

245. Richard Lorenz: Mineralsynthetische Versuche.

[Erste Abhandlung.]

Ueber die Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffs
auf einige Metalle.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Einleitung.

Bei Gelegenheit einiger Versuche zur Darstellung krystallisirter Schwefelmetalle aus der Zinkblendereihe¹⁾ machte ich die Beobachtung, dass salmiakhaltiges Zinksulfid beim Erhitzen mit den Salmiakdämpfen flüchtig ist und nach der Vertreibung der letzteren als wohlkrystallisirter Ueberzug auf den Wandungen des hessischen Tiegels zurückbleibt, in welchem die Operation ausgeführt wurde. Dies veranlasste mich, diese Thatsache näher zu untersuchen, da sich hierdurch ein bequemer und vor allen Dingen allgemeiner Weg zur Darstellung der Mineralien der Zinkblendereihe ergeben konnte.

Erhitzt man eine Mischung von amorphem Zinksulfid mit viel Salmiak in einem hessischen Tiegel über einem grösseren Gasrundbrenner, so dass der Salmiak langsam sublimirt, dann bedeckt sich zunächst der von der Flamme beleckte äussere Theil des Tiegels alsbald mit kleinen, stark lichtbrechenden Krystallen von Zinksulfid. Nach einiger Zeit hört die Sublimation des Salmiaks auf und man gewahrt dann in dem Tiegel eine wohlgeflossene Masse, welche nach dem Erkalten erstarrt und an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Eine eben solche Masse erhält man leicht durch Erhitzen von Zinksulfid und Salmiak in einer Retorte; nach dem Entweichen des überschüssigen Salmiaks bleibt sie in derselben als eine geschmolzene, wasserhelle Flüssigkeit zurück. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelblichen Masse, die nach dem Zerschlagen der Retorte augenblicklich Feuchtigkeit anzieht und nach einigen Stunden vollkommen zerfliesst.

Erhitzt man dieselbe jedoch vor dem Zerfliessen bei fortwährend gesteigerter Temperatur, was bei Anwendung ganz kleiner hessischer Tiegel ebenfalls über der Gasflamme geschehen kann, dann entweicht abermals Salmiak und man findet nach der gänzlichen Vertreibung des letzteren den Boden des Tiegels mit krystallisirtem Zinksulfid angefüllt.

Schwefeleisen verhält sich dem Salmiak gegenüber ganz analog. Der Versuch lässt sich jedoch nicht auf dem Gasbrenner durchführen. In einem gemauerten Windofen im Holzkohlenfeuer bei Roth-

¹⁾ S. Groth: Tabellarische Uebersicht der Mineralien, 3. Aufl., p. 17.

gluth schmilzt auch hier der Salmiak mit dem Schwefeleisen zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, die bei weiter gesteigerter Temperatur neuerlich Dämpfe von Salmiak entwickelt. Bei heller Rothgluth entströmen schliesslich der lebhaft siedenden Flüssigkeit dicke schwarze Rauchwolken von scheinbar verflüchtigtem Schwefeleisen.

Nach beendigter Operation findet sich der obere Theil des Tiegels, sowie der Tiegeldeckel mit schönen glänzenden schwarzen Krystallen bedeckt, die sich unter dem Mikroskop als aus sechseitigen Tafeln bestehend erweisen.

Dieser Versuch beweist, dass Schwefeleisen, ebenso wie Schwefelzink im Salmiakdampfe flüchtig ist.

Dass es sich hierbei nicht um eine Sublimation der Sulfide an sich handeln kann, ist für das Zinksulfid durch die Versuche Deville's gewiss, da derselbe die Sublimation dieses Körpers erst bei der Temperatur des erweichenden Porcellans eintreten sah.

Für das Schwefeleisen kann man sich leicht durch folgenden Versuch davon überzeugen.

Schwefeleisen wird im hessischen Tiegel einem heftigen fünfstündigen Coaksfeuer ausgesetzt, bis der Tiegel Weissgluth erreicht hat. Nach dem Erkalten desselben findet sich nicht die Spur eines Sublimates in demselben vor.

Eigenthümlich bei diesen Versuchen ist die Thatsache, dass sich auch an der Aussenseite des Tiegels stets Krystalle befinden, was offenbar auf einer Wirkung der porösen Wände beruht; dieselbe absichtlich zur Erzeugung grösserer Krystalle zu benutzen, ist mir jedoch leider nicht gelungen.

Die wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben über die Verwendung des eigenthümlichen Verhaltens von Salmiak gegen Schwefelmetalle zur Erzeugung künstlicher Mineralien beschränken sich fast ausschliesslich auf die bekannte Pyritsynthese Wöhler's — durch Erhitzen eines Gemisches von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak — sowie auf die Darstellung des Massivgoldes.

In neuester Zeit hat jedoch E. Weinschenk¹⁾ es unternommen, die Salmiakmethode zur Darstellung des Pyrits auch auf andere Metalle auszudehnen, indem er diesem Versuche analog, Metalloxyde mit Schwefel und Salmiak erhitzte. Die Methode ergab jedoch gerade bei den Metallen der Zinkblendereihe Eisen(sulfür), Nickel, Mangan und Zink „keine nennenswerthen Resultate“ . .

Auch die eben beschriebenen Versuche, die fertigen Sulfide ohne Schwefel mit Salmiak zu erhitzen, welche unabhängig von Weinschenk's Arbeit ausgeführt worden sind, ergeben mineralsynthetisch

¹⁾ Zeitschr. für Kryst. 17, 486.

wenig Bemerkenswerthes. Nichtsdestoweniger glaubte ich es nicht unterlassen zu dürfen, sie zu veröffentlichen, da sie zu einer Aufklärung über das Wesen der Reaction zwischen Salmiak und den Schwefelmetallen geführt haben.

Erhitzt man nämlich salmiakhaltiges Zinksulfid — anstatt über dem Gasbrenner — in einem hessischen Tiegel, dem ein zweiter, im Boden durchlochert, umgekehrt aufge kittet ist, im Windofen, bei Anwendung eines Coaksfeuers sehr rasch bis zur hellen Rothgluth, so entweicht aus dem oberen Tiegel, neben etwas Wasserdampf, Salmiakdampf, Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein weisser Nebel, der sich rasch auf dem — kaltgehaltenen — oberen Tiegel und seiner sonstigen Umgebung condensirt. Die niedergeschlagene weisse Masse ist sehr zerfliesslich und besteht aus Zinkchlorid.

Diese Thatsache legt die Vermuthung nahe, dass der Salmiak, der ja bei höherer Temperatur in Salzsäure und Ammoniak dissociirt ist, nach folgender Gleichung mit Zinksulfid sich umsetzt:



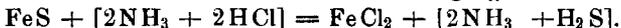
Hiernach würde die (scheinbare) Sublimation des Zinksulfides auf der Flüchtigkeit des Chlorzinks beruhen.

Beim Erkalten findet dann der umgekehrte Process statt:



In letzterer Gleichung erkennen wir aber sofort — namentlich, wenn wir das bei der Reaction nicht eigentlich betheiligte Ammoniak weglassen — eine altbekannte wieder, denn Durocher ¹⁾ hat ja eine ganze Reihe krystallisirter Schwefelmetalle — insbesondere aber auch Wurtzit durch Erhitzen der Metallchloride im Schwefelwasserstoffstromen dargestellt.

Beim Eisen musste natürlich derselbe Vorgang statthaben:



Um dies nun auch hier nachzuweisen und womöglich das durch die Dissociation des Salmiaks gebildete Eisenchlorür aufzufangen, wurde folgender Versuch unternommen, bei welchem die Thatsache benutzt ist, dass dissociirte Substanzen bei plötzlicher Abkühlung sich nicht wieder vollständig regeneriren.

Ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr wurde zunächst mit Salmiak beschickt. Hierauf wurde ein Porcellanschiffchen mit Schwefel-eisen so eingeschoben, dass ein beträchtlicher Zwischenraum zwischen ihm und dem ersteren frei blieb. Nun wurde — im Verbrennungs-Ofen — wie folgt erhitzt: Nachdem das Rohr von dem Ende des Salmiaks an bis weit über das Schiffchen hinaus bis zur Rothgluth gebracht ist, und zwar so, dass an dem Ende des glühenden Theiles ein möglichst plötzlicher Temperaturunterschied im Rohre stattfindet, beginnt man

¹⁾ Compt. rend. 32, 823.

mit der Sublimation des Salmiaks, der auf diese Weise gasförmig über das Schwefeleisen hinwegstreicht.

Das Resultat ist folgendes: Unmittelbar hinter der glühenden Stelle des Rohres condensirt sich Eisenchlorür in den bekannten, prächtigen weissen Krystallfittern. Hierauf folgt eine Schicht Salmiak und dann ein Gemisch von amorphem schwarzen Schwefeleisen und Salmiak. Aus dem Rohre selbst trat ein starker Ammoniakgeruch hervor und ein eingeschobenes rothes Lakmuspapier wurde intensiv blau. Die Bildung krystallisirter Schwefelmetalle durch Sublimation amorpher Sulfide mit Salmiak ist also identisch mit der Reaction von Durocher, dieselben durch Erhitzen der Chloride im Schwefelwasserstoffstromen darzustellen.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Methoden besteht darin, dass bei der Regenerirung des Schwefelmetalles Ammoniakgas vorhanden ist, um die dabei auftretende Salzsäure zu neutralisiren, was jedoch unwesentlich zu sein scheint.

Das Auftreten der Salzsäure liesse sich übrigens vermeiden, wenn man anstatt Metallchloride anzuwenden, freie Metalle gebraucht. Dieser Gedanke führt dazu¹⁾, die Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffes auf glühende Metalle zu untersuchen.

Merkwürdigerweise findet sich in der Literatur nur sehr wenig über derartige Versuche angegeben. Nur H. St. Claire Deville und Troost²⁾ haben über metallisches Silber in der Glühhitze Schwefelwasserstoff geleitet und auf diese Weise den Silberglanz dargestellt.

Der Vollständigkeit halber¹⁾ erwähne ich noch die Versuche Margottet's³⁾, dem die Darstellung von Kupferglanz, Silberkupferglanz und von Silberglanz durch Ueberleiten von Schwefeldampf im Stickgasstromen über die erhitzten Metalle gelang, sowie endlich Dumas⁴⁾ und Stas⁵⁾, die den Silberglanz durch Zusammenbringen von Schwefeldampf ohne Verdünnungsmittel mit erhitztem metallischem Silber erhalten haben.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisen.

Darstellung von Troilit.

Unzweifelhaftes Einfach-Schwefeleisen ist bekanntlich als terrestrisches Mineral unbekannt und findet sich bloß als sehr seltener Körper in Meteorsteinen. Der seiner chemischen Zusammensetzung

¹⁾ Ich verweise hier auf den Schluss der Abhandlung.

²⁾ Compt. rend. 52, 920.

³⁾ Compt. rend. 85, 1142.

⁴⁾ Ann. phys. chim. 55, 129.

⁵⁾ Bull. Acad. Bruxelles 27, 253.

nach dem Schwefeleisen am nächsten stehende krystallisirte Körper — der Magnetkies — enthält merkwürdigerweise immer, und zwar in schwankender Menge, etwas mehr Schwefel, als der Formel FeS entspricht. Er krystallisirt, wie Zink- und Cadmiumsulfid, hexagonal und ist auch bereits mehrfach als isomorph mit denselben angesprochen worden. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht erhalten worden.

