

335. Ignaz Bloch und Fritz Höhn: Über Wasserstoffpersulfid. I. Geschichte und rohes Wasserstoffpersulfid¹⁾.

(Zum Teil mitbearbeitet von Herbert Santmann.)

(Eingeg. am 27. Mai 1908; vorgetr. i. d. Sitz. v. 11. Mai von Hrn. I. Bloch.)

Als »Wasserstoffpersulfid« bezeichnet man das ölige Produkt, das aus Lösungen der Polysulfide von Alkali- oder Erdalkalimetallen und aus Polysulfiden organischer Basen, z. B. Strychninpolysulphhydrat, mit überschüssiger Säure entsteht. Es zerfällt leicht in Schwefel und Schwefelwasserstoff und ist daher je nach dem Verfahren bei seiner Herstellung von verschieden großem Schwefelgehalt. Ein einheitliches Polysulfid des Wasserstoffs war bis jetzt nicht erhalten worden.

Das Wasserstoffpersulfid²⁾ ist 40 Jahre älter als das Wasserstoffperoxyd. Scheele³⁾ entdeckte es im Jahre 1777 im Laufe seiner Arbeiten über die Phlogistierung des Schwefels. Er schreibt: »Gießt man zu einer Schwefelauflösung in Alkali viel Säure auf einmal, so entstehet weniger stinkende Luft (H_2S), und man wird ein dünnes Öl in dieser Mischung gewahr; doch dieses Öl hält sich nicht beständig flüssig, sondern wird in freyer Luft bald dick und hart. Es scheint, daß die viele Säure das Alkali zu geschwinde raubet, und da alsdann keine oder nur eine geringe Dekomposition des Schwefels möglich ist, so erhält die Hitze hier zu wenig Phlogiston, um den schweren Schwefel in einen luftähnlichen Dunst auszudehnen, es ist nur bloß der Anfang dazu gemacht, es entstehet ein Öl.« Die kurze Notiz zeigt, daß Scheele sich schon über die Hauptbedingung bei der Bildung des Wasserstoffpersulfids, den Säureüberschuß, im klaren war. Nach Scheele befaßten sich Berthollet⁴⁾ und Berzelius mit dem Körper. Letzterer gibt in seinem Lehrbuch⁵⁾ schon eine recht gute

¹⁾ Vergleiche die demnächst erscheinende Dissertation von F. Höhn, München.

²⁾ Wir wollen gleich hier bemerken, daß die Literatur über diesen Körper in fast allen Hand- und Lehrbüchern unvollständig oder falsch angeführt ist. Auch in dem neu erschienenen Handbuch von Gmelin-Kraut, in welchem die Schwefelverbindungen sonst, soweit wir das beurteilen können, in sehr guter Weise zusammengefaßt sind, fehlen einige nicht unwichtige Daten. Bei Berücksichtigung der gesamten Literatur tritt eine wesentliche Verschiebung in der Auffassung des Wasserstoffpersulfids ein.

³⁾ Von der Luft und dem Feuer, S. 153, Ausgabe von Hermbstädt, Berlin 1793, S. 242.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [1] 25, 248 [1798].

⁵⁾ Lehrbuch der Chemie, übersetzt von F. Wöhler, Dresden 1825, I. Bd., 1. Abt., S. 643 und dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage, Dresden und Leipzig 1833, II. Bd., S. 218.

