

Formel des Salzes	Wassermenge der Lösung	Lösungswärme bei 18° C.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	400 -	— 1900
$\text{Cd SO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	400 -	+ 2660
$\text{Be SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	400 -	+ 1100
$\text{Mn SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	400 -	+ 40
$\text{Cu SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	400 -	— 2750
$\text{Co SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	800 -	— 3570
$\text{Mg SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	400 -	— 3800
$\text{Ni SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	800 -	— 4250
$\text{Zn SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	400 -	— 4260
$\text{Fe SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	400 -	— 4510
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	1200 -	+ 10680
$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	1200 -	+ 6320
$\text{Na}_2\text{ SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	400 -	— 18760.

Die in der dritten Spalte angegebene Lösungswärme bezieht sich kanntlich auf das durch die Formel der ersten Spalte angegebene Gewicht des Salzes und für die in der zweiten Spalte bezeichneten Wassermengen.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., April 1878.

252. H. Klinger: Ueber Thialdehyde. III¹⁾

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung zeigte ich, dass Säurechloride den Thialdehyd der Essigsäure in eine polymere Modification überführen, welche bei 124—125° schmilzt, bei 245—248° unter sehr geringer Zersetzung siedet und welche ich mit β -Acethialdehyd bezeichnen will. Die Dampfdichtebestimmungen dieses Körpers, nach der Hofmann'schen Methode vorgenommen, haben nun das eigenthümliche, unerwartete Resultat ergeben, dass er ganz dieselbe Molekularformel besitzt wie der von Weidenbusch entdeckte Thialdehyd, dessen Dichte von Hofmann festgestellt wurde und welche der Theorie nach 6.27 (auf Luft bezogen) betragen soll²⁾. Ich fand die Zahlen 6.06, 5.99, 5.99.

Diesen Umstand zu erklären gab es drei Möglichkeiten: entweder war der eine der beiden Körper gar kein Thialdehyd, sondern ein Umlagerungsprodukt eines solchen — oder der von Weidenbusch aufgefundene Thialdehyd repräsentirte keine einheitliche Substanz — oder endlich, es lag hier ein Beispiel vor einer neuen Art von Iso-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1893; X, 1877.

²⁾ Ebendasselbst III, 589.

merie, von welcher weiter unten die Rede sein soll, vor. Nach meinen Erfahrungen musste ich an der Einheitlichkeit des bisher als Sulfaldehyd beschriebenen Körpers zweifeln; auf verschiedene Weise und von Verschiedenen dargestellt zeigte er immer andere Eigenschaften; der aus dem flüssigen Thialdehyd dargestellte schmolz gewöhnlich gegen 80° ; das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in saure Aldehydlösungen erhaltene Produkt schmolz, je nach der Concentration der letzteren zwischen 30° und 40° , bei $50 - 70^{\circ}$, bei $60 - 80^{\circ}$; bei letzteren Temperaturen schmolz auch ein der hiesigen Sammlung entnommenes Präparat und ein von Kahlbaum bezogenes. Ohne auf die Details der Untersuchung einzugehen, welche in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden sollen, will ich hier nur bemerken, dass man, wie eben angegeben verfahrend, fast immer ein Gemenge von mindestens drei Körpern erhält, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und auch durch fractionirte Destillation bis zu einem gewissen Grade von einander trennen lassen; die in Alkohol am leichtesten lösliche Substanz bildet sich vorwiegend, wenn man in concentrirte, sehr saure wässrige Lösungen von Aldehyd Schwefelwasserstoff leitet; die Flüssigkeit geseht dann sehr bald zu einem Brei von Krystallnadeln, welche schon bei 35° schmelzen, und deren empirische Zusammensetzung, nach Schwefelbestimmungen zu schliessen, der Formel $\text{CH}_3\text{CHOCH}_3\text{CHS}$ sehr nahe kommt. Behandelt man das Filtrat von diesen Krystallen, welches Aldehydgeruch besitzt, noch weiter mit Schwefelwasserstoff, so fallen Oeltropfen aus, die bald erstarren und nun zwischen 70° und 80° schmelzen. Rohthialdehyde von diesem Schmelzpunkt, wenn dieser Ausdruck hier gerechtfertigt ist, lassen sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in schwer- und leichtlösliche Substanzen spalten; der Schmelzpunkt der ersteren steigt bis er bei 101° constant bleibt; nun krystallisiren aus verdünnten Lösungen in Eisessig oder Alkohol oft mehrere Zoll lange, aus Prismen zusammengesetzte weisse Säulen, die an die Krystalle von Metaldehyd erinnern; aus concentrirten Lösungen scheiden sich dünne Tafeln ab. Diese Krystalle besitzen die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$; sie sieden ohne Zersetzung bei $246 - 247^{\circ}$; also bei fast derselben Temperatur wie der β -Acethialdehyd; verschiedene Dampfdichtebestimmungen, von denen die ersten beiden nach Hofmann, die anderen nach V. Meyer ausgeführt wurden, zeigen, dass dem neuen Körper, dem α -Acethialdehyd, auch dieselbe Molekularformel wie jenem zukommt. Die III. und IV. Bestimmung verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. von Recklinghausen.

