

Mittheilungen.

93. M. Ballo: Weitere Beiträge zur Geschichte des Schwefelkohlenstoffhydrates.

(Eingegangen am 23. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter dem Titel: „Bemerkungen zu dem Ballo'schen angeblichen Schwefelkohlenstoffhydrat“ (Ber. IV. 180) sendet Hr. V. Wartha eine Abhandlung in die Welt, der man es ansieht, dass sie gern eine sogenannte „kurze Abfertigung“ sein möchte. Obwohl es nun nicht in meiner Absicht lag, vor der Beendigung meiner mit F. Sajóhelyi gemeinsam unternommenen und in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. IV. 160) angekündigten Arbeit noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen, so muss ich dennoch kurz dathun, wie wenig stichhaltig Hrn. W.'s Argumentation sei, und wie viel vortheilhafter es für ihn gewesen wäre, statt nur mit Worten, mit neuen Experimenten hervorzutreten.

Dass Wasser zur Bildung des festen Schwefelkohlenstoffhydrates wirklich nothwendig sei, dass aber weder Berthelot, noch Duclaux, noch ich „einen Irrthum begingen, indem wir das an dem ‚starrten Schwefelkohlenstoff‘ condensirte Wasser, als zu einer chemischen Verbindung gehörig, betrachteten“, habe ich nun auf die von Hrn. W. geforderte Weise nachgewiesen. Hr. W. macht mich nämlich gütigst darauf aufmerksam, „dass ich selbst mit noch schwächerem Alkohol oder mit einer Decke von reinem Wasser keinen ‚starrten Schwefelkohlenstoff‘ bekommen hätte, da in einer — 11,5grädigen Flüssigkeit kein ‚starrer Schwefelkohlenstoff‘ sich bilden kann, da derselbe eben schon bei — 12 bis — 13° C. schmilzt.“ Es gelingt nun sehr leicht, beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes unter einer Alkoholschicht die Temperatur der Flüssigkeit bis auf — 18° C. und tiefer herabzubringen, wenn man die die Flüssigkeit enthaltende Schale auf ein Gemisch von Eis und Kochsalz stellt und einen ziemlich starken Luftstrom*) darauf bläst. Allein „ich hatte nicht die Freude“, die Bildung der starren Substanz unter diesen Verhältnissen und bei der angegebenen Temperatur, trotz der W.'schen Voraussagung, auch nur in geringster Menge zu beobachten, während unter Wasser verdampft, sich schon bei viel höherer Temperatur, auf dem Eise angewachsen, die charakteristischen, blumenkohlartigen Krystallisationen zeigten.

Das ferner zur Bildung des Schwefelkohlenstoffhydrates eine bestimmte, ziemlich tiefe Temperatur nothwendig sei, ist bekannt, und

*) Ich halte es für nothwendig zu erwähnen, dass ich bei allen meinen Versuchen comprimirt Luft anwandte; hiezu wurde die zum Schlösing'schen Löhrohr gehörige Druckpumpe in Anspruch genommen, mittelst welcher die Luft im Luftkessel bis zu 1 Atm. Spannung gebracht wurde. Durch Oeffnen des Hahnes gewinnt man so, je nach Belieben, einen stärkeren oder schwächeren Strom.

ich verschmähe es auf die von Hrn. W. in dieser Richtung mir ertheilten Lehren weiter einzugehen; allein dass diese Temperatur nicht -12° zu sein braucht, wie es Hr. W. in seiner letzten Abhandlung ausdrücklich angiebt, geht schon aus folgender Stelle seiner ursprünglichen Mittheilung (Ber. III. 81) hervor: „Leitet man auf die Oberfläche des . . . Schwefelkohlenstoffes einen kräftigen, trockenen Luftstrom, so beobachtet man Folgendes: „die Temperatur ist noch einige Grade über 0° , und schon schlägt sich an den inneren Wänden des Gefässes und an den aus der Flüssigkeit herausstehenden Theilen des Thermometers ‚starrer Schwefelkohlenstoff‘ als schneeartige Kruste nieder; dabei sinkt die Temperatur der Flüssigkeit rasch auf -17 bis -18°C. “ Ich selbst habe bei den hundertmal wiederholten derartigen Versuchen den Beginn des Erstarrens zwar nie bei über 0° , wohl aber regelmässig von -7° an, oft 1—2 Grade darüber, beobachtet. Demnach ist es sehr merkwürdig, dass Hr. W. früher selbst beobachtete Thatsachen, später gänzlich ignorirt, ja verleugnet.

