in

kaltem Wasser, wobei sich der Ueberschuss der reagirenden Körper als ölige Masse ausscheidet, verdampft die wässerige Lösung im Vacuo und erhält sehr gut ausgebildete Krystalle

Diese Verbindung entsteht ähnlich wie das Triäthylsulfjodür durch einfache Addition der reagirenden Körper:

Der Körper ist zerfliesslich, löst sich in warmem Wasser in jedem Verhältniss, in starkem Alkohol weniger leicht und in Aether gar nicht. Die wässerige Lösung giebt mit Silbersalzen einen voluminösen Niederschlag von Bromsilber und das Filtrat liefert bei starkem Eindampfen zerfliessliche kleine Krystalle. Frisch gefälltes Silberoxyd mit der wässerigen Lösung der bromhaltigen Verbindung geschüttelt giebt Bromsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Filter zerstört und die Haut wie Kalilauge angreift. Ihre Zu-

sammensetzung ist $\left(\begin{array}{c} (C_2H_3)_4 \\ (C_4H_4) \\ O_2 \end{array} \right) S_1.$ Mit Salzsäure neutralisirt giebt sie ein zerfliessliches Chlorür, das mit Platinchlorid schön orangefarbene Krystalle liefert: $\left(\begin{array}{c} (C_2H_3)_4 \\ (C_4H_4) \end{array} \right) S_1, Cl_2, Pt_2Cl_4.$

Die neue Verbindung ist also zweiatomig und lässt sich betrachten als einen Abkömmling des hypothetischen Körpers S_4H_8 , in welchem 4 Aeq. H durch 4 Aeq. Methyl, 2 andere Aeq. H durch 1 Mol. der zweiatomigen Verbindung C_4H_4 und die 2 letzten Aeq. H. durch Cl, Br, O u. s. w. ersetzt sind.

Zur näheren Kenntniss dieser auffallenden Verbindung schien es zweckmässig, das Verhalten der Jodwasserstoffsäure gegen die Mercaptane zu untersuchen.

Aethylmercaptan absorbirt rasch Jodwasserstoffgas, wenn man das Gefäss stark abkühlt. Entfernt man das Gefäss aus der Frostmischung, so entweicht das Jodwasserstoffgas wieder; erhitzt man es aber nach dem Zuschmelzen während vier-

undzwanzig Stunden auf 100°, so setzen sich an den Wänden Krystalle ab und beim Oeffnen entweicht reichlich Schwefelwasserstoff, während gleichzeitig ziemlich viel Triäthylsulfjodür entsteht:

Methylmercaptan verhält sich ganz ähnlich.

Allylsulfür in einem verschlossenen Gefässe mit Jodmethyl im Wasserbad erhitzt giebt ähnliche Resultate wie die Sulfüre des Methyls und Aethyls.

Man sieht hieraus, dass der Schwefel eine sehr grosse Neigung zeigt, mit den Radicalen der verschiedenen Alkoholreihen Verbindungen von der Formel $\text{S}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{X}_3 \\ \text{R} \end{smallmatrix} \right\}$ zu geben, entsprechend der schwefligen Säure oder der hypothetischen Verbindung S_2H_4 , in welcher 3 Aeq. H durch Alkoholradicale und das vierte Aequivalent H durch Cl, Br, J, O etc. ersetzt werden kann.

Obwohl der Sauerstoff und der Schwefel in vielen Fällen die grösste Aehnlichkeit mit einander zeigen und auch ihre Verbindungen im chemischen Verhalten sehr nahe stehen, so giebt es doch Fälle, in welchen man bezüglich des molekularen Verhaltens dieser Elemente schwer zu erklärende Unterschiede beobachtet.

So zeigen Schwefelwasserstoff und Wasserdampf in sehr vielen Fällen grösste Analogie und die Geschichte der Sulfüre fällt in vielen Punkten mit der der Oxyde zusammen. Vergleicht man aber die Siedepunkte der verschiedenen Abkömmlinge des Schwefelwasserstoffs, so ergibt sich, dass in dem Maasse, als 1 oder 2 Mol. H in dem Molekül $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol.}$ durch ein Alkoholradical ersetzt wird, die Siedepunkte immer höher steigen, je complexer das substituirte Radical wird; während dieselbe Substitution im Wasserdampf $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol.}$ bis zur Einführung der Verbindung C_3H_9 Producte giebt, deren Siedepunkt unter dem des Wassers liegt, wie folgende Uebersicht zeigt.

$\underbrace{\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } 100^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } -73$
Wasser	Schwefelwasserstoff
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +60^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +20^\circ$
Methylalkohol	Methylmercaptan
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } -18^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +41^\circ$
Methyläther	Methylsulfür
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +78,5^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +63^\circ$
Aethylalkohol	Aethylmercaptan
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +35^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +90^\circ$
Aethyläther	Aethylsulfür
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +96^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7 \\ \\ \text{H} \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet unter } 100^\circ$
Propylalkohol	Propylmercaptan
$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_7 \end{matrix}} \text{O}_2 = 4 \text{ Vol. siedet bei } +70^\circ$	$\underbrace{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_7 \end{matrix}} \text{S}_2 = 4 \text{ Vol. siedet noch höher.}$
Propyläther	Propylsulfür

Bei den vom Schwefelwasserstoff derivirenden Körpern beobachtet man also ein allmähliches Steigen des Siedepunktes in dem Maasse, wie das Aequivalent des substituirten Kohlenwasserstoffs zunimmt, was mit dem allgemeinen Gesetz übereinstimmt; bei den vom Wassertypus abgeleiteten Verbindungen dagegen ist der Siedepunkt überall auffallend niedriger, als beim Wasser selbst, und was besonders bemerkenswerth ist, die Aether, welche durch Substitution von 2 Mol. C_2H_3 , C_4H_5 , C_6H_7 für 2 Mol. H. entstehen, haben einen niedrigeren Siedepunkt, als die entsprechenden Alkohole. Es ist zur Zeit unmöglich, von dieser auffallenden Thatsache eine Erklärung zu geben.