

Berechnet:

9 Ca = 360	= CaO . . .	47,42
2 Y = 128	YO	15,05
Ce = 92	Ce ³ O ⁴ .	10,66
24 Fl = 456	aq	2,54
$\frac{3}{2}$ aq = 27		
		1063.

Berzelius hat Y : Ce = 2 : 3 Atomen gefunden, und hierin allein liegt der Unterschied der Analysen. Entweder ist dies eine Folge der analytischen Methode, oder das Verhältniss beider ein schwankendes.

Eine weitere Prüfung hat nun gezeigt, dass das Ceroxydoxydul nahezu die Hälfte Lanthan- und Didymoxyd enthält. Ferner ergab sich, dass der als Yttererde bezeichnete Stoff aus 30 pCt. einer durch kohlen-sauren Baryt fällbaren Erde, und 70 pCt. einer nicht fällbaren besteht. Es konnte meine Absicht nicht sein, näher in die Natur dieser Körper einzudringen, welche noch so wenig bekannt sind. Denn seit Mosander behauptet hat, im Y seien drei Elemente: Yttrium, Erbium und Terbium versteckt, haben Bahr und Bunsen zu zeigen gesucht, dass es deren nur zwei sind, Yttrium und Erbium, wogegen Delafontaine die erste Annahme für richtig erklärt, zugleich aber darauf hinweist, dass das Erbium von Bahr und Bunsen identisch sei mit dem Terbium Mosander's. Nach diesem Chemiker wird das Yttrium durch Barytcarbonat nicht gefällt, zeigt keine Absorptionslinien im Spectrum und hat das kleinste Atomgewicht, 58—60. Das Oxyd ist weiss und das basische Nitrat ebenfalls. Dagegen ist das Erbium (Mosander, Delafontaine) nahe = 79, giebt ein gelbes Oxyd, aber keine Spectralreaction. Das Terbium endlich, dessen Atomgewicht das höchste, etwa 112 ist, giebt ein röthliches Oxyd, das im Glühen grün leuchtet, und ein röthliches basisches Nitrat. Dieser, von Bahr und Bunsen als Erbium bezeichnete Körper, zeigt eigenthümliche Linien im Spectrum.

243. B. Rathke: Ueber das Sulfocarbonylchlorid und einen neuen Chlorschwefelkohlenstoff, das Perchlormethylmercaptan.

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 5. November.)

Im Jahre 1845 bereits ist von Kolbe angegeben worden, dass bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff neben Chlorkohlenstoff das zwischen beiden in der Mitte stehende CSCI² erhalten werde. Es war indess offenbar nicht gelungen, diesen Körper rein darzustellen; derselbe enthielt vielmehr noch beträchtliche Mengen von CS² und CCl⁴ zu ungefähr gleichen Molekulantheilen beigemischt, so dass die Analyse dennoch annähernd die Zusammensetzung CSCI² ergab. Seit jener Zeit ist das Sulfocarbonylchlorid keiner erneuten Untersuchung

unterworfen worden; die Hoffnung, mittelst desselben eine Anzahl interessanter Derivate darzustellen, veranlasste mich, den Versuch Kolbe's zu wiederholen. Schwefelkohlenstoff wurde mit Braunstein und Salzsäure in grossen Kolben unter häufigem Umschütteln einige Wochen stehen gelassen. Die Einwirkung wird bedeutend erleichtert, wenn man noch eine geringe Menge Jod hinzugeibt; in diesem Falle wurde die Digestion nur eine Woche lang fortgesetzt; die entstehenden Produkte sind in beiden Fällen dieselben. Der Inhalt der Kolben wurde der Destillation unterworfen, wobei theils vor, theils mit den Wasserdämpfen ein gelbes Oel überging und zuletzt in dem Kühler sich ein fester Körper, das von Kolbe beschriebene Trichlormethylsulfonchlorid CSCl^4O^2 verdichtete, welches in jenem Oele löslich ist. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, durch gebrannten Kalk entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Dasselbe wurde so in vier Theile geschieden; es wurde nämlich erhalten: 1) Ein unter 80° siedender Theil, welcher neben viel unverändertem Schwefelkohlenstoff und neben Chlorkohlenstoff das Sulfocarbonylchlorid enthält, welches ihm eine rothgelbe Farbe und einen ersticken- den phosgenähnlichen Geruch ertheilt. Dasselbe durch Fractioniren zu trennen gelingt nicht. Bei Darstellung der unten zu erwähnenden Umsetzungsprodukte zeigte sich sogar, dass seine Menge stets ziemlich gering war. 2) Bei $80\text{--}140^\circ$ ziemlich geringe Mengen eines Gemisches von 1. und 3. 3) Bei $140\text{--}150^\circ$ beträchtliche Quantitäten eines gelben Oeles. 4) In der Retorte bleibt Trichlormethylsulfonchlorid, durchtränkt mit dem vorigen Produkt. — Ist bei der Darstellung Jod angewandt worden, so sammelt sich dieses grösstentheils in 2. an; 1 und 3 werden von dem Rest durch Schütteln mit Quecksilber befreit.