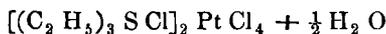
Gefunden					Berechnet
6.29	6.04	6.13	5.82	5.95	6.27.

Mit Silbernitrat liefert der α -Thialdehyd zwei Verbindungen; die eine $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{AgNO}_3$ bildet concentrisch-gruppirt, weisse Nadeln, von mattem Glanz, die andere $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{3AgNO}_3$ besteht aus mikroskopischen Prismen; beide Argentonitrate sind ziemlich lichtbeständig und lassen sich mit Alkohol einige Zeit kochen, ohne dass sich Schwefelsilber abscheidet; durch ihr Aeusseres sind sie von denen des β -Thialdehyd scharf unterschieden. Aus diesen Silbersalzen lässt sich der α -Acethialdehyd durch Erwärmen derselben mit Chlornatriumlösung wieder darstellen. Auch mit Quecksilberchlorid und mit Platinchlorid geht der α -Acethialdehyd krystallisirende Verbindungen ein, die sich von denen der β -Modification wohl unterscheiden und über welche ich später Ausführlicheres berichten werde. Eine bequeme Darstellungsweise dieses neuen Thialdehyd aufzufinden habe ich bis jetzt mich vergeblich bemüht; eine recht reichliche Ausbeute wird erzielt, wenn man in sehr verdünnten Lösungen, am besten in alkoholischen von gewisser Concentration, arbeitet; doch sind die Hauptprodukte immer niedriger schmelzende Verbindungen. Krystalle, welche von den schwerlöslichen Substanzen möglichst befreit waren, die aber, wie durch das Mikroskop deutlich zu beobachten, aus mehreren Körpern bestanden und die zwischen 50 — 60° schmolzen, gaben bei der Schwefelbestimmung Zahlen, welche zwischen denen von den Formeln $[(\text{CH}_3\text{CHS})_2\text{CH}_3\text{CHO}]$ und (CH_3CHS) verlangten liegen; Rohthialdehyde vom Schmelzpunkt 80 — 90° enthielten, nachdem sie mit Alkohol gewaschen und längere Zeit über Chlorcalcium gelegen, den der letzteren Formel entsprechenden Schwefelgehalt; mit solchen Produkten haben wohl Weidenbusch und Hofmann ihre Untersuchungen ausgeführt; wodurch hier der niedrige Schmelzpunkt bedingt wird und die Abscheidung von Schwefelsilber beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat habe ich noch nicht constatirt. Die ergiebigste Ausbeute an α -Acethialdehyd erhielt ich auf anderem Wege. Pinner hat versucht, durch fortgesetztes Behandeln des flüssigen Acethialdehyd, dem er die Formel



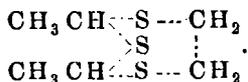
gab, den festen darzustellen, aber vergeblich; ich bin nun gerade auf entgegengesetzte Weise zu diesem Ziele gekommen. Wenn man den flüssigen Thialdehyd, in Wasser suspendirt, recht lange Zeit und unter öfterem Umschütteln der Flüssigkeiten der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, so erhält man ein Oel, welches beim Behandeln mit verdünnten Säuren nicht mehr, oder nur zum kleinsten Theil in den festen Acethialdehyd sich verwandelt; es lässt sich in ätherischer Lösung durch Chlorcalcium trocknen und dann bis gegen 140° fast ohne Zersetzung erwärmen; hierbei gehen nur geringe Spuren von Schwefelwasserstoff und von Paraldehyd fort, die sich in der Vorlage zu Thialdehyd vereinigen. Das so erhaltene Oel, dessen

