

**263. E. Mylius: Beitrag zur Kenntniss des Butylsulphydrats.**

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der Besitz grösserer Mengen von Isobutylmercaptan machte es mir zur Pflicht, eine ältere Angabe von Humann (Ann. Ch. Pharm. 95, 256) zu revidiren, welcher zufolge dieser Schwefelalkohol bei der Oxydation mittelst Salpetersäure ein in Wasser unlösliches Oel liefern sollte, während doch eine Sulfosäure entstehen müsste. Der Versuch lehrte nun, dass in der That durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. auf Butylmercaptan geringe Mengen eines öligen Körpers gebildet werden, dessen Quantität jedoch um so geringer ausfällt, je reiner das angewendete Mercaptan ist, d. h. je weniger Sulfid dasselbe enthält, so dass es scheint, dass das fragliche Oel nur jener Verunreinigung seine Entstehung verdankt. Das Hauptprodukt der Oxydation jedoch ist in ganz normaler Weise die Isobutylsulfosäure  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2$ , welche, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden, im Wasserbade verdampft, einen Syrup bildet, welcher sich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nach einiger Zeit in einen dünnen Crystallbrei verwandelt.

Die Salze der Säure zeichnen sich sämmtlich durch ausserordentliche Löslichkeit aus. Sie lassen sich leicht durch Sättigung der freien Säure mittelst der betreffenden Basen, oder durch doppelte Zersetzung des Baryt- oder Silbersalzes erhalten. Folgende Salze wurden dargestellt:

Butylsulfosaures Silber  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2$ , in Wasser und Alkohol leicht lösliche Crystalschuppen von grosser Lichtbeständigkeit, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
$\text{C}_4 =$	48	19,59	19,12 C
$\text{H}_9 =$	9	3,67	3,69 H
$\text{O}_3 =$	48	19,59	—
$\text{S} =$	32	13,06	—
$\text{Ag} =$	108	44,09	44,48 Ag
	245	100,00	

Butylsulfosaures Baryum  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2$ , aus dem vorhergehenden durch Zersetzung mittelst Chlorbaryum gewonnen, ist sehr leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten Lösung wird es durch

Alkohol als ein Brei von zarten weissen Nadeln gefällt. Die Bestimmung des Baryumgehaltes verschiedener Präparate sprach für deren Reinheit:

Theorie.	Versuch.	
	I.	II.
33,33 Ba	33,71 Ba	33,56 Ba

Ein Bleisalz konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden, da sich stets basische Salze von nicht erklärbarem Bleigehalt bildeten. (Beispielsweise gefunden 53,14—53,24 Blei, während einfach basisches Salz 57,34 Pb verlangt).

Auch das Kupfersalz: meergrüne, zarte Crystalschuppen, und das Zinksalz, beide von grosser Löslichkeit in Wasser, wurden dargestellt, jedoch nicht analysirt.

#### 264. A. Oppenheim: Die Einwirkung des Phosphors auf alkalische Metalllösungen.

(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CXXIII.)

Im Folgenden soll kurz zusammengestellt werden, was ich der Gesellschaft bereits im Februar mündlich berichtet habe, das Versuchen eines neuen Weges betreffend, um Phosphormetalle zu gewinnen. Dass ein solcher erwünscht sein würde, ergibt sich nicht nur aus den organischen Phosphinen, die man aus Phosphormetallen zu erhalten hoffen kann, sondern auch durch einen Blick auf die Geschichte der metallischen Phosphine selbst. In früheren chemischen Systemen wurden dieselben als gleichberechtigte Classe den Oxyden und Sulphiden beigeordnet, so in Lavoisier's *Traité de Chimie*, so noch in dem Lehrbuch von Berzelius. Und doch sind in diesem Zeitraum, und auch weiter bis auf unsere Tage nur sehr wenige scharf definirte, und mit unseren Anschauungen von der Valenz übereinstimmende Metallphosphine, erhalten worden. Man hat sich dazu nur selten und mit zweifelhaftem Erfolge der Reduction phosphorsaurer Salze bedient. Die meisten Metallphosphine erhielt man durch Zusammenschmelzen der Elemente, oder durch Erhitzen der Metalle in Phosphordampf. Schrötter stellte auf diesem Wege eine Reihe von unvollkommen oder nicht krystallisirten Verbindungen dar, bei denen die Frage, ob hier chemische Individuen mit Sicherheit vorliegen, eine offene bleibt. Hooslef hat später auf demselben Wege und durch Reduction von Oxyden und Phosphorsäure durch Kohle ebenfalls nur theilweise krystallinische Körper erhalten, die unseren Anschauungen durch ihre Zusammensetzung fremd gegenüberstehen, so  $\overset{0}{\text{Fe}}\text{P}$ ,  $\overset{0}{\text{Fe}}_3\text{P}$ ,  $\overset{0}{\text{Cu}}_2\text{P}$ ,  $\overset{0}{\text{Cu}}_3\text{P}$ ,  $\overset{0}{\text{Zn}}\text{P}_2$  neben  $\overset{0}{\text{Zn}}_3\text{P}_2$ , wel-