Unter den Bedingungen, unter welchen ich arbeitete, bildete die Fraktion 3. das Hauptprodukt. Durch mehrmals wiederholtes Fractioniren gereinigt zeigte diese Flüssigkeit den Siedepunkt $146\text{--}147^\circ$ (corr.). Sie ist von goldgelber Farbe, von einem Geruch, der von dem des CSCl^2 nicht unterschieden werden kann, heftig zu Thränen reizend. An feuchter Luft beginnt sie bald Dämpfe von Chlorwasserstoff auszugeben, während die Gefässwände sich mit Schwefel beschlagen.

Die Analyse ergab

						Ber. für CSCl^4
C	6,27	6,12	—	—	—	6,45
S	—	—	17,05	—	—	17,20
Cl	—	—	—	75,50	75,84	76,35
H	0,08	0,09	—	—	—	0,00

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung $\text{CSCl}^4 = \text{CCl}^3 \cdot \text{SCl}$, er ist also dem Methylmercaptan gleich constituirte und somit als Per-

chlormethylmercaptan zu bezeichnen. Er war vielleicht noch verunreinigt durch etwas CSCI^4O^2 , welches bei 170° siedet, aber schon mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt werden kann, bei dem Siedepunkt des CSCI^4 also jedenfalls schon eine sehr hohe Tension besitzt.

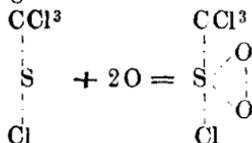
Erhitzt man das Perchlormethylmercaptan mit Wasser anhaltend auf 160° , indem man das Rohr ab und zu öffnet, um die erzeugten Gase entweichen zu lassen, so wird es ganz glatt zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Schwefel, welcher rein zurückbleibt: $\text{CSCI}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 4\text{HCl} + \text{S}$.

Da diese Umsetzung auch mit der Feuchtigkeit der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in erheblichem Grade vor sich geht, so muss der Chlorschwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

Dieselbe Umsetzung erfährt derselbe sogleich durch Kalilauge; er löst sich darin auf unter Bildung von kohlensaurem Kali. Im Wesentlichen gleich wirkt Ammoniak; nur wird hier der Schwefel nicht gelöst, sondern als solcher ausgeschieden. Nebenher geht aber noch eine andere Reaction; es bildet sich Schwefelcyanammonium und ein Schwefel und Stickstoff enthaltender fester Körper, welcher, nach Ausziehen des zugleich niedergefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, als ein leichtes gelbbraunes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, zurückbleibt. Derselbe wurde noch nicht analysirt. Er tritt immer nur in geringer Menge auf.

Auch das Sulfocarbonylchlorid wird, wenn man die dasselbe enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak schüttelt, sogleich zerstört, wie man an dem Verschwinden von Farbe und Geruch erkennt. Es wird dabei neben Chlorammonium, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak ebenfalls Schwefelcyanammonium gebildet (wie dieses ja, freilich viel schwieriger, auch bei dem Zusammentreffen von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak geschieht). Es treten nur Spuren eines festen Körpers auf.

Uebergiesst man das Perchlormethylmercaptan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, so verwandelt es sich in 2 bis 3 Wochen in einen festen weissen Körper, welcher, mit Wasserdämpfen sublimirt, den Schmelzpunkt 135° und die sonstigen Eigenschaften des Trichlormethylsulfonylchlorids zeigt:



Wenn also letzterer Körper bei Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefelkohlenstoff erzeugt wird, so entsteht er offenbar durch Oxydation aus dem zunächst gebildeten CSCI^4 .

Auf Jodkaliumlösung wirkt das Chlormethylmercaptan schon in der Kälte ziemlich schnell ein unter Gasentwicklung, Bildung von Jodwasserstoff und Ausscheidung von Jod, und verschwindet zuletzt vollständig unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge eines weisslich gelben, zähen festen Körpers.

Wird CSCI^4 in einem verschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt, so ändert es sein Aussehen nicht, auch zeigt sich beim Oeffnen des Rohrs kein Druck. Dennoch hat eine Zersetzung stattgefunden. Bei einem solchen Versuche konnte nun mehr als die Hälfte des ganzen Volumens schon aus dem Wasserbade abdestillirt werden. Das Destillat bestand fast ausschliesslich aus Chlorkohlenstoff, nebst wenig Chlorschwefelkohlenstoff. Der in der Retorte gebliebene Rückstand enthielt viel Chlorschwefel, kenntlich am Geruch und an der durch Wasser augenblicklich erfolgenden Schwefelab-scheidung.