Schwefelgehalt ungefähr der Formel $8\text{CH}_3\text{CHS}$, H_2S entspricht und welches bei 25° das spec. Gewicht 1,127 besitzt, lässt sich, ohne dass es sich polymerisirt, monatelang über conc. Salzsäure aufbewahren; auch das nicht getrocknete Oel ist sogar in heisser alkoholischer Salzsäure löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Auf Zusatz weniger Tropfen Aldehyd erfolgt die Polymerisation oft nach wenigen Minuten, sicher nach einigen Stunden und der entstandene feste Körper besteht zum grossen Theil aus α -Acethialdehyd. Wird dagegen das Oel in conc. Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, so erhält man, nach Zusatz von Wasser β -Acethialdehyd; bei dieser Operation scheidet sich Schwefel ab und entwickelt sich schweflige Säure. Die α -Modification geht auch durch Acetylchlorid in die β -Modification über; aus Aldehyd lassen sich beide ohne verändert zu werden, umkrystallisiren. Auf das so eben beschriebene Oel wirkt Jodäthyl unter Bildung von Triäthylsulfinjodür ein; die Reaction vollzieht sich nur langsam; es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff und ausserdem entstehen Jodwasserstoffsäure und wohl Aethylidenjodid. Neben dem schon von v. Oefele beschriebenen Triäthylsulfürchloroplatinat habe ich aus verdünnten, schwach sauren Lösungen auch ein Salz von der Zusammensetzung



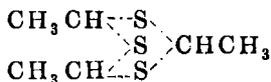
erhalten; dasselbe gleicht der Form nach dem wasserfreien Salz, doch ist es heller gefärbt; es verliert das Wasser schon bei 100 — 110° .

Die beiden isomeren Verbindungen liefern bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die nämlichen Produkte: Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Schwefel, welcher letzterer nicht unbedeutende Mengen organischer Substanzen einschliesst; den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, geben die beiden Acethialdehyde ausser den erwähnten Produkten auch Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Durch conc. Salpetersäure wird der α -Acethialdehyd nur schwer vollständig oxydirt, da auch in diesem Fall Sulfosäuren zu entstehen scheinen, welcher Umstand sich bei den Schwefelbestimmungen nach Carius in unangenehmer Weise bemerklich macht. Aus den angeführten Gründen ist mir eine quantitative Bestimmung der Mengen der Oxydationsprodukte bis jetzt noch nicht gelungen; doch bleibt nach dem Mitgetheilten wohl nur die Möglichkeit übrig, dass der eine Thialdehyd vielleicht die folgende Constitutionsformel oder eine ähnliche besitzt:



Versuche, dies experimentell zu prüfen, sind noch nicht abgeschlossen.

Aber schon jetzt möchte ich in aller Kürze darauf hinweisen, dass man sich, von den Bewegungsverhältnissen im Molekül ausgehend, recht wohl die Existenzfähigkeit isomerer Verbindungen plausibel machen kann, welche alle, ihren chemischen Reactionen nach, durch z. B. die Constitutionsformel



darzustellen wären.

Die Molekel besitzt bekanntlich, nach der kinetischen Theorie der Gase und der Wärme zwei Arten kinetischer Energie: die der Schwerpunktsbewegung der Molekel M und die Energie der Atombewegung, welche wiederum in actuelle A und in potentielle P zu trennen ist. Diese letztere, todte Energie P verdankt ihren Ursprung derjenigen Componente der Gesamtatomenenergie, welche in derselben, aber entgegengesetzten Richtung wirkt wie die Affinität; sie wird, nach wohl allgemeinerer Annahme, durch Rotationen der Atome veranlasst und kann aufgefasst werden als Energie einer Centrifugalkraft, die bei der Dissociation der centripetal wirkenden Affinitätskraft gleich wird und vor der Dissociation das Wirken eines Theils derselben verhindert. Es ist nun recht wohl denkbar, dass durch äussere Einflüsse, vielleicht durch Druckwirkungen bei gewissen Temperaturen, oder indem die Molekel mit anderen, in eigenthümlichen Bewegungen begriffenen Molekeln zusammenstösst — also in diesem Fall durch Einfluss von Lösungsmitteln — jene Rotationsbewegungen in Bewegungen anderer Art verwandelt werden, dass also das Verhältniss $M:A:P$ zu Gunsten von M und A auf Kosten von P gestört wird. Die Verbindung würde nun weniger Spannkraft enthalten und, da ein grösserer Theil der Affinität zur Wirkung kommt, fester gebundene, aber in derselben Weise gebundene Atome wie die frühere. Unter Bildung einer constanteren Substanz, vielleicht unter Freiwerden von Wärme, ist die Reaction, durch Druck- oder Contactwirkung eingeleitet, nicht intermolekular, sondern intramolekular verlaufen. Möglicherweise beruht die Existenz mancher allotropen Modificationen und sogenannter physikalischer Isomerien auf diesen Verhältnissen, deren eingehendere Betrachtung mir an anderer Stelle erlaubt sein mag.

Mit der Untersuchung von Condensationsprodukten, die aus dem flüssigen Acethialdehyd durch Erhitzen desselben entstehen, bin ich noch beschäftigt.