

1 Drachm. *Acid. citricum* sättigt :

71 Gran Kali carbonicum depur.,

75 Gran Natrum bicarbon.,

78 Gran Ammon. carbon.,

131 Gran Natr. carbon. cryst.

3 Unzen *Succus Citr.* oder *Acet. destill.*, und 2 Unzen *Acetum crudum* sättigen :

60 Gran Kali carbon. depur.,

62 Gran Natrum bicarbon.,

67 Gran Ammon. carbon.,

110 Gran Natrum carbon. cryst.

Künstlicher *Succus Citri* enthält in 3 Unzen circa 50 Gran *Acid. citricum* cryst.

Ueber einige neue, schwefelhaltige Verbindungen des Aethyls und Methyls ; von *A. Calours*.

(*Annales de Chimie et de Physique* 3me sér., T. XVIII, p. 257.)

Regnault hat in seiner Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf die Aether ein ausgezeichnetes und sehr einfaches Verfahren für die Darstellung von einfach Schwefelmethyl und Aethyl angegeben und zugleich die Haupteigenschaften des einfach Schwefelmethyls mitgetheilt.

Seitdem hat Gregory das Mercaptan der Methylreihe dargestellt und nachgewiesen, dafs, wie zu erwarten war, dasselbe dem Mercaptan der Aethylreihe ähnliche Eigenschaften besitzt. Es blieb nun noch zu untersuchen übrig, ob nicht durch Einwirkung alkalischer Schwefelmetalle, aufser den be-

kannten Verbindungen $C_2 H_3 S$; $C_2 H_3 S + HS$; höhere Schwefelungsstufen des Methyls darzustellen sind; dieses ist die Aufgabe, die ich mir bei der Vornahme der folgenden Untersuchung gestellt habe. Ich habe nun gefunden, dafs, wenn man bei Anwendung der Methode von Regnault oder der von Zeise, statt des einfach Schwefelkaliums höhere Schwefelungsstufen dieses Metalls benutzt, man zwei neue Verbindungen, nämlich das doppelt und das dreifach Schwefelmethyl, erhalten kann.

Doppelt Schwefelmethyl

erhält man mit gleicher Leichtigkeit durch Einleiten des gasförmigen Chlormethyls in eine alkoholische Lösung von doppelt Schwefelkalium oder durch Destillation der Mischung von concentrirten Lösungen des doppelt Schwefelkaliums und des schwefelsauren Methyloxydkalks. In beiden Fällen erhält man eine durchsichtige, schwach gelbliche Flüssigkeit, welche bei $110—112^\circ C$ zu sieden beginnt, deren Siedepunkt aber allmählich bis $160^\circ—170^\circ$ steigt.

Wenn das doppelt Schwefelkalium, das man anwendet, sehr rein ist, so destillirt der gröfsere Theil der Flüssigkeit bei $110—120^\circ C$ über. Indem man diesen Theil für sich aufhängt, über Chlorcalcium trocknet und ihn ein- oder zweimal vorsichtig rectificirt, erhält man endlich eine Flüssigkeit, die zwischen 116° und 118° siedet und doppelt Schwefelmethyl ist. In reinem Zustande ist es eine farblose Flüssigkeit, vollkommen durchsichtig, stark lichtbrechend, von unerträglichem und haftendem Geruch nach Zwiebeln. Sein specifisches Gewicht ist 1,046 bei $18^\circ C$. Es ist im Wasser kaum löslich, doch theilt es ihm seinen eigenthümlichen Geruch mit. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Durch einen glühenden Körper wird es entzündet und verbrennt mit blauer Farbe unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure.

Das Chlor wirkt heftig auf diesen Körper ein, es entsteht zuerst eine ambragelbe Substanz, die in rhombischen Tafeln von starkem Glanz krystallisirt. Sie werden bald zerstört, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche zuletzt rubinroth wird, bei fortgesetzter Einwirkung erhält man Chlorschwefel, SCl und gechlortes Schwefelmethyl $C_2 Cl_3 S$.