Vorschrift für die Darstellung (Eintröpfelnlassen einer konzentrierten Lösung von Schwefelkalium, erhalten durch Schmelzen von Pottasche mit Schwefel, in verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen). Als Zusammensetzung für den »tropfbar flüssigen Schwefelwasserstoff« oder das »Wasserstoffsübersulfur«¹⁾ hielt er H_2S_3 oder eine Formel mit höherem Schwefelgehalt für möglich. Eine erschöpfende Arbeit lieferte Thénard²⁾. Er erhielt den »Wasserstoffschwefel« oder die »Hydrothionige Säure« bald leichtflüssig wie ein ätherisches, bald schwerflüssig wie ein fettes Öl, was er ganz richtig mit dem mehr oder minder hohen Schwefelgehalt in Verbindung brachte. Zur Bestimmung der Zusammensetzung zersetzte er eine abgewogene Menge durch Erhitzen nach $H_2S_x = H_2S + S_{x-1}$ und maß das Volumen des entstandenen Schwefelwasserstoffs. Obwohl er bei allen Analysen mehr als 4 Atome Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff erhielt — seine Resultate ergaben Formeln H_2S_7 bis H_2S_9 — schloß er doch, daß das Verhalten des Wasserstoffpersulfids dem des inzwischen (1818) entdeckten Wasserstoffperoxyds analog sei — besonders bezüglich seiner Zersetzung durch Körper, die sich selbst dabei nicht verändern —, und daß beide eine neue Klasse von Körpern eröffnen. Gegen diese Schlußfolgerungen wandte sich Liebig³⁾ in einer scharfen Kritik der Arbeit Thénards. Seine Versuche ergaben jedoch anscheinend nur ein unreines, von Wasser schwer zu befreiendes Wasserstoffpersulfid, da er aus der Zersetzung seines Präparats mit wasserfreiem Chlorcalcium (Bildung von krystallisiertem Chlorcalcium) auf einen Wassergehalt der Verbindung schloß. Diese Ansicht widerrief er jedoch später gelegentlich eines Referats über eine Arbeit von Kamp⁴⁾, der die Zersetzung von Wasserstoffpersulfid in einem zugeschmolzenen Rohr zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff benutzt hatte, wobei kein Wasser festzustellen war. Dann befaßten sich Bunsen⁵⁾, Schönbein⁶⁾ und Berthelot⁷⁾ mit dem Wasserstoffpersulfid, worauf wir bei späterer Gelegenheit zurückkommen werden. Drechsel⁸⁾ erteilte ihm die Formel H_2S_3 eines »Perthioschwefelsäurehydrats«. Da

1) Von den etwa 20 dem Wasserstoffpersulfid erteilten Namen führen wir hier nur einige wenige charakteristische an.

2) Ann. chim. phys. [2] 48, 79; Übersetzung in Ann. d. Chem. 2, 11 [1832].

3) Ann. d. Chem. 2, 27 [1832].

4) Ann. d. Chem. 18, 170 [1836]; dieses Zitat ist in allen Büchern unrichtig angegeben.

5) Poggend. Ann. 46, 103.

6) Journ. für prakt. Chem. [1] 66, 270; 92, 145 [1855 und 1864].

7) Ann. chim. phys. [3] 49, 450 [1857].

8) Journ. für prakt. Chem. [2] 4, 20 [1871].

sein Wasserstoffpersulfid in Benzol und Chloroform unlöslich war, so kann er, wie später gezeigt werden wird, nur ein sehr stark schwefelhaltiges Produkt in Händen gehabt haben. Dann sprach Geuther¹⁾ in einer Arbeit über die Konstitution der Polysulfide und Polyoxyde die Vermutung aus, daß die Zusammensetzung nicht H_2S_5 sei, sondern daß Produkte von einem dieser Formel entsprechenden Schwefelgehalt Gemische eines niedrigeren Wasserstoffpolysulfids mit Schwefel seien. Eine teilweise experimentelle Bestätigung der Vermutung, daß ein niedrigeres Wasserstoffpolysulfid existiere, erbrachte Sabatier in einer sehr schönen Arbeit. Sabatier²⁾ gelang es, beim Versuch, das Wasserstoffpersulfid im Vakuum zu destillieren, eine analysierbare Menge (im Maximum $4\frac{1}{2}$ g) eines leichtflüssigen, äußerst zersetzlichen Destillats zu erhalten, dessen Zusammensetzung zwischen den Formeln H_2S_2 und H_2S_3 (41.5% Schwefelwasserstoff resp. 58.5% Schwefel) lag, also zur Formel H_4S_5 führte. Doch nahm Sabatier an, daß für reines Wasserstoffpersulfid die Zusammensetzung H_2S_2 am wahrscheinlichsten sei, und daß der Mehrgehalt an Schwefel von einer partiellen Zersetzung während der Destillation und von mitgerissenem Schwefeldampf herrühre. Er wies nach, daß ein Gehalt des Wasserstoffpersulfids an seinen Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff und Schwefel seine Beständigkeit erhöhe, und teilte die Körper in Bezug auf ihre Wirksamkeit gegen Wasserstoffpersulfid in 4 Klassen.