Hingegen gelang Sidot¹⁾ die Synthese des Einfach-Schwefeleisens, also des Troilits, durch Erhitzen von Eisenoxydoxydul im Schwefelwasserstoffstrome. Hierbei erhält man zunächst ein dem Eisenoxydoxydul entsprechendes, geschwefeltes Product, welches durch nachheriges Steigern der Temperatur zur hellen Weissgluth in Einfach-Schwefeleisen verwandelt wird, das in hexagonalen Krystallen zurückbleibt.

In neuester Zeit erhielt E. Weinschenk den Troilit nach seiner Methode durch Zersetzen von Rhodanaten in saurer Lösung.

Ueber ein Bündel Eisendraht, das sich in einem Verbrennungsrohre befindet, wird trockener Schwefelwasserstoff geleitet. Sobald das Metall zu schwacher Rothgluth erhitzt ist, bilden sich auf demselben schöne kleine Krystalle. Dieselben werden alsbald sehr zahlreich, so dass das Eisendrahtbündel vollständig mit einer krystallisirten Kruste überzogen ist.

Die — im Schwefelwasserstoffstrome — erkaltete Kruste hat, ganz frisch bereitet, ein helles, fast silberweisses Aussehen und die sie zusammensetzenden kleinen Krystalle erscheinen fast farblos. Nach kurzer Zeit bekommt jedoch das Präparat einen Stich ins Gelbe. Bei längerem Aufbewahren läuft es blau bis bräunlich an, ohne seine Form zu ändern. Diese Eigenschaften hat das so dargestellte Mineral mit dem Magnetkies gemein.

Unter dem Mikroskop erscheint es als wohl ausgebildete, stahlglänzende bis broncegelbe sechsseitige Täfelchen, die dachziegelförmig übereinander gelagert sind.

Alle Arten von Eisen (Drahtstifte, Blumendraht, ja selbst ein Stück einer blanken Schwertklinge) lassen sich auf diese Weise mit einer Kruste von krystallisirtem Eisensulfid überziehen; der Versuch ist so einfach, dass er leicht zu einem Vorlesungsexperiment benutzt werden könnte. Man hat nur Sorge zu tragen, die Temperatur möglichst nahe an den Schmelzpunkt des Schwefeleisens zu bringen, ohne ihn jedoch wirklich zu erreichen, da in letzterem Falle das Eisendrahtbündel sich mit einer Kruste bloß krystallinischen Schwefel-

¹⁾ Compt. rend. 66, 1257. Eigenthümlicherweise findet sich diese Synthese in Fouqué und Lévy, *Synthese des minéraux et des roches*, Paris 1882, nicht angegeben.

eisens überzieht, die genau die Structur des in den Handel gebrachten Schwefeleisens aufweist. Je genauer man die Temperatur einhält, desto schärfer ausgebildet werden die Krystallindividuen.

Der auf diese Weise gebildete Ueberzug von krystallisiertem Schwefeleisen ist sehr spröde und blättert ausserordentlich leicht ab. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um die Krystalle von dem noch unveränderten Eisendraht zu trennen.

Der Eisengehalt der auf solche Weise erhaltenen Producte schwankt erklärlicherweise etwas:

Analysen:

0.2783 g Substanz ergaben 0.2576 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.9$ pCt.

0.1252 g Substanz ergaben 0.1156 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.63$ pCt.

0.3008 g Substanz ergaben 0.2755 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.1$ pCt.

0.1526 g Substanz ergaben 0.1326 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 63.92$ pCt.

Andererseits ergibt ein besonders sorgfältig ausgesuchtes Präparat etwas weniger als die berechnete Menge Eisen:

0.0979 g Substanz ergaben 0.0880 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 62.9$ pCt.

0.2608 g Substanz ergaben 0.2328 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 62.9$ pCt.

