

1249. Baker, George F. On normal and derived acids. Sep.-Abdr.  
 1250. —. Notices of papers of Physiological Chemistry. I) On Haematoidin.  
 II) On the formation of sugar in the Liver. (Mit 3 Fortsetzungen.)  
 1251. —. The forces of nature. Albany, N. Y. 1863.  
 1252. —. Abstract of the second series of Prof. Meissner's researches upon  
 electrical oxygen. — On a curious case of crystallisation of Canada  
 Balsam. — Report of a trial for poisoning by strychnia. Sep.-Abdr.  
 (Verf.)
- Vom American Institute of Mining Engineers:
1253. Proceedings of the Harrisburg, Pa. Meeting; October 1881.  
 1254. Barnes, P. On the filtration of water for industrial purposes.  
 1255. Chance, H. M. The available tonnage of the bituminous coalfields  
 of Pennsylvania.  
 1256. Chauvenet, S. H. The industries of Harrisburg.  
 1257. Dewey, F. P. Note of the Falling Cliff Zink Mine.  
 1258. Brown, Thomas M. The relation of sulfur in coal, and its relation  
 to coking.  
 1259. —. The analysis of iron ores containing both phosphoric and titanic  
 acids.  
 1260. Egleston, T. The cause of rustiness and of some of the losses in  
 working gold.  
 1261. —. The formation of gold nuggets and placer deposits.  
 1262. —. Investigation on copper refining in the United States.  
 1263. Frazer, Persifor. An improved mining lamp.  
 1264. Koenig, Geo. A. On the occurrence of lustrous coal with native  
 silver in a vein of porphyry, in Ouray County, Colorado.  
 1265. Morgan, Chas, H. The use of salt coating in the manufacture of  
 iron and steel wire.  
 1266. Munroe, Henry S. A summer school of practical mining.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

---

## Mittheilungen.

### 54. Carl Hell und Fr. Urech: Ueber eine neue Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel und Brom.

(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> theilte der Eine von uns Versuche mit, durch  
 welche eine eigenthümliche Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein  
 Gemenge von Essigsäure und Brom nachgewiesen wurde. Versetzt

---

<sup>1)</sup> Hell und Mühlhäuser, diese Berichte X, 2102; XI, 241.

man nämlich ein solches Gemenge mit etwas Schwefelkohlenstoff, so bildet sich unter vorausgehender Erwärmung ein krystallinisches Produkt, welches, wie spätere <sup>1)</sup> Versuche gezeigt hatten, aus Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff bestand, und das sich daher auch immer bildete, wenn Brom und Essigsäure mit Bromwasserstoff zusammentrafen. Die erste Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs musste daher darin bestehen, dass sich auf eine damals noch unerklärliche Weise Bromwasserstoff bildete, der dann erst in secundärer Reaction die Bildung des krystallisirten Additionsproductes veranlasste. Der Schwefelkohlenstoff konnte somit dem Brom gegenüber nicht so unangreifbar sich verhalten, als gewöhnlich angenommen wird. Nach allgemein vertretener Ansicht wird der Schwefelkohlenstoff nur als ein indifferentes Lösungsmittel für Brom betrachtet und wenn es sich z. B. darum handelt kleine Mengen von Brom nachzuweisen, oder bei Substitutionsvorgängen die zu energische Wirkung des reinen Broms durch Verdünnung abzuschwächen, so wird gewöhnlich Schwefelkohlenstoff angewandt. Aus einer solchen Lösung soll schon durch Schütteln mit Wasser (Lampadius) oder erst mit wässrigen Alkalien (Löwig) das Brom vollständig sich entziehen lassen. Auch bei höherer Temperatur, sogar in der Glühhitze, soll nach den Angaben von Kolbe <sup>2)</sup> und Bolas u. Groves <sup>3)</sup> Brom auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirken. Nach einer späteren Mittheilung der letztgenannten Forscher <sup>4)</sup> fand zwar nach einem mehrere hundert Stunden dauernden Erhitzen von Brom und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180° eine geringe Einwirkung statt und es bildete sich nach dem Neutralisiren mit Natronlauge und Destilliren des so erhaltenen Oels eine Flüssigkeit, welche grösstentheils aus unverändertem Schwefelkohlenstoff bestand und nach dem Verdunsten ganz wenig eines krystallinischen Körpers hinterliess, welchen Bolas und Groves dem äussern Ansehen nach für Tetrabromkohlenstoff hielten, da diese Verbindung sich leichter und in grösserer Menge bildete, wenn dem Schwefelkohlenstoff und Brom etwas Jod oder gewisse Metalle, wie Antimon, Wismuth u. s. w. zugesetzt wurden. Etwas bestimmtere aber immer noch unvollständige Angaben, durch welche eine Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff zunächst bei Gegenwart von Wasser constatirt wurde, liegen von Berthelot <sup>5)</sup> vor. Nach demselben bildet sich nach mehrmonatlichem Stehen einer Mischung von Brom, Schwefelkohlenstoff und Wasser ein Kohlenstoffsulfooxy-

1) Hell und Mühlhäuser, diese Berichte XII, 727.