Merkwürdigerweise fand die gediegene und umfassende Arbeit Sabatiers verhältnismäßig wenig Beachtung, während die Resultate einer späteren Arbeit von Rebs³⁾ fast allgemein Eingang in die Lehr- und Handbücher gefunden haben. Dieser verwendete zur Herstellung des Wasserstoffpersulfids Polysulfidlösungen des Natriums, Kaliums und Bariums, die durch Lösen der auf Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid berechneten Schwefelmenge in alkoholischer Kaliumsulfidlösung nach dem Vortritt von Berthelot hergestellt waren. Er erhielt mit seiner neuen, sehr bequemen Analysenmethode Zahlen, aus denen er in allen Fällen auf die Bildung eines H_2S_5 schloß, auch bei der Herstellung aus Di-, Tri- und Tetrasulfiden. Aber abgesehen davon, daß Rebs kein Kriterium für die Einheitlichkeit und chemische Individualität seiner Präparate hatte, ergeben schon seine eigenen Berechnungen der Analysenzahlen eine Differenz von einem ganzen Atom Schwefel, nämlich Formeln zwischen $H_2S_{4.7}$ und $H_2S_{5.7}$, und nach unseren Berechnungen sind die Differenzen noch weit größer. Nichts-

1) Ann. d. Chem. **224**, 201 [1884].

2) Compt. rend. **100**, 1346, 1585; Bull. Soc. Chim. [2] **44**, 169 [1885].

3) Ann. d. Chem. **246**, 356 [1888].

destoweniger ist Rebs' Behauptung, daß sich aus den verschiedenen Polysulfiden ein und dasselbe Wasserstoffpersulfid, nämlich H_2S_8 bilde, in fast alle Lehrbücher übergegangen. Vor kurzem erschien dann wieder eine Arbeit über Wasserstoffpersulfide von Bruni und Borgo¹⁾. Beide erhielten aus mittels wäßrigem Kaliumsulfid und Schwefel hergestellten Polysulfiden Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung $H_2S_{5.5}$, $H_2S_{5.8}$, $H_2S_{6.01}$, $H_2S_{6.6}$, $H_2S_{6.8}$, $H_2S_{9.4}$, $H_2S_{9.6}$, $H_2S_{9.7}$, aus alkoholischer Polysulfidlösung Verbindungen $H_2S_{12.8}$ und $H_2S_{16.4}$. Auch nach ihnen ist, wie nach Rebs, die Menge des dem Alkalisulfid zugefügten Schwefels oder die Zusammensetzung des Alkalipolysulfids, von welchem man ausgeht, ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids. Ihre Versuche, es zu krystallisieren oder im Vakuum zum Destillieren zu bringen, waren erfolglos. Kryoskopische Bestimmungen in Bromoform ergaben, daß in diesen Lösungen Moleküle von H_2S_5 , H_2S_6 und H_2S_7 (auch H_2S_9 ?) existieren können. Spaltungen in niedrigere Polysulfide als H_2S_5 sind jedenfalls auszuschließen. W. Strecker bestätigte dann in einer vor wenigen Tagen erschienenen Veröffentlichung²⁾ die Resultate von Bruni und Borgo bezüglich der Reinigung des rohen Wasserstoffpersulfids. Bei den Versuchen, das Präparat unter vermindertem Druck zu destillieren, trat stets Zersetzung ein.

