

e. Zinckenit =  $\text{Pb S}$ ,  $\text{Sb}_2 \text{S}_3 = 108.4$  bis  $109.2$ .

also  $\frac{108.4}{36} = 3 = \text{Vol. Pb S} = \frac{1}{2} \text{Vol. Sb}_2 \text{S}_3$ .

§ 14. Die ganze Reihe der § 4 bis § 13 erwähnten Sulfurete bietet ausnahmslos eine Bestätigung der allgemeinen Thatsache dar, dass die Volume der Componenten einer Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

Die beständige Wiederkehr gewisser Grundvolume giebt einen deutlichen Fingerzeig, dass, von der kleinen Ungleichheit des Volummaasses für verschiedene Krystallformen und Elemente abgesehen, alle Volume sich auf ein gemeinsames Mass werden zurückführen lassen.

Mannheim, im Juni 1874.

## 262. O. Wallach: Ueber ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

Man kennt seit langer Zeit schwefelhaltige Derivate des Cyans und der Nitrile, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf diese Körper dargestellt worden; so wurde von Gay-Lussac die Flaveanwasserstoffsäure, von Wöhler die Rubeanwasserstoffsäure, von Cahours das sogenannte Thiobenzamid<sup>1)</sup> erhalten, während von der Blausäure eine entsprechende Verbindung noch nicht gewonnen ist. Durch direkte Vereinigung von Blausäure und Schwefelwasserstoff in Gasform scheint sich unter gewöhnlichen Bedingungen eine solche auch nicht erzielen zu lassen, indess bin ich auf anderem Wege zu einem Körper gelangt, welcher zu dem noch nicht isolirten Additionsprodukt von Blausäure und Schwefelwasserstoff in nahe Beziehung gesetzt werden kann.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Cyankalium in Wasser (oder auch verdünntem Ammoniak) Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen hat, so setzen sich aus derselben bald gelbe Nadeln ab, deren Menge sich bei weiter fortgesetztem Einleiten des Gases erheblich vermehrt. Die beste Ausbeute an dem neuen Stoff erhielt ich, wenn ich in einem Kolben 100—200

<sup>1)</sup> Alles, was man über diesen Körper weiss, namentlich aber auch der Umstand, dass derselbe beim Entschwefeln mit  $\text{HgO}$  nicht Benzamid giebt, sondern Benzonitril regenerirt, scheint darauf hinzuweisen, dass er kein wahres Thiobenzamid

$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  ist, sondern dass ihm wohl eher die Constitution  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S H} \\ \diagdown \text{N H} \end{array}$  zukommt.

Gr. Cyankalium mit soviel Wasser übergoss, dass es gerade damit bedeckt wurde und nun so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis die Masse schwarz und undurchsichtig geworden war. Es sammeln sich dann am Boden des Gefässes gelbe Flocken an, die durch Filtration von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Schwefelkalium befreit werden können. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde das Produkt dann weiter gereinigt.

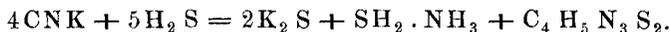
Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_4 H_5 N_3 S_2$ .		Gefunden.	
$C_4$	48	30.20	30.27	30.53
$H_5$	5	3.14	3.39	4.21
$N_3$	42	26.41	26.51	25.95
$S_2$	64	40.24	40.54	40.78
	159	100.00.		

Aus diesen Zahlen ergibt sich für die neue Verbindung die Formel  $C_4 H_5 N_3 S_2$  und diese Formel entspricht



so dass man anzunehmen berechtigt ist, es habe sich zunächst die Verbindung  $2CNH + SH_2$  (entsprechend der Flaveanwasserstoffsäure  $2CN + SH^2$ ) gebildet und von dieser haben sich 2 Moleküle unter Ammoniak-Austritt vereinigt. Für den Verlauf der Reaction lässt sich danach folgende Gleichung aufstellen:



Was die Eigenschaften des Körpers  $C_4 H_5 N_3 S_2$  betrifft, so ist er durch sein prächtiges Aussehen, das dem des Musivgoldes vollständig entspricht, ausgezeichnet und dieser Umstand veranlasst mich — so lange man einen rationellen Namen aus der Formel nicht abzuleiten vermag — für denselben den Namen Chrysean vorzuschlagen.