Hr. W. beruft sich auf die Analogie des Schwefelkohlenstoffes mit der Kohlensäure. Obwohl ich nun auf die Natur der „starrten Kohlensäure“ auch heute nicht einzugehen gedenke, so sei es ein für allemal gesagt, dass die Analogie in der Zusammensetzung beider Substanzen die Möglichkeit der Existenz eines Schwefelkohlenstoffhydrates ebensowenig ausschliesst, wie jene des wirklichen starren Schwefelkohlenstoffes. Im Gegentheil: es existiren viele, meist gasförmige Körper, von nichts weniger als analoger Zusammensetzung, welche schon längst, mit Wasser verbunden, im starren Zustande bekannt sind. Ich erlaube mir die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf die sogen. krystallisirte Schwefligsäure, auf das Chlor- und Bromhydrat, auf das Millon'sche feste Unterchlorsäurehydrat u. s. w. zu lenken, also auf Substanzen, welche 1) alle erst bei tieferer Temperatur entstehen (die Schwefligsäure sogar, analog dem Schwefelkohlenstoff, auch beim raschen Verdampfen der verflüssigten Säure an feuchter Luft), 2) alle nur im starren Zustande, und zwar krystallisirt, bestehen und 3) alle bei verhältnissmässig tiefer Temperatur zerfallen, indem der betreffende Körper — unter Umständen — entweicht und Wasser zurückbleibt. Es scheint demnach, dass zwischen dem Krystallwasser und dem Wassergehalt dieser Substanzen kein wesentlicher Unterschied besteht. Entzieht man den Salzen das Krystallwasser durch Verdampfen, so bleibt das Salz zurück; versucht man den obigen Substanzen das Wasser zu entziehen, so entweicht, wenn gasförmig, die betreffende Substanz, — unter Umständen auch wenn flüssig — und ihr Krystallwasser bleibt zurück. Ich glaube demzufolge, das feste Schwefelkohlenstoffhydrat, analog der krystallisirten

Schwefligsäure, als ‚krystallisirten Schwefelkohlenstoff‘, resp. das Chlor- und Bromhydrat als ‚krystallisirtes Chlor- und Brom‘ so lange benennen zu dürfen, bis plausiblere Gründe mich des Besseren belehren. In der ersten Mittheilung habe ich, wie selbst Hr. W. ganz richtig bemerkt, keine Vorstellung von der Natur des fraglichen Wassers gehabt und deshalb darüber geschwiegen, da eine ausdrückliche Vermuthung nicht als bestimmte Ansicht angesprochen werden darf.*)

Ohne Zweifel gehört in die Reihe der obigen Substanzen, ausser dem krystallisirten Schwefelkohlenstoff, auch das in der vorläufigen Mittheilung (l. c.) erwähnte feste Chloroform, das feste Jodäthyl und das in jüngster Zeit mittelst Luftstromes zum Erstarren gebrachte Chloräthyl.

Ich will noch erwähnen, dass eben so wie die kryst. Schwefligsäure, der kryst. Schwefelkohlenstoff erhalten werden kann, wenn man einen mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladenen Luftstrom durch mit Schnee und Eis auf -15°C . abgekühlte Röhren leitet;***) dass man aber die Substanz nicht erhält, wenn man die aus einer solchen Röhre ausgetretene Luft zunächst durch Chlorcalcium und dann durch eine zweite Röhre leitet, welche mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist und in derselben Kältemischung steht. In der ersten Cylinderröhre schlägt sich an den Wandungen derselben die fragliche Substanz in Form einer Kruste nieder, in der zweiten Röhre, deren hygroskopische Feuchtigkeit vor dem Einfüllen des Schwefelkohlenstoffes durch Erwärmen entfernt wurde, zeigte sich auch nach stundenlangem Durchleiten des Luftstromes keine Spur einer Krystallisation. Der Luftstrom wurde durch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe, zwischen die und den Apparat noch ein Chlorecalciumrohr eingeschaltet war, hervorgebracht.

Unter der gewöhnlichen Luftpumpe konnte auch ich, ausser einer Temperaturerniedrigung bis auf -16°C ., nichts weiter erreichen. Lässt man aber in die luftleere Glocke, zu dem so weit abgekühlten Schwefelkohlenstoff gewöhnliche Luft hinzutreten, so bilden sich

*) Hr. W. fasste aber ausserdem meine frühere Muthmassung, die fragliche Substanz sei eine erstarrte Lösung des Schwefelkohlenstoffes in Wasser oder umgekehrt, folgendermassen auf: „Also Hr. B. meint, der Schwefelkohlenstoff, der absolut unlöslich in Wasser ist, — erstarrt — und löst sich in starrem Wasser wieder auf.“ Er verwechselt demnach das fertige — die Lösung — mit dem Vorgange der Auflösung selbst! Es gereicht mir zu grosser Genugthuung, dass Hr. W. gezwungen war, solche Auskunfts-mittel heranzuziehen. Wie aber eine ausdrückliche Vermuthung nicht für eine bestimmte Ansicht genommen werden darf, ebensowenig darf die Aufnahme einer Angabe in ein Lehrbuch, schon als Beweis für die Richtigkeit derselben hingestellt werden.

**) Auf diese Art hoffe ich, die krystallisirten Substanzen nach constanten Verhältnissen zusammengesetzt zu erhalten.

an seiner Oberfläche sogleich nebelartige Häutchen, die eine eigenthümliche Bewegung zeigen; pumpt man die Luft wieder aus, und lässt sie wieder eintreten, so kann man nach oftmaliger Wiederholung dieses Processes selbst ein Zusammenballen dieser Häutchen zu den bekannten Flocken beobachten. Dabei war das Glasgefäss, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff befand, von der hygroskopischen Feuchtigkeit nicht befreit worden.

Aus diesen Versuchen geht auf's Klarste hervor, warum ich bei meinem früheren Versuche durch Zusammenschütteln des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser in sehr tiefer Temperatur, keine Resultate erhielt. Da schweflige Säure in Wasser löslich ist, so erfolgt die erforderliche innige Berührung beider Substanzen während des Auflösungsprocesses selbst; man kann durch Einleiten der schwefligen Säure in stark abgekühltem Wasser die kryst. Schwefligsäure erhalten. Der unlösliche Schwefelkohlenstoff hingegen kann mit dem Wasser nur dann in die erforderliche innige Berührung gebracht werden, wenn die Dämpfe beider gemischt werden; ist die Temperatur hinlänglich tief, so erfolgt dann die Vereinigung beider. Die günstigsten Verhältnisse zur Vereinigung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser sind also in der Anwendung des Luftstromes gegeben. Wendet man einen getrockneten Luftstrom an, so muss ausserdem noch der Zutritt der äusseren, ungetrockneten Luft zu dem verdampfenden Schwefelkohlenstoff verhindert werden, sonst wird auch beim Verdampfen desselben über Schwefelsäure ein kleiner Theil in die starre Substanz umgewandelt.

Hr. W. hat, wie ich sehr wohl auch beim Abfassen meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wusste, beim plötzlichen Verdampfen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Aether unter der Luftpumpe, einen grossen Theil des Ersteren zum Erstarren gebracht, jedoch nicht nachgewiesen, dass die starre Substanz wirklich wasserfrei sei. Jeder muss zugeben, dass, sowie Wasser, unter solchen Umständen auch der Schwefelkohlenstoff zum Erstarren gebracht werden könnte. Da jedoch der mittelst Luftstromes — auch in Gegenwart von Aether oder Chloroform (im letzteren Falle mit Chloroformschnee gemischt) — erhaltene Körper eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffes mit Wasser ist, und der mittelst Luftpumpe erhaltene von Hrn. Wartha mit jenem für identisch genommen wurde, so muss nunmehr mit direkten Versuchen nachgewiesen werden, dass derselbe mit dem krystallisirten Schwefelkohlenstoff nicht identisch, sondern absolut wasserfrei sei, und in diesem Falle ist nicht mehr von einem, sondern von zwei verschiedenen Körpern die Rede. Die Möglichkeit übrigens, dass ein Körper sowohl wasserfrei, als wasserhaltig im starren Zustand existiren kann, habe

ich schon früher nicht nur anerkannt, sondern auch am Benzol experimentell — bisher freilich vergebens — nachzuweisen getrachtet.

Pest, 21. März 1871.

94. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

I. Abhandlung.

(Eingegangen am 27. März, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Gelegentlich einer Mittheilung (d. Ber. II, 737) über Versuche zur Synthese aromatischer Säuren habe ich einige Beobachtungen über die Einwirkung von feinvertheiltem Kupfer auf Benzylchlorid mitgetheilt. Ich habe erwähnt, dass Kupfer beim Erwärmen unter Entwicklung von Salzsäure und Abscheidung von Kupferchlorür sehr heftig auf Benzylchlorid einwirkt, und dass bei dieser Reaction ein fester, harzartiger, zur Untersuchung wenig geeigneter Kohlenwasserstoff entsteht. Ich habe ferner der Beobachtung Erwähnung gethan, dass sich die Bildung dieses Harzes durch Verdünnen des Benzylchlorids ganz vermeiden lässt; bei Anwendung eines Benzinkohlenwasserstoffs vom Siedepunkt 130—140°, also eines Gemisches von Toluol und Xylol, erhielt ich ein angenehm aromatisch riechendes Oel, welches sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen, einem sehr hoch siedenden und einem gegen 300° siedenden, herausstellte.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction bin ich zu dem merkwürdigen Resultat gekommen, dass das angewandte Lösungsmittel nichts weniger wie indifferent ist, dass es vielmehr wesentlich an der Entstehung jener Kohlenwasserstoffe theilnimmt. Sorgfältige, quantitativ ausgeführte Untersuchungen haben mir hierüber nicht den geringsten Zweifel gelassen; immer erhielt ich mehr von jenen Kohlenwasserstoffen, als das in Arbeit genommene Benzylchlorid betrug.

Weitere Versuche lehrten dann, dass auch Toluol und selbst Benzol beim Erhitzen mit Benzylchlorid in geschlossenen Röhren auf 140—160° eine gleiche Wirkung äussern, dass bei Anwendung von Zinkstaub oder reducirtem Eisen an Stelle des Kupfers die Reaction aber schon unter 100° eintritt und sich bei gelindem Kochen vollendet; sie zeigten ferner, dass auch Aethylbenzol, Xylol und Cymol sich analog verhalten, dass Petroleumkohlenwasserstoffe dagegen ohne Wirkung sind.

Vorläufig will ich nur über die niedriger siedenden, mit Benzol und Toluol erhaltenen Kohlenwasserstoffe berichten; auf die hoch