0.1653 g Substanz ergaben 0.4460 g $\text{BaSO}_4 = 37.0$ pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	63.6	62.9 pCt.
S	36.3	37.0 »

Es ergibt sich aus diesen Analysen, dass das erhaltene Product in den äusseren, wohlkrystallisirten Theilen etwas schwefelreicher als in den inneren, mehr compacten Massen ist. Nichtsdestoweniger liegt aber Magnetkies nicht vor, dessen Schwefelgehalt von 38.4—40 pCt. gefunden wird, sondern Einfach-Schwefeleisen, also Troilit.

Weitaus besser und schärfer ausgebildet, sowie etwas grösser werden die Krystalle bei Anwendung von verdünntem Schwefelwasserstoffgas.

Hr. Professor P. Groth in München hatte die Freundlichkeit, mir über ein derartig angefertigtes Präparat mitzutheilen:

»Das Schwefeleisen zeigt sehr scharfe glänzende Krystalle, welche aber wegen ihrer Undurchsichtigkeit unter dem Mikroskop etwas schwer zu untersuchen sind. Ich halte sie für hexagonal hemimorphe Gestalten, d. h. für die Wurtzitform.« —

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickel.

Die Darstellung des Millerits auf diesem Wege gelingt kaum. Erhitzt man in einem Verbrennungsrohre käufliche Nickelwürfel im Schwefelwasserstoffstrom, so überziehen sich dieselben mit einer sehr schön gelben Kruste. Diese erscheint jedoch unter dem Mikroskop nur sehr spärlich krystallisirt. Steigert man bei diesem Versuch die Temperatur, soweit es im Verbrennungssofen möglich ist, so

werden die Krystalle zwar grösser und einzeln ausgebildet und erscheinen dann unter dem Mikroskop als treppenförmig übereinanderliegende anscheinend hexagonale Gestalten, die spießförmig in die Luft ragen, ihre Zahl und Grösse ist jedoch sehr gering. An den Stellen, an welchen das Nickel auf dem Glase auflag, ist die Kruste von Schwefelnickel geschmolzen.

Auch ein Nickeldraht überzieht sich mit einer mehr krystallinischen als krystallisirten Kruste von Schwefelnickel.

Die Krystallisationstemperatur des Nickelsulfides liegt offenbar unter diesen Verhältnissen sehr viel näher an dem Schmelzpunkt desselben, als beim Eisen, was eine reichliche und wohlausgebildete Krystallisation verhindert.

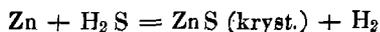
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zink. Darstellung von Wurtzit.

Eine trefflich gelungene Zusammenstellung der künstlichen Darstellungen dieses Minerals findet sich in Fouqué und Lévy's Synthese des minéraux et des roches¹⁾, es genügt auf dieselbe hinzuweisen.

Ausdrücklich hier zu erwähnen ist die erste Darstellung des Wurtzits durch H. St. Claire Deville und Troost²⁾, durch Sublimation des amorphen Schwefelzinks im Wasserstoffstrom (im Porcellanrohre bei lebhafter Hellrothgluth), welche die beiden Forscher als durch die Gleichungen:



und



bedingt ansehen.

Bei seinen Versuchen, krystallisirte Schwefelmetalle durch Erhitzen der Chloride im Schwefelwasserstoffstrom zu erhalten, erhielt Durocher³⁾ aus Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff Blende, offenbar weil die bei diesem Versuche angewandte Temperatur sehr gering war.

E. Weinschenk⁴⁾ konnte weder beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel und Salmiak, noch nach seiner Methode durch Zersetzung von Rhodanaten in saurer Lösung krystallisirtes Zinksulfid erhalten.

Der Wurtzit ist leicht zu erhalten bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinkdämpfe.

Dies kann entweder im hessischen Tiegel ausgeführt werden, wobei man grosse Massen einer schneeweissen, baumförmig verzweigten

¹⁾ Paris 1882.

