

Hälfte des Wassers beim Erhitzen auf wenig über 200° und das zweite Mol. bei 300° fort.

Das basisch-chromsaure Manganoxydul, welches beim Mischen kochender Lösungen von  $MnSO^4$  und  $K^2CrO^4$  niederfällt und bekanntlich halb-chromsaures Salz  $= Mn^2CrO^5 + 2aq$  ist, verliert bei etwa 180° die Hälfte, aber erst über 300° hinaus erhitzt den Rest seines Wassers.

In Betreff der Details erlaube ich mir auf die demnächst in Poggendorff's Annalen erscheinende Abhandlung zu verweisen.

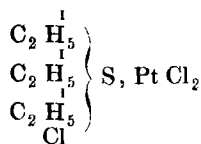
### 165. Fr. Dehn: Zur Kenntniss der Sulfinverbindungen.

Nachdem Oefele \*) nachgewiesen hatte, dass bei Einwirkung von Aethylsulfür auf Jodäthyl durch directe Anlagerung die Jodverbindung eines in seinen Eigenschaften dem Ammoniak ähnlichen einatomigen Radicals entstehe, in dem Stickstoff durch Schwefel vertreten, und das er Triäthylsulfin nannte, versuchte ich Verbindungen dieser Art mit zweiatomigen Alkoholradicalen darzustellen\*\*), und diente mir als Ausgangspunkt hierzu das Aethylsulfür und Aethylenbromür.

Werden diese in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 124°—130° C. erhitzt, so tritt gegenseitige Einwirkung ein, die in erster Linie in einer theilweisen Umsetzung in Aethylensulfür und Bromäthyl beruht, welche beide in ziemlichen Mengen isolirt wurden. In zweiter Linie entstehen aber Verbindungen, die Additionsproducte sowohl der ursprünglich angewandten Körper unter sich, als auch mit den bei der ersten Einwirkung entstandenen neuen Verbindungen sind. Eine zweite Umsetzung lässt gleichzeitig aus Aethylenbromür und Wasser Aldehyd und Bromwasserstoff entstehen.

Von den Producten der Addition wurden zwei in der Form der Platinchlorid-Doppelsalze isolirt und untersucht:

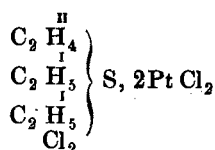
#### 1) Das Triäthylsulfin-Platinchlorid



\*) Annal. Chem. Pharm., CXXXII, 82.

\*\*) Ebendasselbst, Suppl. IV, 83.

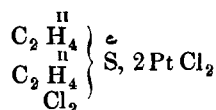
und 2) Das Aethylen-Diäthylsulfur-Platinchlorid



Das Triäthylsulfur repräsentirt in allen seinen Verbindungen wie ein wohlcharakterisirtes einatomiges Radical, während letztere Verbindung durch den Eintritt des Aethylens ausgesprochen zweiatomig sich verhält.

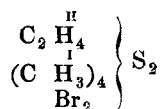
Bei allen Versuchen ihrer Bildung treten beide stets nebeneinander auf, erstere aber vorherrschend.

Zwar nicht sicher nachgewiesen, aber sehr wahrscheinlich gemacht wurde die Existenz einer dritten Verbindung: des Diäthylensulfurchlorürs, dessen Platindoppelsalz der Formel



entsprechend zusammengesetzt erscheint.

Widersprechend den Resultaten meiner Versuche giebt Cahours\*) an, durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Methylsulfur in zugschmolzenen Röhren reichliche Mengen eines krystallisirten Körpers erhalten zu haben, dem er auf Grund der ausgeführten Analysen die Formel



giebt.

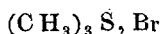
Es wurden deshalb die Versuche Cahours' genau nach seiner Angabe wiederholt und jene Krystalle auch in reichlicher Menge erhalten, die in Aether unlöslich, in kaltem absoluten Alkohol schwer, in Wasser und verdünntem Alkohol in der Kälte, sowie in heissem absoluten Alkohol leicht löslich sind und an feuchter Luft rasch zerfliessen. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure wurden ziemlich grosse glänzende rhombische Krystalle erhalten, die in ihrem Habitus vollständig mit denen des Triäthylsulfurjodürs übereinstimmten.

Zur Analyse wurden die Krystalle mehrere Tage im Vacuum getrocknet.

\*) Annal. Chem. Pharm., CXXXVI, 151.