Schon 1868 hatte A. W. Hofmann³⁾ aus alkoholischen Lösungen von Strychnin und gelbem Schwefelammonium ein Strychninpolysulfid, eine gut krystallisierende, sehr beständige Verbindung, erhalten, aus deren Zusammensetzung er für das mittels Schwefelsäure daraus hergestellte »Wasserstoffhypersulfid« die Formel H_2S_3 ableitete. Dagegen schloß E. Schmidt⁴⁾ aus der Zusammensetzung von Strychnin- und Brucinverbindungen, die er in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (also nicht mit Schwefelammonium wie A. W. Hofmann) bei Luftzutritt erhielt, auf die Formel H_2S_2 . Zur Aufklärung dieser unterschiedlichen Resultate untersuchte A. W. Hofmann⁵⁾ die Strychninverbindung mit dem besonderen Zweck, in ihr das Verhältnis von Persulfid-H zum Persulfid-S festzustellen. Er bewies in ebenso einfacher wie glänzender Weise, daß die nach beiden Methoden (mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff) dargestellten Strychninverbindungen identisch sind, und daß sich H und S weder im Verhältnis $H_2:S_3$, noch im Verhältnis $H_2:S_2$ in ihnen finden, sondern daß in der Strychninver-

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16, II, 745 [1907,08]: Chem. Zentralbl. 1908, I, 595.

²⁾ Diese Berichte 41, 1105 [1908].

³⁾ Diese Berichte 1, 81 [1868].

⁴⁾ Diese Berichte 8, 1267 [1875].

⁵⁾ Diese Berichte 10, 1087 [1877].

bindung 2 Mol. Strychnin mit einem aus 2 Atomen H und 6 Atomen S bestehenden Komplex verbunden sind, also $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2S_6$.

In demselben Jahre bestätigte E. Schmidt¹⁾ das gleiche Verhältnis H_2S_6 für die Brucinverbindungen. Später fand Döbner²⁾ nach den von A. W. Hofmann und ihm ausgearbeiteten Methoden, daß die mittels Schwefelammonium hergestellte Brucinverbindung verschieden ist von der von Schmidt mittels Schwefelwasserstoff hergestellten Verbindung Brucin mit H_2S_6 , und daß seine Verbindung das Derivat eines Octosulfids, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 H_2S_8 + 2H_2O$, sei. — Aus der Strychninverbindung und aus Calciumpolysulfid abgeschiedenes Wasserstoffpersulfid hatte Ramsay³⁾ untersucht; er vermochte es auch bei vermindertem Druck nicht zu destillieren. Ramsay war der erste, der das rohe Wasserstoffpersulfid selbst zur Herstellung der Alkaloidpolysulfhydrate verwendete. An dem mit rohem Wasserstoffpersulfid hergestellten Strychninsalz konnten Bruni und Borgo dann die von A. W. Hofmann festgestellte Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2 \cdot H_2S_6$ bestätigen und zeigen, daß auch andere organische Basen Polysulfide liefern, z. B. Benzylamin, welcher Verbindung die analoge Formel $(C_7H_7N)_2 \cdot H_2S_6$ zukommt.

Fassen wir die bisherigen Resultate kurz zusammen, so zeigt sich, daß für die auf verschiedenem Wege erhaltenen und auf verschiedene Weise charakterisierten Wasserstoffpersulfide die Formeln H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_5 , H_2S_6 , H_2S_7 und H_2S_8 aufgestellt wurden, ohne daß je eine diesen Formeln entsprechende Verbindung rein erhalten worden war. H_2S_2 und H_2S_3 sind widerrufen worden, die Existenz eines H_2S_2 durch Sabatier wieder in sichtbare Nähe gerückt. Am besten charakterisiert erscheinen uns die Derivate der Verbindungen H_2S_6 und H_2S_8 , die von verschiedenen Forschern erhalten und analysiert wurden.

Nachdem der eine von uns (B.) sich schon im Jahre 1901 mit dem Wasserstoffpersulfid beschäftigte, haben wir beide uns vor einiger Zeit zusammengetan und die Versuche wieder aufgenommen.

Wir arbeiteten zunächst eine Methode aus, um einfach und bequem ein gleichmäßig zusammengesetztes, rohes Wasserstoffpersulfid zu erhalten.

Darstellung von rohem Wasserstoffpersulfid.