Brom wirkt ähnlich auf diesen Körper ein, indem es Produkte bildet, in denen Wasserstoff durch gleiche Aequivalente Brom ersetzt ist.

Sehr verdünnte Salpetersäure greift in der Kälte das doppelt Schwefelmethyl nicht merklich an; Salpetersäure von mittlerer Concentration dagegen wirkt sehr heftig ein; es entsteht Schwefelsäure und zugleich eine eigenthümliche Säure, welche mit Kali ein in asbestartigen Nadeln krystallisirendes Salz bildet, und mit Baryt ein in farblosen, stark glänzenden Tafeln krystallisirendes Salz. Eben so bildet dieselbe mit Strontian, Kalk und Bleioxyd lösliche und krystallisirbare Salze.

Concentrirte Schwefelsäure löst doppelt Schwefelmethyl in der Kälte auf und zersetzt es beim Erwärmen.

In einer Retorte mit concentrirter Kalilauge erhitzt destillirt es ohne Veränderung; bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate :

- I. 0,463 Grm. Substanz gaben 0,263 Grm. Wasser und 0,434 Grm. Kohlensäure.
- II. 0,626 Grm. Substanz gaben 0,358 Grm. Wasser und 0,582 Grm. Kohlensäure.
- III. 0,348 Grm. Substanz gaben 1,722 Grm. schwefelsauren Baryt.
- IV. 0,690 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben 0,398 Grm. Wasser und 0,644 Grm. Kohlensäure.

Diese Bestimmungen gehen in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	2	150,0	25,53	25,57	25,36	"	25,45
Wasserstoff	3	37,5	6,38	6,30	6,34	"	6,40
Schwefel	2	400,0	68,09	"	"	67,90	"
		<hr/>					
		587,5		100,00.			

Die bestimmte Dampfdichte bestätigt vollkommen die vorhergehende Formel; ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

Temperatur der Luft	22° C.
Temperatur des Dampfes	202° C.
Ueberschuß des Gewichts des Ballons	0,250 Grm.
Inhalt des Ballons	193 CC.
Barometer	0,759 M.
Rückbleibende Luft	1 CC.
Die hieraus berechnete Dichte ist	3,310
Bei einem andern Versuch fand ich	3,287.

Wenn man annimmt, daß obige Formel 2 Volum Dampf giebt, so ist das berechnete spezifische Gewicht 3,259, was mit dem gefundenen hinreichend nahe übereinstimmt.

Wendet man statt des doppelt Schwefelkalium eine höhere Schwefelungsstufe dieses Metalls bei der vorher erwähnten Darstellung an, so erhält man zwar auch eine beträchtliche Menge von doppelt Schwefelmethyl, aber später, bei 200° C ungefähr, destillirt ein mehr Schwefel enthaltender, ambrafarbiger Körper über, der sich gegen Salpetersäure und Chlor auf analoge Weise verhält.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

- I. 0,508 Grm. Substanz gaben 0,222 Grm. Wasser und 0,367 Grm. Kohlensäure.
- II. 0,384 Grm. Substanz gaben 2,120 Grm. schwefelsauren Baryt.
- III. 0,620 Grm. Substanz von anderer Darstellung gaben 0,269 Grm. Wasser und 0,438 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	Aeq.	Berechnet				
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	2	150,0	19,05	19,70	"	19,26
Wasserstoff	3	37,5	4,76	4,85	"	4,80
Schwefel	3	600,0	76,19	"	75,6	"
		<hr/>				
		787,5	100,00.			

Der hohe Siedpunkt dieses Körpers und seine leichte Zersetzbarkeit in der Wärme haben mich an der Bestimmung seiner Dampfdichte gehindert; doch zeigen die vorhergehenden Analysen deutlich die Existenz des dreifach Schwefelmethyls. Es ist daher durch meine Analysen festgestellt, daß das Methyl zwei neue, schwefelhaltige Verbindungen liefert; dieses Radical bildet demnach mit dem Schwefel folgende Reihe:



Schwefelcyanmethyl.

