

0.1530 g Sbst.: 0.0566 g Cr_2O_3 . — 0.1924 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.1699 g Sbst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$\text{CrO}_5\text{H}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cr 24.57, C 28.30, H 2.83.

Gef. » 25.33, » 28.32, 28.95, » 2.85, 2.88.

Die Zersetzung mit verdünnter Kalilauge lieferte 11.59 pCt. und 11.71 pCt. gasförmigen Sauerstoff, was 3 Aequivalenten (ber. 11.32 pCt.) entspricht. Der Rückstand enthielt reines Chromat mit den gegen Jodwasserstoff bestimmten Oxydationswerthen von 11.32 und 11.37 pCt., während die Theorie 11.32 pCt. erfordert.

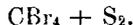
Damit ist die von Wiede aufgestellte Analysenformel bestätigt; über die Constitution des Salzes lassen sich auf Grund seiner Umsetzungen mit Eisessig und mit concentrirtem Ammoniak nähere Aufschlüsse gewinnen, wie später gezeigt werden soll.

540. A. von Bartal: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff.

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Wird Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefel erhitzt, so bilden sich bekanntlich Thiophosgen und Chlorschwefel¹⁾, bezw. Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel²⁾. Es war nun nicht uninteressant, zu erfahren, wie sich der Tetrabromkohlenstoff gegenüber Schwefel benimmt, umso mehr, da in dieser Hinsicht Angaben bis jetzt noch fehlen.

Zu dem Zwecke wurde der trockne Tetrabromkohlenstoff mit Schwefelblumen innig zusammengerieben, und zwar ergab sich als für die Reaction günstigstes Mengenverhältniss 1 Mol. Tetrabromid auf 2 Mol. Schwefel, also:



Die Mischung wurde in einem Fractionirkolben auf dem Oelbade erhitzt und die übergehenden Antheile in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Zuerst wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet, um eine etwaige Zersetzung der überdestillirenden heissen Dämpfe durch den Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern. Später sah ich, dass dies ohne besonderen Einfluss auf die erhältlichen Reactionsproducte ist, und führte die Destillation sodann ohne Kohlensäurestrom aus.

Bei 100–110° Badtemperatur schmilzt das Gemisch, und bei 150–160° beginnt die Reaction. Die Flüssigkeit färbt sich braun und geräth unter Blasenwerfen in wallendes Sieden. Bei 180–195° destillirt eine zuerst gelb-

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1871, 418. Journ. für prakt. Chem. 1871, 259.

²⁾ Diese Berichte 20, 2393 [1887].

liche, später dunkler röthlich werdende Flüssigkeit über. Das aufgesteckte Thermometer zeigt hierbei zuerst 140° , dann $160-170^{\circ}$, und von hier sinkt die Säule wieder, sobald die Flüssigkeit ziemlich übergegangen ist. (Die Temperatur des Bades wird inzwischen immer gleich auf $180-190^{\circ}$ gehalten.) Ist aus dem Siedegefäss fast alles Flüchtige übergegangen, so unterbricht man die Destillation. Im Kolben bleibt ein dunkelblauer Rückstand zurück.

Man giesst Aether zu, schüttelt und löst dadurch die noch zurückgebliebene kleine Flüssigkeitsmenge aus, giesst ab, wäscht nach, giesst sodann Alkohol auf und bringt durch Erhitzen und Schütteln den blauen Rückstand möglichst vollständig heraus. Er wird nun mit Alkohol einige Zeit gekocht, dadurch von kleinen Mengen Tetrabromkohlenstoff befreit (dieser kann aus dem Filtrate mit Wasser ausgefällt werden), dann filtrirt und gründlich mit Alkohol nachgewaschen. Hierauf erhitzt man noch einige Zeit mit Schwefelkohlenstoff, um den noch etwa vorhandenen Schwefel zu entfernen, filtrirt, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach, dann noch tüchtig mit Alkohol, und trocknet schliesslich bei 100° . Man erhält so ein dunkelblaues, indigoähnliches, mit röthlich metallglänzenden Partikelchen vermischtes Pulver, welches noch eine nicht unbeträchtliche Menge freien Kohlenstoff enthält.

Dieses blaue Pulver ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen geschmolzenes Phenol, in welchem es sich leicht mit blauer Farbe löst. Ausserdem ist es aber sehr leicht löslich in heisser, concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe, und ziemlich leicht in concentrirter Salpeter- und Salz-Säure mit violetter, später in roth übergehender Farbe. Auch Anilin löst in der Hitze minimale Mengen des Productes, scheint aber auch chemisch einzuwirken. Schwefelsäure und Phenol wirken nicht ein, und ich benutzte diese letztere Methode, um die Verbindung von den beigemengten Kohletheilchen zu befreien. Die Substanz wurde in heissem Phenol gelöst, heiss filtrirt und mit viel Alkohol oder Aether wieder ausgefällt; dann wurde filtrirt, sehr gut ausgewaschen und nun bei 150° längere Zeit getrocknet. Aus Schwefelsäure kann der Körper durch Wasser ausgefällt werden.

Die, nunmehr reine Verbindung wurde der Analyse unterworfen und diese ergab folgende Werthe:

I. Br 57.12, S 22.80, C 19.04, H 0.14.

II. » 57.06, » 23.10.

Die entsprechende Formel: $C_9Br_4S_4$ verlangt:

Br 57.10, S 23.70, C 19.20.

Diese Resultate ergaben, dass ich dieselbe Verbindung in der Hand hatte, welche seiner Zeit von C. Hell und Fr. Urech durch Einwirkenlassen von Brom auf Schwefelkohlenstoff, erhalten wurde¹⁾. Auch Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse, sowie andere Eigen-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1146 [1883].

schaften des von mir dargestellten blauen Körpers entsprechen vollständig denen von Hell und Urech gefundenen. Dazu ist meinerseits nur noch zu bemerken, dass, während sie ein wasserhaltiges Product erhielten (ihre Analysen-Resultate ergeben 2—3 Mol. Wassergehalt), es mir durch längeres Trocknen bei 150° gelang, die Verbindung fast wasserfrei zu bekommen. Auch fand ich — gegenüber den Angaben oben genannter Autoren —, dass die Verbindung fast gar nicht flüchtig ist; in einem indifferenten Gasstrom verflüchtigt sie sich selbst bei Glühhitze nur unbedeutend und ist nicht sublimirbar. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter plötzlichem Erglücken und hinterlässt fast garkeinen Rückstand.

Die Constitution zu ermitteln, ist — wie seiner Zeit den Entdeckern Hell und Urech — auch mir bis jetzt nicht gelungen. Ich halte aber es sehr für wahrscheinlich, dass hier eine in die aromatische Reihe gehörige Verbindung vorliegt, in welchem Falle der Schwefel wohl die chromophore Gruppe S.S. bildet, die Verbindung also ein chromogene ist. Jede nähere Angabe wäre nur Vermuthung, ohne hinlänglich beweisbar zu sein. Die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers gestaltet es besonders schwierig, diese wichtige Frage vor der Hand näher erörtern zu können. Die Ausbeute ist auch klein; an gereinigtem Körper beträgt sie etwa 10 pCt. auf den angewendeten Tetrabromkohlenstoff berechnet, also etwa 1½—2 g aus 100 g Tetrabromid.

Nun wurde das bei der Reaction übergegangene Destillat untersucht. Zu dem Zwecke erhitzte ich es auf dem siedenden Wasserbade, wobei mehr als die Hälfte überdestillirte. Das aufgesteckte Thermometer stieg hierbei von 47° bis etwa 64—70°. Die übergegangene, dunkelrothe Flüssigkeit war etwas durchsichtig und besass einen ausgesprochenen Bromgeruch. Die vorgenommenen Analysen ergaben folgende Werthe:

- I. Br 84.20, S 13.25, C 2.21.
- II. » 78.64, » 16.42, » 3.00.
- III. » 82.40, » 14.48, » 3.00.

Diese entsprechen etwa einer Zusammensetzung von:



Dass die Flüssigkeit keine einheitliche Verbindung war, ergab sich, ausser dem für die mögliche Verbindung CS_2Br_4 viel zu niedrigen Siedepunkt¹⁾, auch aus dem Umstande, dass nach Zusatz von Quecksilber und tüchtigem Durchschütteln ein Theil des Broms gebunden und die Farbe merklich heller wurde. Das so behandelte Product ergab folgende Analysenresultate:

Br 66.00, S 28.45, C 5.02:

und dies entspricht ungefähr der Zusammensetzung $\text{CS}_2 + \text{Br}_2$. Die Flüssigkeit war also freies Brom, gemengt mit Schwefelkohlenstoff. Ausserdem enthielt sie noch anscheinend kleine Mengen Bromschwefel.

Der im Siedegefäss zurückgebliebene Rest wurde von den noch anhaftenden kleinen Mengen freien Broms und Schwefelkohlenstoffs durch Einblasen von trockner Luft befreit. So stellte er eine rothbraune, durchsichtige Flüssigkeit von etwas öligem Beschaffenheit vor, hatte einen ausgesprochenen Bromschwefelgeruch und siedete hauptsächlich zwischen $160\text{--}185^\circ$, unter Ausscheidung von noch kleineren Mengen der schon vorerwähnten, blauen Verbindung. Das Oel war in Aether mit rother Farbe leicht löslich, und aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von nicht zuviel Alkohol und unter Köhlen eine krystallinische Masse aus, welche abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt wurde. Ihre Menge war sehr klein, der Schmp. lag bei $123\text{--}124^\circ$. Die Analysen ergaben:

I. 79.35 Br, 16.12 S, 3.94 C. — II. 79.92 Br, 16.53 S, 4.10 C.

Die entsprechende Formel $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$ verlangt: 80.00 Br, 16.00 S, 4.00 C.

Diese Verbindung, genannt Carbothiohexabromid, wurde ebenfalls seiner Zeit von Heil und Urech erhalten¹⁾. Auch die Eigenschaften entsprechen vollkommen den von Heil und Urech angegebenen, nur den Schmelzpunkt fand ich bei der gereinigten Verbindung um $1\text{--}2^\circ$ niedriger.

Aus dem Alkoholfiltrate fiel, auf Zusatz von Wasser, fast reiner Tetrabromkohlenstoff aus in nicht unbedeutender Menge. Wurde die ölige, bei $160\text{--}185^\circ$ siedende Flüssigkeit abdestillirt, so bekam ich aus dem Destillat dieselben Producte, also Carbothiohexabromid und Tetrabromkohlenstoff, nur in noch kleineren Mengen.

Es ergibt sich demnach, dass durch die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff als nachweisbare Endproducte die blaue Verbindung $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$, der weisse, krystallinische Körper $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$, Tetrabromkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Brom entstehen; nicht direct nachweisbar, aber aus allen Anzeichen sicher zu schliessen ist die Bildung von grösseren Mengen von Bromschwefel. Im ganzen verläuft also die Reaction ebenso, wie wenn man Brom mit Schwefelkohlenstoff reagiren lässt, nur ist hier die Einwirkung beim Erhitzen eine sofortige.

Eine in jeder Hinsicht unanfechtbare Reactionsgleichung aufzustellen, ist in Anbetracht dessen, dass die einzelnen Phasen der Reaction nicht festzustellen sind, fast unmöglich. Als ganz sicher kann angenommen werden, dass sich vorerst Schwefelkohlenstoff und Brom bilden, welche theilweise ohne weiteres übergehen, z. Th. aber sich

¹⁾ Diese Berichte 15, 273 297 [1882].

wahrscheinlich zu CS_2Br_4 vereinigen. Dieses reagirt dann wohl in folgender Weise weiter: $18 \text{CS}_2\text{Br}_4 = \text{C}_9\text{S}_4\text{Br}_4 + 2\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6 + 5\text{CBr}_4 + 26\text{SBr} + 5\text{Br}_2$. Theilweise wird das Tetrabromid vollständig zersetzt in Brom bezw. Bromschwefel und Kohlenstoff, welcher Letzterer in dem blauen Rückstand enthalten ist. Das Carbothiohexabromid und Tetrabromkohlenstoff lösen sich in dem Bromschwefel bezw. Brom auf und gehen so bei verhältnissmässig niedriger Temperatur über. Wird dieses Brom abdestillirt bezw. ausgetrieben, so siedet die Flüssigkeit — wie bemerkt — bedeutend höher, etwa bei der Siedetemperatur des Bromschwefels. Diese Flüssigkeit löst sich in Aether, woraus das Carbothiohexabromid durch Alkohol, der Tetrabromkohlenstoff aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt werden kann.

Ich gedenke, diese Reaction demnächst mit Selen und auch event. mit Tellur vorzunehmen, und behalte mir deshalb diese Versuche vor.

Königl. ung. chem. Central-Versuchsstation. Budapest.

541. Carl Schwalbe: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids.

Hrn. John Cannell Cain zur Entgegnung.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In einer in Heft 11 dieser Berichte¹⁾ erschienenen Veröffentlichung beschäftigt sich Hr. John Cannell Cain mit einer kleinen Mittheilung, die ich über die Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids in Heft 9²⁾ gemacht habe. Ich hatte darauf hingewiesen, dass bei den Formeln für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze ein, meinen Versuchen nach, wesentliches Moment nicht berücksichtigt worden ist. Wie meine Tabelle³⁾ zeigt, ist ein Gehalt der Diazolösung an freier, salpetriger Säure von ganz ausserordentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit. Geringe Mengen wie 0.019 und 0.038 pCt. vermögen katalytisch zu wirken und eine bedeutende Beschleunigung des Zersetzungs Vorganges hervorzurufen. Mit diesem wesentlichen Inhalt meiner Arbeit beschäftigt sich Hr. Cain jedoch kaum in seiner Entgegnung. Er schreibt: »einen besonderen Einfluss der freien, salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten⁴⁾, und ferner: »Da ich indessen die Versuche des Hrn.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2511 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 2196 [1905].

³⁾ a. a. O. Seite 2199.

⁴⁾ a. a. O. Seite 2512.