Wir gingen aus von Natriumpolysulfid. Zu seiner Darstellung erhitzen wir 500 g technisches, rohes Natriumsulfid von der au-

¹⁾ Diese Berichte **10**, 1289 [1877]; Ann. d. Chem. **180**, 287 [1877].

²⁾ Arch. d. Pharm. **232**, 693 [1894]; diese Arbeit findet sich in keinem uns in die Hände gekommenen Buch oder in keiner Veröffentlichung zitiert.

³⁾ Journ. Chem. Soc. **27**, 857 [1874].

nähernden Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, das durch einen geringen Eisengehalt schmutzig-grünlichbraun gefärbt war, mit einem Überschuß (250 g) von vorgereinigtem Schwefel (Schwefelblumen) 3 Stdn. lang im Wasserbade unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff. Das feste Schwefelnatrium schmilzt nach kurzem Erhitzen im Krystallwasser und beginnt sogleich Schwefel zu lösen. Beim Aufnehmen der dunkelrotbraunen Schmelze mit etwa 400 ccm Wasser erhielten wir eine Lösung, deren Inhalt die Zusammensetzung zwischen Na_2S_4 und Na_2S_5 , näher an Na_2S_4 , hatte. In gleicher Weise stellten wir (vergl. Tabelle I) Lösungen der Zusammensetzung Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 und Na_2S_5 dar. Bei der Gewinnung von Na_2S_5 ist zur genügenden Lösung von Schwefel ein Zusatz von wenig Alkohol nötig.

Tabelle I.

Polysulfid	Aus g $\text{Na}_2\text{S} \cdot$ $9\text{H}_2\text{O}$	+ g S	Menge des erhaltenen rohen W.P.	Zusammen- setzung des rohen W. P. H_2S -Gehalt	Spez. Gew.	Früher beobacht. spez. Gew.
Natrium- polysulfid	100	45	27—32			Thénard 1.76
Na_2S_2	100	18	14	22.48	} 2.4 1.625 1.642 1.687 1.697 0.072	Ramsay 1.7342 Rebs 1.71
Na_2S_3	100	28	16	20.08		
Na_2S_4	100	42	27	18.52		
Na_2S_5	100	56	33	16.85		

Aus den wäßrigen Lösungen der Natriumpolysulfide, die nach Küster¹⁾ nicht einheitliche Verbindungen enthalten, sondern Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Na-S-Verbindungen vorstellen, gewannen wir rohes Wasserstoffpersulfid auf folgende Weise:

Wir ließen unter H-Druck die auf 1 l aufgefüllte wäßrige Polysulfidlösung aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahl in ein großes Becherglas einlaufen, in welchem sich ein Überschuß von mit Eis verdünnter Salzsäure (1 Teil Eis und 1 Teil Säure D. 1.19) befand und kühlten die Säure in dem Becherglase von außen mit Kältemischung²⁾. Erforderlich ist Einhaltung einer Temperatur von -10° bis etwa 0° und unausgesetztes Rühren der Säure. Es bildet sich dann eine weißliche,

¹⁾ Küster und Heberlein, Ztschr. f. anorgan. Chem. **43**, 53; Küster, Ztschr. f. anorgan. Chem. **44**, 431; Küster und Koelicher, Ztschr. f. anorgan. Chem. **46**, 113.

²⁾ Wir probierten, da es uns öfters an Eis fehlte, und um die Zeit zur Darstellung abzukürzen, auch durch Einwerfen von fester Kohlensäure zu kühlen, haben diese Methode aber wieder verlassen.

gegen Schluß der Operation gelb werdende Emulsion, aus welcher sich allmählich ein gelbes Öl am Boden des Glases absetzte. Wirtrennten dieses Öl, das rohes Wasserstoffpersulfid vorstellt, von der Säure im Scheidetrichter und trockneten es mit gekörntem Chlorcalcium, über welches einige Zeit trockne Salzsäure geleitet war. Nicht mit HCl behandeltes Chlorcalcium oder Chlorzink zersetzt das rohe und besonders das reine Wasserstoffpersulfid. Von besonderer Wichtigkeit ist das Ansäuern aller Gefäße und Geräte, welche beim Arbeiten mit Wasserstoffpersulfid gebraucht werden, oder das Andunsten mit Salzsäuregas, um die Alkalität des Glases zu neutralisieren. Es darf ruhig behauptet werden, daß die Außerachtlassung dieses kleinen Kunstgriffes die erfolgreiche Gewinnung und Verarbeitung des Wasserstoffpersulfids von Scheele, Thénard und Liebig an bis Bruni-Borgo und Streckler illusorisch gemacht hat.

Wir erhielten auf diese Weise also ein rohes Wasserstoffpersulfid von einer Gleichmäßigkeit und Schwefel-Reinheit, wie es bisher noch niemand in Händen hatte; das zeigt nicht nur (vergl. Tabelle I) die Analyse, sondern auch das niedere spezifische Gewicht, das auf verhältnismäßig nur geringe Beimengung von Schwefel hinweist. (Dichte des Schwefels 1.92—2.086.)

Das rohe Wasserstoffpersulfid, aus Natriumpolysulfid frisch dargestellt, ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb, olivenölnähnlich und hat ungefähr die Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure. Sein Geruch erinnert an Chlorschwefel und Campher. Es erleidet bei stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur keine sichtbare Veränderung, zersetzt sich aber dabei ziemlich stark unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (Schwefelwasserstoff-Geruch), der bei ruhigem Stehen zum größten Teil gelöst bleibt. Ist die Zersetzung weit vorgeschritten, so scheidet sich schön krystallisierter Schwefel ab. Beim Abkühlen wird es blasser, trüber und zäher, erstarrt aber auch bei -75° nicht vollständig. Es nimmt rhombischen Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur in beträchtlichen Mengen auf; beim Erwärmen löst sich der Schwefel rasch und in großen Mengen unter Zäherwerden, Dunklerfärbung und Schwefelwasserstoff-Entbindung; beim Abkühlen färbt sich die Flüssigkeit wieder hell, und der Schwefel krystallisiert in kleinen, glänzenden Krystallen aus. In Berührung mit einer Bunsenflamme entzündet es sich und verbrennt mit fahlblauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. In Wasser scheint es sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Zersetzung etwas zu lösen, verdünnte Säuren, besonders Chlorwasserstoff, wirken konservierend. Alkalien zersetzen Wasserstoffpersulfid momentan unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Polysulfidbildung. Auch das Alkali des Glases ist imstande, Wasserstoffpersulfid zu zersetzen. Gießt

man etwas Wasserstoffpersulfid in verdünnte, etwa zehnprozentige Kalilauge, so sinkt es unter und entwickelt an der Grenzschicht Gasblasen, die beim Aufsteigen Wasserstoffpersulfid als schwammigen Tropfen mit an die Oberfläche reißen. Sind die Gasblasen entwichen, so sinkt der Tropfen wieder auf den Boden des Glases, belädt sich von neuem mit Gasblasen, steigt wieder nach oben, gibt das Gas ab, fällt wieder herunter usw., bis das Wasserstoffpersulfid zäh und breiig wird.

Frisch dargestelltes Wasserstoffpersulfid aus Natriumpolysulfid ist in Benzol klar löslich, das ist ein Kriterium für seine Reinheit; ein in Benzol nicht vollständig lösliches ist jedenfalls stark schwefelhaltig; hat es jedoch ca. 24 Stunden bei ca. 20° oder einige Tage bei 0° gestanden, so geht es nicht mehr voll in Lösung. Toluol, Xylol, auch Chloroform verhalten sich dem Benzol ähnlich. Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Wasserstoffpersulfid in allen Verhältnissen. Die Alkohole wirken mehr oder minder rasch zersetzend. Äthylalkohol wirkt langsam, ausgehend von der Berührungszone. Gibt man zu einer nicht zu konzentrierten Lösung von Wasserstoffpersulfid in Benzol genügend Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet bald farblosen, schön irisierenden, perlmutterglänzenden Schwefel (eine neue von Gernez und Sabatier aufgefundene Modifikation) ab, der nach kurzer Zeit matt wird und in gewöhnlichen Schwefel übergeht. Amylalkohol bewirkt stürmische, fast explosionsartige Zersetzung. Äthyläther und Essigester wirken langsam zersetzend, Aceton etwas rascher. In Gegenwart von Kondensationsmitteln verbinden sich Aldehyde und Ketone mit Wasserstoffpersulfid zu stark geschwefelten Verbindungen, über welche wir später berichten werden.