Liebig hat schon vor mehreren Jahren unter dem Namen Schwefelcyanäthyl eine Verbindung beschrieben, die er durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Schwefelcyankalium dargestellt hatte. Später wurden seine Resultate bestritten und die Existenz dieses Körpers von Manchen für sehr problematisch gehalten. Da ich mich mit den Schwefelverbindungen des Methyls beschäftigte, so glaubte ich die Erzeugung der Schwefelcyanverbindung versuchen zu müssen. Indem ich nun eine Methode anwandte, die analog der bei der Darstellung der Schwefelverbindungen befolgten war, erhielt ich diesen Körper in vollkommen reinem Zustande. Ich destillirte nämlich eine Mischung von gleichen Theilen Schwefelcyanalkalium und schwefelsaurem Methyloxydkalk, beide in concentrirter Lösung angewandt, wobei mit den Wasserdämpfen eine schwere, gelbliche Flüssigkeit überging, welche, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, einen merklich constanten Siedepunkt zeigt; $\frac{1}{10}$

des Products gehen bei 132—133° C. über, zuletzt erhöht sich die Temperatur auf 137—138° C.

Die Darstellung dieses Körpers ist des heftigen Stossens wegen, wobei leicht etwas übergeschleudert wird, ziemlich schwierig. Man muß langsam erhitzen und Retorten von wenigstens zehnfachem Rauminhalt der Mischung anwenden.

Das durch Digestion mit Chlorcalcium und Rectification gereinigte Schwefelcyanmethyl ist eine farblose, sehr durchsichtige Flüssigkeit; es besitzt einen lauchartigen Geruch; sein Dampf ist unangenehm, betäubend. Es siedet regelmäfsig bei 132—133° C. Sein specifisches Gewicht ist 1,115 bei 16° C. Von Wasser wird es nur in sehr geringer Menge gelöst, das dadurch seinen Geruch annimmt. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen. Chlor greift es in zerstreutem Licht nur langsam an; es bilden sich schöne Krystalle von festem Chlorcyan und eine beträchtliche Menge eines schweren gelben Oels, das in Berührung mit Ammoniak fest wird.

Kali greift es in der Kälte kaum an; eine alkoholische Lösung von Kali zersetzt es in der Wärme und bildet Ammoniak und doppelt Schwefelmethyl; im Rückstand findet man Cyankalium und kohlensaures Kali.

Wässriges Ammoniak wirkt ziemlich rasch auf es ein; es bildet sich eine braune ulminartige und eine weifse krystallisirte Substanz, letztere in geringer Menge. Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium erwärmt zersetzt sich das Schwefelcyanmethyl, es entsteht doppelt Schwefelmethyl und Schwefelcyankalium, das durch Eisenchlorid leicht zu erkennen ist.

Ziemlich concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme, beim Abkühlen scheidet es sich wieder vollständig aus.

Die Analyse dieser Verbindung bietet einige Schwierigkeiten dar; wendet man keine Bleiglätte an, so erhält man einen Ueberschufs an Kohlenstoff, der selbst 8 bis 9 pC. betragen kann; eine Schichte von 7 bis 8 Centimeter ist durchaus unzu-

reichend; der Kohlenstoff vermindert sich, aber man erhält immer noch einen beträchtlichen Ueberschufs. Um genaue Resultate zu erhalten, mufs man 18—20 Centimeter Kupferspähe und wenigstens 20—25 Centimeter Bleiglätte anwenden. Indem man nun langsam verbrennt, erhält man Zahlen, die mit den theoretischen zusammenfallen.

Die Analyse gab mir folgende Resultate :

- I. 0,649 Grm. Substanz gaben 0,247 Grm. Wasser und 0,788 Grm. Kohlensäure.
- II. 0,719 Grm. Substanz gaben 0,269 Grm. Wasser und 0,874 Grm. Kohlensäure.
- III. 0,428 Grm. Substanz gaben 67,5 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 10° C. und 0,764 M. Barometerstand.
- IV. 0,645 Grm. Substanz von einer andern Darstellung gaben 0,244 Grm. Wasser und 0,778 Grm. Kohlensäure.
- V. 0,481 Grm. derselben Substanz gaben 79 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 16° C. und 0,764 M. Barometerstand.
- VI. 0,614 Grm. derselben Substanz gaben 1,957 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Resultate geben in 100 Theilen :

	Aeq.	Berechnet		Gefunden			
				I. u. III.	II.	IV. u. V.	VI.
Kohlenstoff	4	300,0	32,87	33,17	33,20	32,98	"
Wasserstoff	3	37,5	4,11	4,22	4,14	4,21	"
Stickstoff	1	177,0	19,18	19,04	"	19,24	"
Schwefel	2	400,0	43,84	"	"	"	43,97
		914,5		100,00.			

Ich habe diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte controllirt.

Temperatur der Luft	14°
Temperatur des Dampfes	214°
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,130 Grm.
Inhalt des Ballons	201 CC.

Barometer	0,755 M.
-----------	----------

Zurückbleibende Luft	0.
----------------------	----

Das hieraus berechnete specifische Gewicht ist 2,570.

Bei einem andern Versuche fand ich dasselbe = 2,549.

Nimmt man an, dafs die Formel 4 Volum Dampf giebt, so berechnet sich dasselbe zu 2,537, welche Zahl mit dem Versuch hinlänglich übereinstimmt.

Doppelt Schwefeläthyl.

P. Morin hat schon gezeigt, dafs Aethyl $C_4 H_8$ sich mit 2 Atomen Schwefel vereinigt und doppelt Schwefeläthyl $C_4 H_8 S_2$ bildet. Ich habe 2 Analysen gemacht, welche mit denen von Morin übereinstimmende Resultate gaben. Aufserdem habe ich die Dampfdichte bestimmt und dabei erhalten :

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	212° C.
Ueberschufs des Gewichts des Ballons	0,435 Grm.
Inhalt des Ballons	224 CC.
Barometer	0,762 M.
Rückbleibende Luft	0.
Die hieraus abgeleitete Dampfdichte ist	4,270.
Die Rechnung giebt	4,240,

wenn die Formel 2 Volum Dampf giebt.

Wenn man eine Mischung von schwefelweinsaurem Kalk und dreifach Schwefelkalium destillirt, so erhält man viel doppelt Schwefeläthyl; gegen das Ende der Rectification des rohen Products geht eine gelbliche, schwer flüchtige Flüssigkeit über, die bei der Analyse Zahlen gab, die sich der Zusammensetzung des dreifach Schwefeläthyls nähern. Chlor greift beide Verbindungen, namentlich im directen Sonnenlicht, heftig an.

Salpetersäure von mittlerer Concentration wirkt ebenfalls heftig ein; ein Theil des Schwefels geht in Schwefelsäure über

und es bildet sich außerdem eine gepaarte Säure, die mit Kali und Baryt lösliche und krystallisirbare Salze bildet.

Schwefelcyanäthyl.

Wenn man eine Mischung gleicher Theile von schwefelweinsauerm Kalk und Schwefelcyanalkalium, beide in concentrirten Lösungen angewandt, destillirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die durch Waschen mit Wasser, Digestion mit Chlorcalcium und vorsichtige Destillation gereinigt, sich als farblose, durchsichtige Flüssigkeit darstellt, deren Geruch dem des Schwefelcyanäthyls ähnlich ist. Ihr specifisches Gewicht ist 1,020 bei 16°. Sie siedet bei 146° C. Sie ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen. Das Schwefelcyanäthyl verhält sich gegen Reagentien wie Schwefelcyanmethyl.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. Wasser und 0,912 Grm. Kohlensäure.
- II. 0,738 Grm. Substanz gaben 0,385 Grm. Wasser und 1,122 Grm. Kohlensäure.
- III. 0,453 Grm. Substanz gaben 62 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 14° C. und 0,7615 M. Barometerstand.