²⁾ Compt. rend. 52, 920, siehe übrigens auch Ann. Chem. Pharm. 120, 186.

³⁾ loc. cit. p. 8.

⁴⁾ loc. cit. p. 6.

Substanz erhält, die sich als ein Krystallconglomerat von Wurtzit erweisen, oder besser mit Anwendung des Schlösing'schen Injectorofens, bei Weissgluth.

Nach dem Zerschlagen des im Schwefelwasserstoffstrome erkalteten Porcellanrohres findet man dann unmittelbar hinter der Glühstelle sehr schöne Krystalle vor, die sich unter dem Mikroskop als vollkommen regelmässig ausgebildete sechseckige Säulen erweisen, etwas durchsichtig und von gelblicher Farbe.

Die Krystalle sind reines Zinksulfid:

0.7155 g Substanz ergaben 0.6185 g Zinkoxyd = 67.6 pCt. Zink.

1.0855 g Substanz ergaben 0.9075 g Zinkoxyd = 67.0 pCt. Zink.

1.2115 g Substanz ergaben 1.0176 g Zinkoxyd = 67.3 pCt. Zink.

Berechnet für ZnS		Gefunden		
Zn	67.0	67.6	67.3	67.0 pCt.
S	32.9	—	—	— »

Hr. Professor P. Groth theilt mit, dass in der That die bereits von Deville dargestellte hexagonale Form des Zinksulfides (Wurtzit) und zwar mit deutlicher Hemimorphie vorliegt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmium. Darstellung von Greenockit.

Der Greenockit wurde zuerst in Wöhler's Laboratorium dargestellt von E. Schüler¹⁾ durch Schmelzen von kohlensaurem Kali, Schwefel und Schwefelcadmium, ferner von demselben durch Erhitzen von Chlorcadmium im Schwefelwasserstoffstrome, wie er selbst angiebt, »auf dem Wege, auf dem es Durocher gelungen war, mehrere Schwefelverbindungen krystallisirt zu erhalten«²⁾. St. Claire Deville und Troost erhielten ihn — ausser durch Schmelzen eines Gemenges von Cadmiumoxyd, Schwefelbaryum und Chlorcalcium — durch Erhitzen von Cadmiumsulfid im Wasserstoffstrome zur Weissgluth. Sidot³⁾ stellte ihn durch Erhitzen von Cadmiumoxyd im Schwefeldampfe dar und endlich Hautefeuille⁴⁾ in neuerer Zeit durch Sublimation des amorphen Sulfides an sich.

Auf nassem Wege durch Erhitzen einer Schwefligsäurelösung mit

1) Ann. Chem. Pharm. 87, 34.

2) Fouqué und Lévy, Synthèse etc. p. 303, nennen Durocher, Compt. rend. XXXII, 823, als den ersten Darsteller des Greenockits. In der hier citirten Abhandlung, auf die sich auch Schüler bezieht, findet sich jedoch die Darstellung des Greenockits nicht ausdrücklich erwähnt.

3) Compt. rend. LXII, 999.

4) Compt. rend. XCIII, 826.

metallischem Cadmium im zugeschmolzenen Rohr stellte ihn endlich Geitner ¹⁾ dar.

Der jüngste Versuch, krystallisirtes Schwefelcadmium zu erhalten, findet sich in E. Weinschenk's Abhandlung; er konnte ihn jedoch weder durch Anwendung der Salmiakmethode, noch durch seine Rhodanammoniummethode erhalten.

Sehr leicht und in verhältnissmässig grossen Krystallen erhält man den Greenockit durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumdämpfe. Von allen Synthesen, die ich bisher nach dieser Methode ausgeführt habe, ist diese die weitaus am besten gelungene.