Analyse.

Was die Analyse anbetrifft, so ist die Charakterisierung eines Wasserstoffpersulfids durch die direkte Wasserstoff- oder Schwefelbestimmung allein nur bei sehr exaktem Arbeiten möglich, da geringe Differenzen im Schwefel- oder Wasserstoffgehalt großen Schwankungen in der Zusammensetzung entsprechen, wie die Tabelle II zeigt.

Tabelle II. H = 1.01; S = 32.06.

	Mol.-Gew.	% H	% S	% H ₂ S
H ₂ S	34.07	5.71	94.29	100
H ₂ S ₂	66.14	3.05	96.95	51.53
H ₂ S ₃	98.20	2.06	97.94	34.70
H ₂ S ₄	130.26	1.55	98.45	26.16
H ₂ S ₅	162.32	1.24	98.76	21.00
H ₂ S ₆	194.38	1.04	98.96	17.53

} 8.54
} 5.16
} 3.47

Die Verbindungen H_2S_5 und H_2S_6 würden sich z. B. nur um 0.2 % Schwefel und 0.2 % Wasserstoff unterscheiden. Prägnante Unterschiede zeigt allein der Schwefelwasserstoffgehalt.

Beim Erhitzen zersetzt sich Wasserstoffpersulfid in $H_2S + S$. Schon Thénard analysierte 1832 Wasserstoffpersulfid nach dieser Methode, indem er, wie bei Hofmanns Dampfdichtebestimmung, eine in einem Glaskügelchen abgewogene Menge über Quecksilber in ein einseitig geschlossenes Glasrohr brachte, das Wasserstoffpersulfid durch Erhitzen zersetzte und das Volumen des entstandenen Schwefelwasserstoffs maß. Es gelang ihm aber hierbei nie, einen völligen Zerfall des Wasserstoffpersulfids herbeizuführen, dazu müßte es entweder sehr lange Zeit auf ca. 100° oder kurze Zeit bis über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt werden. Die Methode der Zersetzung in $H_2S + S$ hat anscheinend auch Sabatier 1885 angewandt, obwohl er nichts näheres darüber angibt. Sehr einfach und bequem ist die Rebssche Methode. Rebs zersetzte eine nicht gewogene Menge Wasserstoffpersulfid in einem Probierröhr durch sehr vorsichtiges, allmähliches Erwärmen bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bestimmte aus der Gewichtszunahme des H_2S aufnehmenden Kaliapparates + der Menge des zurückbleibenden Schwefels die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids. Bei der Nachprüfung der Methode fanden wir aber, daß trotz sehr vorsichtigen Erhitzens immer unzersetztes Wasserstoffpersulfid mit in den Kaliapparat geht. Man ersieht das daran, daß die erste Kugel des Kaliapparates sich durch Kaliumpolysulfidbildung tiefgelb färbt. Wir änderten die Rebssche Methode in der Weise ab, daß wir abgewogene Mengen Wasserstoffpersulfid zersetzten und aus dem Gewicht des entwickelten Schwefelwasserstoffes die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids nach $H_2S_x = H_2S + S_{x-1}$ berechneten. Wir verdrängten nach dem Abwägen die Luft im Apparat durch Wasserstoff, reduzierten dann den Wasserstoffstrom so, daß in der Minute nur 10—20 Blasen durchgingen, erhitzen dann das Wasserstoffpersulfid mit einer kleinen Flamme, führten die Zersetzungsprodukte im Wasserstoffstrom fort und ließen sie ein zweites, schwach erhitztes Probierröhr passieren, wodurch die vollständige Zersetzung bei genügender Vorsicht eine fast sichere wurde. Es war dann in der ersten Kugel des mit sehr konzentrierter Kalilauge gefüllten Kaliapparats¹⁾ keinerlei Gelbfärbung durch Polysulfidbildung zu bemerken. Das Anwärmen muß mit der größten Vorsicht und ganz allmählich geschehen, denn sobald eine spontane, starke Zersetzung des Wasser-