Ich habe begonnen, die Einwirkung der beiden Chlorschwefelkohlenstoffe auf Anilin zu untersuchen. Dieselbe gestattet, die Existenz eines Sulfocarbonylchlorids mit Sicherheit zu constatiren. Setzt man nämlich zu dem oben erwähnten Gemisch dieses Körpers mit Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff tropfenweise Anilin, solange noch ein Niederschlag entsteht, so fällt salzsaures Anilin, und beim Verdunsten der hievon abfiltrirten Flüssigkeit bleibt Phenylsenföl zurück:



Es beweist diese Reaction besonders noch das, dass die Flüssigkeit, in welcher CSCI^2 angenommen wird, ihre Eigenschaften nicht etwa einer Beimischung von CSCI^4 verdankt, wie man trotz des so viel höhern Siedepunktes dieses Körpers vielleicht vermuthen möchte. Aus CSCI^4 nämlich erzeugt das Anilin, ebenfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff, Produkte, welche schon äusserlich ganz verschieden erscheinen, und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Auf meine Veranlassung hat ferner im hiesigen Laboratorium Hr. Albrecht die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CSCI^2 und CSCI^4 zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, von der ich, da sie zu einer Inauguraldissertation verwendet werden soll, hier nur die Hauptresultate in Kürze anführe. — Uebergiesst man Perchlormethylmercaptan mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, so findet lebhaftere Erhitzung statt, und das Gemisch gesteht bald zu einem Krystallbrei, aus welchem leicht ein ziemlich schwerlösliches Salz von der Zusammensetzung $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{SH}$ in grossen Krystallen gewonnen wird. Die freie Säure desselben giebt, selbst in äusserster Verdünnung mit Eisenchlorid, eine tiefblaue Färbung. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Brom versetzt, so wird dasselbe in das noch schwerer lösliche, schön krystallisirende $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{OH}$ verwandelt, während Schwefelsäure gebildet wird.

Ich schlage für diese Salze die Namen methylmercaptan-trisulfosaures und methylalkohol-trifulfosaures Kali vor.

Bringt man Sulfocarbonylchlorid mit schwefligsaurem Kali zusammen, so entsteht dasselbe Salz, wie aus dem Perchlormethylmercaptan. Man kann sich denken, dass zunächst $\text{CS}(\text{SO}^3\text{Ka})^2$ entsteht und hiezu HSO^3Ka sich addirt; das Salz erfordert übrigens zu seiner Bildung nicht die Anwesenheit von saurem schwefligsaurem Kali, sondern es entsteht selbst dann, wenn dem schwefligsaurem Kali noch erhebliche Mengen von kohlensaurem Kali beigemischt sind; es muss dann bei der Reaction Kali in Freiheit gesetzt werden. Dasselbe Salz wird sogar auch, aber immer nur in geringer Menge, erzeugt, wenn man Schwefelkohlenstoff vor dem umgekehrten Kühler mit schwefligsaurem Kali digerirt, am Besten unter Zusatz von verdünntem Alkohol.

Ich schliesse hieran die vorläufige Bemerkung, dass auch das Chlorpikrin leicht auf schwefligsaures Kali wirkt und damit ein verpuffendes schwerlösliches Salz erzeugt, wahrscheinlich $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{NO}^2$, welches dann neben den beiden obigen Salzen und dem von Theilkuhl dargestellten und als methintrisulfosaures Kali bezeichneten $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3\text{H}$ das vierte die Gruppe $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3$ enthaltende Salz wäre. Ich bin ferner damit beschäftigt, zu untersuchen, ob es gelingt, durch Erhitzen von Kolbes trichlormethylsulfosaurem Kali $\text{CCl}^3 \cdot \text{SO}^3\text{Ka}$ mit schwefligsaurem Kali das Salz $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^4$ zu erhalten.

Die Untersuchung weiterer Umsetzungen des Perchlormethylmercaptans behalte ich mir vor. Besonders hoffe ich daraus durch Chlor-entziehung den Einfach-Schwefelkohlenstoff, und durch Einwirkung von Zinkmethyl Verbindungen des tertiären Butyls zu erhalten.

Auf Grund eines Vorversuchs bemerke ich schliesslich noch, dass man die Chlorschwefelkohlenstoffe CSCI^3 und CSCI^4 (vielleicht auch noch $\text{CSCI}^6 = \text{CCl}^3 \cdot \text{SCI}^3$) voraussichtlich auch durch nicht zu lange fortgesetztes Einleiten von trockenem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff wird darstellen können.

Halle, den 3. November 1870.

244. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 7. November.)

Nach der in diesen Berichten III, 828 von Thomsen ausgesprochenen Meinung ist in der von mir ebendas. II, 690 und ausführlicher in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 339 gegebenen Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie ein Irrthum wodurch das Resultat ungiltig werde. Die Einwendungen Thomsen's betreffen den Beweis, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige