

so wie diejenige des Kupfers, liess auch die des Silbers, Nickels, Kobalts, Zinks, Antimons nichts zu wünschen übrig.

Erst später ist mir bekannt geworden, dass Heinrich Paweck<sup>1)</sup> sich bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinks ebenfalls einer Elektrode aus Drahtgewebe bedient hat und zwar einer solchen aus Messingdrahtnetz, welche entweder unmittelbar verwendet oder nach Bedarf vorher amalgamirt wurde.

Freiberg, Sachsen, Chemisches Laboratorium der Königl. Bergakademie, den 25. Juli 1899.

### 338. H. Klinger: Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.

[Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Eingange einer Abhandlung über cyclische Disulfide und Disulfone, die vor Kurzem in diesen Berichten erschienen ist (S. 1375), bemerken Autenrieth und Wolff: Baumann mit seinen Schülern, besonders mit E. Fromm, haben gefunden, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff erhältlichen Trithioaldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe cyclische Verbindungen darstellen, welche je drei Kohlenstoff- und drei Schwefel-Atome im Ringsystem enthalten. Dem gegenüber lege ich Werth darauf, hervorzuheben, dass nach Baumann selbst diese Körper »keine andere als die ihnen von Klinger zugeschriebene Constitution besitzen«<sup>2)</sup>. Wirklich neue Beweise für den chemischen Bau dieser Körper sind auch von Baumann und seinen Schülern meiner Ansicht nach nicht erbracht worden; denn wer etwa von dem Bau der Trisulfone auf den der Trithioaldehyde schliesst, bewegt sich im Zirkel.

Was die Erklärung der Isomeriefälle bei den Thioaldehyden angeht, so bevorzuge ich auch heute noch die von mir 1878 gegebene, die sie auf die Energieverhältnisse im Molekül zurückführt<sup>3)</sup>. Ich würde für diese Art von Isomerie, die bei gleichem Molekulargewicht und gleichem chemischen Bau durch verschiedenen Energieinhalt hervorgerufen wird, die Bezeichnung dynamische Isomerie vorschlagen, wenn diese Bezeichnung durch eine weniger passende Anwendung nicht schon verbraucht wäre<sup>4)</sup>. Ich schlage deshalb für diese Art

<sup>1)</sup> Heinrich Paweck, Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 46, 570.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24 (1891), 1424.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11 (1878), 1027.

<sup>4)</sup> Vergl. v. Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 8. Aufl., I, 491.

von Isomerie den neuen Namen Alloergatie vor, von *ergasia* bezw. *ergatia*, Arbeit, Werk, That. Das klassische Beispiel für allergatische Isomerie ist die von Malein- und Fumar-Säure, worauf auch schon Tanatar, dem meine früheren Betrachtungen offenbar unbekannt geblieben sind, aufmerksam gemacht hat<sup>1)</sup>. Hier treffen wir die drei Kennzeichen der Allergatie: gleiche Molekulargrösse, gleichen chemischen Bau, ungleichen Energieinhalt. Da wir über die räumliche Anordnung der Atome in diesen Molekülen Nichts mit Sicherheit, vielleicht sogar mit Sicherheit Nichts wissen, so dürfte es nicht ganz zu rechtfertigen sein, derartige Isomerien ausschliesslich mit »cis« und »trans« abzuthun, ohne die geringste Rücksicht auf die Energieverhältnisse zu nehmen.

Eine Beobachtung über das Verhalten des sogen. flüssigen Thiacetaldehyds beim Erhitzen möchte ich noch mittheilen, da sich auch aus ihr ergibt, wie richtig die Bemerkung Baumann's ist, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff in neutralen Lösungen entstehenden Körper ungleich verwickelter zusammengesetzt sind, als die Trithioaldehyde. Der flüssige Thialdehyd, der sich beim andauernden Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Aldehydlösungen abscheidet, ist nach seiner Zusammensetzung  $8\text{CH}_3\cdot\text{CHS}\cdot\text{H}_2\text{S}$  und seinem Verhalten gegen Alkali eine merkaptanartige Verbindung. Durch concentrirte Schwefelsäure und andere Mittel wird er in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Trithiacetaldehyd verwandelt. Während aber diese unzersetzt destillirbar sind, zersetzt sich der flüssige Sulfaldehyd bei der Destillation in tiefergehender Weise. Zuerst entwickelt sich Schwefelwasserstoff, ungefähr 5—8 pCt. vom Gewicht des Thialdehyds; mit ihm entweichen leichtflüchtige Sulfide und Sulphydrate. Bei der Destillation geht ein Gewirr von Verbindungen über, das zwischen 50 und  $170^\circ$  siedet; der Rückstand besteht aus einer kohligen Masse. Beim Fractioniren finden neue Zersetzungen statt; schliesslich erhält man als Hauptbestandtheil das bei  $150$ — $152^\circ$  siedende Aethyldisulfid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ .

Es wurde durch Dampfdichtebestimmungen (gef. 116, 118, 119; ber. für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$  122.12), durch Schwefelbestimmung (gef. 53.3; ber. 52.5) und durch Oxydation zu Aethylsulfosäure gekennzeichnet. Die Analyse des äthylsulfosauren Baryums ergab 65.4, 65.3, 65.4 pCt.  $\text{SO}_4\text{Ba}$ ; ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Ba}$ : 65.43 pCt.

Die Bildung von Trithioaldehyd, die wohl zu erwarten gewesen wäre, habe ich nicht beobachten können.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273 (1893), 54.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11 (1878), 1026; 24 (1891), 1463.