Diese Resultate geben in Procenten :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	6	450,0	41,38	41,58	41,45	"
Wasserstoff	5	62,5	5,74	5,86	5,79	"
Stickstoff	1	177,0	16,09	"	"	16,17
Schwefel	2	400,0	36,79	"	"	"
		1089,5	100,00.			

Bei der Bestimmung der Dampfdichte erhielt ich folgende Zahlen :

Temperatur der Luft	15° C.
Temperatur des Dampfes	225°
Ueberschuß des Gewichts des Ballons	0,178 Grm.
Inhalt des Ballons	186 CC.
Barometer	0,765 M.
Rückbleibende Luft	0.

Das hieraus abgeleitete specifische Gewicht des Dampfes ist 3,018.

Die Rechnung giebt 3,032,

wenn man annimmt, daß die Formel 4 Volum Dampf giebt.

Chlor und Brom wirken heftig auf diese schwefelhaltigen Verbindungen des Methyls und Aethyls ein. Durch Brom erhält man vollkommen gut krystallisirende Verbindungen, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die Existenz eines doppelt und dreifach Schwefel-Methyls und Aethyls ist der Theorie des Methylens und ölbildenden Gases nicht günstig; es ist in der That schwer, die rationelle Zusammensetzung jener Körper nach dieser Theorie darzustellen; viel leichteren Aufschluß giebt uns hierbei die Aethyl- und Methyltheorie, welche in den ätherartigen Verbindungen die Existenz von den Alkalimetallen ähnlichen Radikalen annimmt. Die neuen Verbindungen, welche ich eben beschrieben habe, nehmen alsdann neben den Schwefelverbindungen von Kalium, Natrium und Wasserstoff ihre Stelle ein. Wie dem aber auch sey, ich begnüge mich damit, die vorhergehenden Thatsachen festgestellt zu haben, ohne irgend eine Theorie vertheidigen zu wollen. Das beste ist, wenn mehrere beinahe gleich wahrscheinliche Theorien über die Constitution einer Klasse von Verbindungen vorgeschlagen sind, die Analogien anzugeben, die Lücken auszufüllen, welche in einer durch die Theorie aufgefundenen Reihe von Körpern existiren und besonders der Wissenschaft festgestellte Thatsachen zu liefern, aus denen sie später Vortheil ziehen kann; aber es würde voreilig seyn, sie jetzt

schon als Beweisgründe der Molekularconstitution der Körper zu gebrauchen.

Ueber die Bildung des Chlorals aus Stärke und ein neues Zersetzungsproduct desselben;

von Dr. A. Städeler,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Versuche über die Lösung der Frage, welche Verwandlungen organische Körper durch Chlor im Ausscheidungsstande erleiden, haben ursprünglich den Grund zu der vorliegenden Arbeit gelegt. Diese Versuche führten zunächst auf die Beobachtung einer bisher unbekannten Entstehungsweise des Chlorals, mit der ich mich zunächst beschäftigte und bei deren näherem Studium ich die Bildung eines neuen, krystallisirten Zersetzungsproducts des Chlorals entdeckte, für welches ich den Namen Chloralid vorschlagen will. Nach Abhandlung dieser Gegenstände in dem Folgenden werde ich noch einige Beobachtungen über mehrere, wie es scheint, ganz merkwürdige, ölförmige Körper mittheilen, die bei jener Bildungsweise des Chlorals neben diesem erhalten werden.

1. *Darstellung des Chlorals aus Stärke.*

Unterwirft man ein Gemische von Stärke, Braunstein und Salzsäure der Destillation, so erhält man als constante Producte Ameisensäure, Kohlensäure, Chloral und einen schweren, ölförmigen Körper, jedoch in sehr veränderlichen Verhältnissen, je nach der relativen Quantität der angewandten Materialien. Rohr- und Traubenzucker verhalten sich eben so. Durch