

$\alpha$ -Naphtol in benzolischer Lösung und einfach Chlorschwefel erzeugen ein Trisulfid,  $S_3(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$ . Hellgelbes, amorphes, ziemlich wenig lösliches Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Liefert mit Chlorbenzoyl:

Dibenzoat,  $S_3(C_{10}H_6OC_7H_5O)_2$ . Hellgraues, nicht kristallinisches Pulver. Schmp.  $161^{\circ}$

Benzol verwandelt sich bei  $100-125^{\circ}$  mit einfach Chlorschwefel, wenn etwas Jod zugegen ist, in ein Hexasulfid,  $S_6(C_6H_5)_2$ . Gelber, amorpher, in üblichen Solventien beinahe unlöslicher Körper.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

**556. Edgar F. Smith und Harry F. Keller: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Metallamine.**

(Eingegangen am 15. November; mitgeteilt in der Sitzung von Herrn W. Will.)

Wenn reines Schwefelwasserstoffgas über Palladammoniumchlorid geleitet wird, so bleibt dasselbe in der Kälte unverändert; steigert man jedoch die Temperatur (am besten auf  $70-80^{\circ}$ ), so nimmt die Verbindung allmählich eine dunklere Färbung an, welche sich gleichförmig durch die ganze Masse derselben verbreitet und schliesslich in schwarz übergeht. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich Chlorammonium und es hinterbleibt ein Rückstand, der nur Schwefel und Palladium enthält. Diese Schwefelverbindung ist in den einzelnen Mineralsäuren unlöslich und wird auch von Königswasser nur äusserst langsam angegriffen.

I. 0.3790 g Palladammoniumchlorid gaben 0.2498 g des schwarzen Sulfids. Die Annahme, dass Letzteres der Formel  $PdS$  entsprechend zusammengesetzt sei, erfordert 0.2484 g.

II. 0.2795 g des Palladsalzes lieferten 0.1822 g Sulfid. Berechnet 0.1831 g.

Wir wollen es nicht unerwähnt lassen, dass es uns bei unseren zahlreichen Versuchen nicht immer glückte, solch glatte Umwandlung zu erreichen, und dass der Erfolg wesentlich durch das Innehalten gewisser Vorsichtsmassregeln bedingt erscheint.

Das Verhalten der Palladverbindung veranlasste uns, auch andere Metallamine der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auszusetzen.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat bestand aus einer Röhre von schwerschmelzbarem Glase, die einerseits durch einen gut eingeschliffenen, durchbohrten Glasstöpsel mit dem Gasentbindungsapparat in Verbindung stand, andererseits zu einem engen, knieförmig gebogenen Rohr verjüngt war, welches mittelst eines Glasschliffes luftdicht in ein mit Wasser beschicktes Péligrorohr mündete. Der Schwefelwasserstoff wurde aus reinstem Schwefelantimon entwickelt und behufs Reinigung durch Wasser und Chlorcalcium geleitet; die Vorlage bezweckte, das Gas unter einem gewissen Druck zu halten und das Eindringen von Luft in den Apparat zu verhindern. Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen.

Purpureokobaltchlorid:  $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ .

Schon bei gewöhnlicher Temperatur veränderte sich die Farbe dieses Salzes im Schwefelwasserstoffstrom: sie wurde allmählich dunkler und ging schliesslich in ein tiefes Schwarz über; beim Erwärmen auf etwa  $80^\circ$  entwich Salmiak. Unter Steigerung der Temperatur wurde jetzt Kohlensäure zur Verdrängung des Schwefelwasserstoffs durch den Apparat geleitet; endlich wurde das Schiffchen darin erkalten gelassen. Der Rückstand zeigte eine dichte, krystallinische Beschaffenheit.

Es gaben 0.5287 g des Purpureochlorides, 0.2258 g Schwefelverbindung; die Umwandlung in das Sesquisulfid erfordert 0.2253 g.

Eine qualitative Prüfung des Productes ergab nur Schwefel und Kobalt. Quantitative Bestimmungen desselben haben wir bis jetzt nicht ausgeführt.

Roseokobaltsulfat:  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Momentan wirkte Schwefelwasserstoff in der Kälte auch auf diesen Körper. Gleichzeitig wurde dabei ein Freiwerden von Feuchtigkeit beobachtet, sowie das Auftreten von sternförmig gruppirten, fast farblosen Kryställchen an den kalten Wänden des Glasrohres. Allmählich lösten sich diese mit intensiv gelber Farbe in dem gebildeten Wasser auf: sie stellten sich als Ammoniumdisulfid heraus. Beim Erwärmen des Roseosalzes erfolgte stets (bei ungefähr  $70^\circ$ ) eine weitere, heftige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, sodass ein Theil der Substanz aus dem Schiffchen geschleudert wurde. Deshalb gelang es uns auch nicht bisher, mit diesem Salz quantitative Resultate zu erzielen.

Luteokobaltchlorid:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ .

Die Zersetzung erfolgte bei diesem Salze genau wie wir es bei dem Purpureochlorid beschrieben haben; auch ist das Endproduct das nämliche.

Demnach erscheint von den untersuchten Aminsalzen des Kobalts das Roseosulfat der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs am zugänglichsten. Wir haben guten Grund zur Annahme, dass sich die Reaction zur Bestimmung des Kobalts in den gedachten Salzen verwerthen lässt, und sich möglicherweise auch zur Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts als brauchbar erweisen wird.

Purpureochromchlorid:  $\text{CrCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ .

Selbst bei längerem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur erlitt dieser Körper keinerlei Veränderung; bei einer dem Dissociationspunkt des Schwefelwasserstoffs naheliegenden Temperatur wich die rothe Farbe rasch und es resultirte ein schwarzer, sammetartiger Körper. Derselbe gleicht genau dem auf andre Weise gewonnenen Chromsesquisulfid.

0.6390 g Substanz lieferten 0.2640 g Schwefelmetall. Die berechnete Menge beträgt 0.2629 g.

Bei hoher Temperatur verliert diese Verbindung im Wasserstoff Schwefel, doch gelang es nicht, die Reduction bis zum Monosulfid zu treiben.

Wir beabsichtigen auch andere Metallamine in den Kreis unsrer Beobachtungen zu ziehen und die beschriebene Reaction näher zu studiren.

University of Pennsylvania, Philadelphia, U. S. A.

### 557. R. de Neufville und H. v. Pechmann: Ueber das Diphenyltriketon <sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die Existenzfähigkeit der 1.2-Diketone nachgewiesen war, konnte man daran denken, einen Schritt weiter zu gehen und die Darstellung von Verbindungen zu versuchen, welche mehr als zwei, also zunächst drei benachbarte Carbonyle oder die 1. 2. 3-Triketogruppe —  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$  — enthalten.

Zweckmässigkeitsgründe wiesen darauf hin, die Untersuchung mit der Darstellung einer rein aromatischen Verbindung, nämlich des Di-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XX, 852.