Das Chrysean ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und krystallisirt daraus in platten, biegsamen Nadeln; die wässrige Lösung reagirt neutral. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, aus welchen es unverändert krystallisirt. Eine bemerkenswerthe Reaction giebt seine Lösung in Schwefelsäure oder Salzsäure mit Fichtenholz, welches, in diese Lösungen getaucht, sich sofort roth färbt.

Mit wässrigen Lösungen giebt: essigsäures Blei nach einiger Zeit einen schwachen, weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag, beim Erwärmen tritt sofort Schwärzung ein; Eisenchlorid beim Erwärmen schwarze Fällung; salpetersäures Silber einen hochrothen, sehr schnell sich schwärzenden Niederschlag; Platinchlorid (bei Zusatz von HCl) sofort eine braune Fällung.

Um die Entschwefelungsprodukte des Chryseans kennen zu lernen, wurde eine wässrige Lösung desselben mit gelbem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anfangs gelbe Flüssigkeit farblos geworden war und dann filtrirt. Im Rückstand fand sich Schwefelquecksilber, im Filtrat basisches Cyanquecksilber vor: es war also eine einfache Spaltung in Schwefelwasserstoff und Blausäure eingetreten.

Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Chrysean durch salpetrige Säure. Fügt man zu seiner Lösung in Wasser etwas rauchende Salpetersäure, oder verdünnte Salpetersäure und Zink, oder salpetrigsaures Kalium und Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort roth und alsbald füllt sich das Gefäß mit rothen, schwammigen Flocken, die getrocknet eine amorphe Masse von grünem Glanz darstellen. Leider ist es mir noch nicht gelungen, diesen Körper krystallisirt und somit für eine zuverlässige Analyse geeignet zu erhalten. Es löst sich sehr wenig in Wasser, etwas leichter und zwar mit fuchsinothrer Farbe in Alkohol und in Aether. Mit Leichtigkeit wird er von Natronlauge und Kalilauge, gleichfalls mit rother Farbe aufgenommen und kann aus den Lösungen mit Säuren wieder ausgefällt werden.

Durch diese Operation wird indess eine Reinigung nicht erreicht, denn es tritt dabei eine theilweise Zersetzung ein, die sich durch einen Geruch nach Ammoniak beim Lösen in Alkalien, durch einen Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ausfällen mit Säuren bemerklich macht. Sehr schöne Farbreactionen zeigt die alkoholische Lösung des rothen Farbstoffes, wenn man sie mit Alkalien versetzt. Bei Hinzufügung sehr geringer Mengen entsteht eine prachtvoll grüne Färbung, die sehr schnell wieder verschwindet. Setzt man etwas mehr Alkali hinzu, wird die Lösung schön violett, aber auch diese Farbe lässt sich nicht fixiren, sondern schlägt bald wieder in ein schmutziges Roth um.

Aus den bisher gemachten Analysen die Zusammensetzung der rothen Verbindung erschliessen, so wie die Constitution der beschriebenen Körper durch rationelle Formeln ausdrücken zu wollen, unterlasse ich vor der Hand und begnüge mich damit, der Gesellschaft die vorstehenden vorläufigen Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

### 263. C. Wurster und E. Nölting: Resorcin aus Dinitrobenzol.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Das aus Dinitrobenzol durch Ersetzen einer Nitrogruppe durch Brom erhaltene bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol ist vor Kurzem von C. Wurster und Grubenmann<sup>1)</sup> durch Ersetzen der anderen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 416.