2) Ann. Chem. Pharm. 56, p. 148.

3) Ebendas. 156, p. 60.

4) Ebendas. 160, p. 160.

5) Ann. Chim. phys. (3) 53, 145.

bromid, das nach dem Entfärben mit Kalilauge, Destilliren der sich abscheidenden Schicht zwischen 150—200° als farbloses oder hellorange gelbes, eigenthümlich riechendes, sehr haftendes Oel übergeht.

Da sich aus diesen unvollständigen Angaben eine Erklärung über die eigenthümliche Wirkung des Schwefelkohlenstoffs nicht gewinnen liess, so erhielten wir Veranlassung, das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zum Brom unter verschiedenen Verhältnissen und bei Gegenwart verschiedener Körper genauer zu studiren.

Wir theilen zuerst die Versuche mit, welche wir beim Zusammenbringen von ganz reinem Brom und Schwefelkohlenstoff unter Ausschluss von Wasser oder eines anderen fremden Körpers erhalten haben. Dieselben zeigen, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Körper auf einander wirken, und dass eine wohlcharakterisirte, krystallisirbare Verbindung entsteht, welche so beständig ist und so leicht isolirt werden kann, dass es eigentlich ganz wunderbar erscheint, dass diese Verbindung nicht schon längst aufgefunden wurde.

Lässt man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Brom, am besten im Verhältniss 1 CS<sub>2</sub> : 2 Br<sub>2</sub>, einige Tage stehen, und unterwirft dann dasselbe einer langsamen Destillation auf schwach siedendem Wasserbade, so hinterbleibt eine von der Dauer des Stehens und von dem Mischungsverhältniss der beiden Körper abhängige Menge eines weniger flüchtigen braunroth gefärbten öligen Rückstandes, welcher im verschlossenen Glase vor Feuchtigkeit geschützt, auch nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt. Bringt man jedoch denselben mit Wasser zusammen, oder lässt man ihn an der feuchten Luft stehen, so verwandelt er sich allmählig in eine gelblich gefärbte Krystallmasse, welche durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Noch leichter und rascher gelingt die Abscheidung dieses krystallisirten Körpers, wenn man den öligen Rückstand statt mit Wasser mit Alkohol übergiesst, oder wenn man ihn zuvor in Aether löst und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt. Unter merkbarer Wärmeentwicklung erfolgt so fast momentan die Abscheidung der Krystalle. Wendet man einen möglichst alkoholfreien Aether an, so löst sich das Oel darin auf, ohne dass sich zunächst etwas abscheidet. Erst nach stunden- und tagelangem Stehen trübt sich die Lösung, es scheidet sich ein schweres Oel zu Boden, und allmählig beginnt auch die Abscheidung der Krystalle, die dann aber dafür um so grösser und schöner ausgebildet werden.

Der neue Körper bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether kleine, flache, wasserhelle, stark glänzende, prismatische Krystalle oder bei langsamer Ausscheidung grosse, anscheinend rhombische Tafeln, an denen glänzende Pyramiden- oder Domenflächen wahrzu-

nehmen sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_2S_3Br_6$  wie folgende Analysen<sup>1)</sup> beweisen:

	I.	II.	$C_2S_3Br_6$ verlangt
C	4.01	4.08	4.00 pCt.
S	16.49	16.75	16.00 »
Br	79.68	80.12	80.00 »

Das Kohlenstoff- oder Carbotrithiohexabromid, wie wir die neue Verbindung wohl bezeichnen dürfen, schmilzt im reinsten Zustande bei  $125^{\circ}$  unter Rothfärbung und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer röhlich krystallinischen Masse. Bei höherer Tempe-

<sup>1)</sup> Die Kohlenstoffbestimmung wurde in der üblichen Weise durch Verbrennen mit chromsaurem Blei, die Brom- und Schwefelbestimmung nach der sehr empfehlenswerthen Methode von Brügelmann, Zeitschr. anal. Chem. Jahrg. 15, p. 1, 1876 und Jahrg. 16, p. 1, 1877 durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem, glühenden, chlor- und schwefelsäurefreien Natron ausgeführt. Da wir hierbei die Schwefelsäure nicht titrirten, sondern gewichtsanalytisch als schwefelsauren Baryt bestimmten, und bekanntlich dieser salpetersauren Baryt mit niederreisst und hartnäckig zurückbehält, so erklärt sich dadurch der durchgängig um  $\frac{1}{2}$  — 1 pCt. zu hohe Schwefelgehalt. Frühere Bestimmungen, welche nach der älteren Carius'schen Methode durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt wurden, ergaben ebenfalls mit den obigen ziemlich übereinstimmende Resultate. Dieselben schwankten, je nach dem Grade der Reinheit der zur Analyse verwandten Substanz, zwischen 15.4 und 17.9 pCt. Schwefel und 78.1 und 81.8 pCt. Brom. Für die Beurtheilung der Formel ist besonders der Kohlenstoffgehalt maassgebend, da im Schwefel- und Bromgehalt von der oben angenommenen, auch die Verbindungen  $CS_2Br_4$  und  $CSBr_2$  nur wenig differiren. Es verlangt:

	$CS_2Br_4$	$CSBr_2$
C	3.03	5.88 pCt.
S	16.16	15.68 »
Br	80.80	78.43 »

Die aus dem bei der Elementaranalyse gefundenen Wasser berechnete Menge Wasserstoff bewegte sich immer nur zwischen den Grenzen 0.15 bis 0.20 pCt. Wasserstoff. Es sind dies Werthe, um welche gewöhnlich die Wasserstoffbestimmungen organischer Körper zu hoch ausfallen, und wir dürfen daher wohl annehmen, dass unsere Verbindung keinen Wasserstoff enthält. Wir wollen noch bemerken, dass die Analyse I mit Krystallen ausgeführt wurde, welche nur mit Aether in Berührung kamen, während der Analyse II eine Substanz zu Grunde liegt, welche sich unter einer Wasserschicht gebildet hatte und erst nachher zur weiteren Reinigung aus Aether umkrystallisirt wurde. Von den mittelst Alkohol ausgeschiedenen Krystallen haben wir zwar keine Analyse ausgeführt, da sie aber im Schmelzpunkt und nach dem Umkrystallisiren aus Aether auch im Aussehen mit I und II übereinstimmten, so ist die Identität nicht zweifelhaft.

ratur zersetzt es sich unter Verbreitung von braunrothen Dämpfen, die sich zu einer Flüssigkeit (Bromschwefel?) condensiren, während Kohle hinterbleibt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es wenig flüchtig zu sein. Es besitzt im reinsten Zustand fast keinen Geruch und Geschmack, beim Erwärmen tritt jedoch sofort ein eigenthümlicher Geruch auf, den besonders das Ausgangsprodukt der Krystalle, der ölige Rückstand, besitzt, und der auch den weniger sorgfältig gereinigten Krystallen anhaftet.

In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Aether, Alkohol, sowie Eisessig schwerlöslich, etwas leichter beim Siedepunkt dieser Lösungsmittel. Zwei Bestimmungen der Löslichkeit in Aether ergaben: 100 Theile Aether lösen in der Siedhitze 4.9 und 5.0 Theile, bei dem Gefrierpunkt des Wassers nur 2.3 und 2.4 Theile des Thiobromids. Es scheidet sich somit gerade die Hälfte des in dem siedenden Aether Gelösten wieder aus. Etwas leichter löst es sich in Benzol, Petroleumäther, Chloroform und besonders leicht in Schwefelkohlenstoff und in Brom.

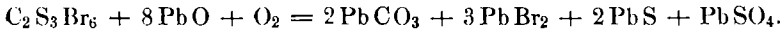
Verdünnte Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge im Wasserbade, wobei, um Sauerstoff auszuschliessen, ein Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet wurde, löst es sich vollkommen auf und die Lösung färbt sich braun durch Bildung von Polysulfureten des Natriums. Werden dieselben mit Chlorcadmium gefällt, und die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefelcadmium und Cadmiumoxydhydrat abfiltrirt, so lässt sich in der Lösung weder Schwefelsäure noch Thioschwefelsäure nachweisen. Die Lösung trübt sich auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum höchst unbedeutend.

Die Einwirkung des Alkalihydrats entspricht daher genau der Gleichung:



Aehnlich ist auch die Wirkung des Barytwassers. Es bilden sich Schwefelbaryum, Brombaryum, Kohlensäure und, da die Luft nicht so vollkommen abgeschlossen wurde, auch etwas schwefelsaurer Baryt. Mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser einige Tage erwärmt, tritt gleichfalls die Bildung von Schwefelblei ein, was sich durch Schwarzfärbung zu erkennen giebt. Das wässrige Filtrat liefert beim Abdampfen einen kaum nennenswerthen Rückstand; ein lösliches Bleisalz einer Carbon- oder Sulfonsäure ist somit nicht entstanden. Der Rückstand enthielt noch über die Hälfte des unveränderten Thiobromids, welches sich durch Ausschütteln mit Aether entziehen liess, ausserdem war neben unverändertem Bleioxyd, Schwefel- und Bromblei noch kohlen-saures und schwefelsaures Blei nachzuweisen. Die Einwirkung