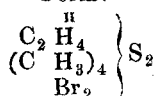
- I. 0,3079 Grm. gaben 0,2548 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1608 Grm. H<sub>2</sub>O  
 II. 0,5583 - - 0,4661 - - - 0,2860 - - -

Diese Daten führen zur Formel des Trimethylsulfimbromürs



während Cahours'

Formel



welche verlangt:

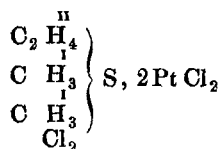
gefunden:

		I.	II.	verlangt:	
C <sub>3</sub>	99,93 $\frac{1}{2}$	22,57	22,73	C <sub>6</sub>	23,08
H <sub>9</sub>	5,73	5,80	5,70	H <sub>16</sub>	5,13
S	20,38	—	—	S <sub>2</sub>	20,51
Br	50,96	—	—	Br <sub>2</sub>	51,28

Ganz analog den früher beobachteten Fällen war auch hier der Bildung von Trimethylsulfimbromür eine partielle Umsetzung zwischen Aethylenbromür und Methylsulfür in Methylbromür und Aethylensulfür vorausgegangen.

Um die Identität der erhaltenen Krystalle noch weiter festzustellen, wurde sowohl aus ihnen, als auch aus reinem Trimethylsulfinjodür durch Ueberführen in die Chlorverbindung, Fällen mit überschüssigem Platinchlorid, Waschen des Niederschlags mit kaltem und Lösen in einer grösseren Menge heissen Wassers die Platindoppelverbindung dargestellt und durch Einstellen in heissen Sand einer sehr langsamen Abkühlung überlassen. Aus beiden Lösungen schieden sich ziemlich grosse, schön ausgebildete Krystalle aus, deren Grundform ein reguläres Octaëder in Combination mit Würfel ist; auch in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel stimmen beide Salze überein, so dass sie mit Recht als identisch bezeichnet werden können.

Wird die bei dem Versuche nach Cahours resultirende Mutterlauge durch Krystallisation möglichst von Trimethylsulfimbromür befreit, und kalt mit HCl und Platinchlorid versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der an kochendes Wasser nur etwas Trimethylsulfimplatinchlorid abgibt, während der grösste Theil in kochendem Wasser unlöslich ist. Es ist das Platindoppelsalz einer Aethylen enthaltenden Verbindung, des Aethylendimethylsulfim-Platinchlorids

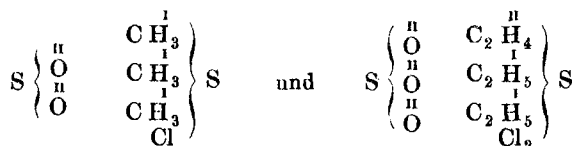


wahrscheinlich durch etwas Diäthylensulfim-Platinchlorid verunreinigt.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung, die der Formel Cahours' entspricht, existirt nach meinen Versuchen nicht, und beruhen die Angaben dieses Forschers möglicherweise auf einer mangelhaften Analyse.

Was die Constitution der Sulfinverbindungen betrifft, so lassen sich beide Formen, wie schon Cahours angiebt, mit der schwefligen und der Schwefel-Säure vergleichen.

Der schwefligen Säure würden die einatomigen Sulfinverbindungen entsprechen, in denen an Stelle von  $2\overset{\text{II}}{\text{O}}$  drei einatomige Radikale und 1 Atom eines einatomigen Elementes lagern, während sich die zweiatomigen Sulfinverbindungen mit der Schwefelsäure vergleichen lassen.



Die Ansichten Kolbe's\*) über die Aethylen-haltenden Sulfinverbindungen sind jedenfalls nur theoretische, denen ich bis jetzt nicht beitreten kann.

Durch Berufsgeschäfte genöthigt, für jetzt die weitere Untersuchung dieser Körper abzuschliessen, sei hier noch kurz ein Verfahren zur leichten Darstellung des Triäthylsulfinjodürs angegeben. Starke Flaschen von 400—500 Cubikcentim. Inhalt füllt man zu  $\frac{2}{3}$  mit einer Mischung von gleichen Mol. Schwefeläthyl und Jodäthyl unter sehr schwachem Vorwalten des ersteren, erhitzt die Flaschen auf dem Dampfbad bis zum beginnenden Sieden der Mischung, setzt dann rasch einen Kork fest auf, überbindet denselben und überlässt die Flaschen im Dampfschrank sich selbst, bis die ganze Mischung in eine feste Krystallmasse umgewandelt ist, welche nach völligem Erkalten mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether gewaschen und nöthigenfalls aus heissem Weingeist umkrystallisirt wird. Aus der alkoholisch-ätherischen Waschflüssigkeit setzen sich beim Stehen noch kleine Mengen von oft sehr schön ausgebildeten Krystallen ab.

#### 166. Jul. Thomsen: Ueber Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Hr. L. Hermann hat im Chemischen Centralblatt 1869 No. 34—35 die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen der

\*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 818.