Der Versuch kann wegen des niedrigen Siedepunktes des Cadmiums im Verbrennungsrohre ausgeführt werden. Zunächst schmilzt das in einem Porcellanschiffchen befindliche Metall, ohne mit dem darüber geleiteten Schwefelwasserstoffe zu reagiren. Steigert man aber die Temperatur bis nahe an den Siedepunkt des Cadmiums, so sieht man alsbald das Schiffchen sowie den unmittelbar hinter demselben befindlichen Theil des Rohres sich mit prachtvollen, langen, gelben, spiessförmigen Krystallen bedecken.

Die Anwendung von verdünntem Schwefelwasserstoff ergibt bei Cadmium auffallenderweise weniger gute Resultate.

Hr. Professor P. Groth theilt mir über zwei nach diesen Methoden ausgeführte Präparate Folgendes mit.

»Das unscheinbarere (durch verdünnten Schwefelwasserstoff erzeugte) Präparat besteht aus hexagonalen Krystallen von mässiger Ausbildung, welche aber Greenockit sind, das schönere (durch unverdünnten Schwefelwasserstoff erzeugte) Präparat zeigt viel bessere Krystalle, an denen die Identität mit Greenockit unzweifelhaft nachgewiesen werden kann, ausserdem aber einen ganz gleich gefärbten Körper in grosser Menge, dessen Krystalle schöne monosymmetrische Zwillinge sind. Ich glaubte zuerst an eine Beimengung von monoklinem Schwefel, aber die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff widerlegte diese Ansicht. Es scheint sich hier also, und zwar an der einen Seite des ganz bedeckten Schiffchens vorwiegend, eine neue Modification des Cadmiumsulfides gebildet zu haben.«

Die Ursache der Bildung der monoklinen Modification des Cadmiumsulfides ist wahrscheinlich in einer Verschiedenheit der Temperatur des bei dieser Operation schief gelegenen Schiffchens in seinem oberen und unteren Rande zu suchen.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen hat sich vor allen Dingen mit der Ausforschung der näheren Umstände zu befassen, unter welchen diese in der ganzen Zinkblendereihe durchaus neue Krystallform beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 350.

Cadmiumsulfid entsteht, und man wird hierauf besonders darnach trachten müssen, ein dem monoklinen Cadmiumsulfid isomorphes Zinksulfid darzustellen, wodurch dann die Zinkblendereihe nicht mehr der bisherigen Annahme gemäss als eine dimorphe, sondern vielmehr als eine trimorphe Gruppe erscheinen würde.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium. — Mai 1891.

246. Robert Otto: Ueber ungesättigte Sulfone.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Sulfone, die der Reihe der ungesättigten Verbindungen angehören, sind, meines Wissens nach, nicht bekannt, und doch bietet das Studium solcher Verbindungen Gesichtspunkte dar, die dasselbe von vornherein als lohnend erscheinen lassen. Ich habe deshalb Hrn. Schaffair veranlasst, demselben näher zu treten. Derselbe hat zu dem Zwecke zunächst durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium bezw. Toluolsulfinsäuresalz auf Chlorallyl das Phenylallylsulfon und das Tolyallylsulfon dargestellt und will sich durch diese vorläufige Mittheilung die eingehende Untersuchung derselben, wie ähnlicher Verbindungen, vorbehalten haben.

Ich erwähne noch, dass die Phenylverbindung ein dickes Oel dargestellt, die entsprechende Paratolylverbindung hingegen ausnehmend schön, namentlich aus Methylalkohol, in prismatischen oder tafelförmigen Formen krystallisirt, die dem monosymmetrischen Krystallsysteme angehören und bei 52—53° schmelzen. Beide Verbindungen nehmen mit überraschender Leichtigkeit Brom auf und gehen dabei in Verbindungen über, die höchst wahrscheinlich als Dibromsubstitute des in der Methylgruppe phenylsulfonirten bezw. *p*-tolylsulfonirten Propan angesehen werden können, der Formel:



entsprechend.

¹⁾ R = C₆H₅ oder C₇H₇ bedeutend.