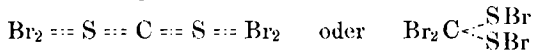
erfolgt in diesem Falle unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs nach der Gleichung:



Mit überschüssigem Brom und Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wird es allmählich oxydirt. Die Röhre zeigt beim Oeffnen Druck, das entweichende Gas besteht wesentlich aus Kohlensäure, ausserdem hat sich noch viel Bromwasserstoff und Schwefelsäure gebildet. Die Menge der durch Chlorbaryum fällbaren Schwefelsäure entspricht aber nur  $\frac{2}{3}$  des in der Substanz enthaltenen Schwefels. In welcher Form oder Verbindung sich das andere  $\frac{1}{3}$  Schwefel befindet, waren wir bis jetzt noch nicht im Stande nachzuweisen.

Die Constitution der neuen Verbindung ist weder aus seinen Bildungsverhältnissen noch aus seinen Zersetzungsprodukten sicher zu erschliessen, indem sich eine Reihe von Formeln aufstellen lassen, die alle diesem Verhalten Rechnung tragen.

Was zunächst die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers anbelangt, so scheint aus den bisherigen Beobachtungen hervorzugehen, dass sich beim Zusammenstehen von Brom und Schwefelkohlenstoff zunächst die Verbindung  $\text{CS}_2\text{Br}_4$ , die man entweder

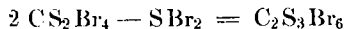


constituirt annehmen kann, bildet.

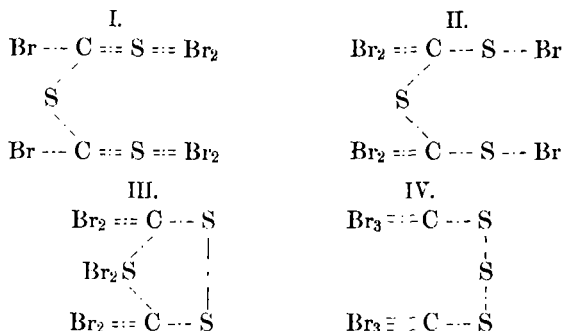
Der ölige, braungefärbte, bei gutem Verschluss nicht erstarrende Rückstand, der bei vorsichtiger Destillation eines Gemenges von Schwefelkohlenstoff und Brom hinterbleibt, hat in der That nahe diese Zusammensetzung. Eine Analyse dieses öligen und durch längeres Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes möglichst von unverbundenem Schwefelkohlenstoff und Brom befreiten Produkts ergab:

		C. $\text{S}_2\text{Br}_4$ verlangt
C	3.10	3.03 pCt.
S	14.47	16.16 »
Br	83.08	80.80 »

Dieser Körper wird nun durch alle solche Substanzen, welche wie Wasser, Alkohol u. s. w. von Bromschwefel leicht zersetzt werden, oder die geneigt sind, Bromschwefel anderen Verbindungen zu entziehen, verändert, indem sich entsprechend der Gleichung:



aus 2 Molekülen des Additionsproduktes 1 Molekül Schwefelbromid abspaltet, und dadurch der krystallisirte Körper entsteht. Dass durch diesen Condensationsvorgang Kohlenstoff mit Kohlenstoff vereinigt wird, erscheint nicht wohl wahrscheinlich, und kommen daher als Ausdruck für die Gruppierung der Atome in dem Kohlenstoffdithiohexabromid hauptsächlich folgende Formeln in Betracht:



Wir geben der letzteren namentlich im Hinblick auf die Bildung von Natriumpolysulfid bei der Einwirkung von Natronlauge und auf die verhältnissmässig grosse Beständigkeit und Unveränderlichkeit durch hydroxyhaltende Verbindungen den Vorzug. Ueber Versuche, welche die Aufklärung der Constitution dieser interessanten Verbindung und die Ermittlung der für ihre Bildung günstigsten Mischungs- und Temperaturverhältnisse zum Zwecke haben, sowie auch über die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart anderer Substanzen werden wir demnächst Mittheilung machen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1882.

## 55. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 15. Februar.)

### β-Naphtochinonmonanilid.

In diesen Berichten XIV, 1493 habe ich, veranlasst durch eine Notiz Liebermann's<sup>1)</sup> über das β-Naphtochinonanilid verschiedene Versuche von Wahl und mir über dieselbe Verbindung mitgetheilt. Diese Versuche haben ergeben, dass das erwähnte Anilid von dem Anilid des α-Naphtochinons und den übrigen Aminderivaten der Chinone, welche im hiesigen Institut untersucht worden sind, dadurch abweicht, dass es sich wie eine schwache, einbasische Säure verhält<sup>2)</sup>;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1310.

<sup>2)</sup> Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurde früher das Kalisalz benutzt, welches vollständig unlöslich in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist; die Salze werden indessen auf diesem Wege selten rein erhalten,