¹⁾ Bei unseren etwa 100 Bestimmungen leisteten uns Apparate in der Form, wie sie von Bender und Hobein in München in den Handel gebracht werden, ausgezeichnete Dienste.

stoffpersulfids eintritt, ist die Schwefelwasserstoffentwicklung nicht mehr zu zähmen, und es wird unzersetztes Wasserstoffpersulfid mit in den Kaliapparat gerissen. War die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nach ruhigem, gleichmäßigen Erhitzen schwach geworden (nach 1—1½ Stdn.), so destillierten wir den Rückstand dreimal bis unterhalb des Ableitungsrohres. Das ist nötig zur völligen Zersetzung des Wasserstoffpersulfids, es zeigt sich sonst noch Schwefelwasserstoffgeruch. Wir ließen dann in lebhafterem Wasserstoffstrom erkalten, verdrängten den Wasserstoff durch kohlenstofffreie Luft und wogen den Kaliapparat. Die Gewichtszunahme desselben ergab dann die entwickelte Menge Schwefelwasserstoff¹⁾. Später, als wir mit dem gleichen Präparat noch andere Bestimmungen zu machen oder mit mehreren Präparaten zu gleicher Zeit zu tun hatten, veränderten wir den Apparat etwas, um die Dauer der Bestimmung abzukürzen und das Resultat von der Geschicklichkeit des Analysierenden etwas unabhängiger zu machen. Wir schmolzen an ein kleines Destillationskölbchen von 10—20 ccm Inhalt ein U-Rohr an; dieses war verbunden mit einem etwa 15 cm langen, schwer schmelzbaren Rohr aus Jenaer Glas, welches zum größten Teil mit frisch geglühtem Natriumsulfat gefüllt war; daran schloß sich ein Chlorcalciumrohr und an dieses der Kaliapparat. Wir wogen in das Kölbchen das Wasserstoffpersulfid ein, erhitzen, wieder im gelinden H-Strom, zuerst das U-Rohr stärker, dann das Natriumsulfat an seinen Enden mit zwei kleinen Flämmchen, wärmten dann das Wasserstoffpersulfid im Kölbchen an und verfahren weiter wie nach der ersten Methode. Am Ende der Zersetzung des Wasserstoffpersulfids im Kölbchen erhitzen wir auch das Rohr mit Natriumsulfat etwas stärker.

Wir erhielten so konstante Resultate und fanden einmal, daß Wasserstoffpersulfid, ob mit konzentrierter oder verdünnter Salzsäure dargestellt, gleich zusammengesetzt ist. Weiter mußte nach Rebs das so erhaltene rohe Wasserstoffpersulfid dasjenige sein, welches aus den verschiedenen Polysulfiden gebildet, stets die Zusammensetzung H_2S_5 haben soll. Wir stellten zur Prüfung dieser Angabe nach der gleichen Methode rohes Wasserstoffpersulfid aus Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 und Na_2S_5 her und erhielten nach unserer genaueren Methode der Analyse die Zahlen, die in der fünften Kolonne der Tabelle I angegeben sind. Diese Zahlen kontrollierten wir auch durch die Dichte. Man ersieht aus beiden Bestimmungsreihen, daß, wenn der Schwefelgehalt des Polysulfids steigt, der Schwefelwasserstoffgehalt des entstehenden Wasserstoffpersulfids fällt (von 22.48—16.85 %)

¹⁾ Bei einem blinden Versuch, bei welchem reiner Schwefel in dem geringen Wasserstoffstrom erhitzt wurde, ergaben sich keine wägbaren Mengen Schwefelwasserstoff.

und daß fast diesem Fallen an Schwefelwasserstoff proportional das spezifische Gewicht steigt (von 1.625—1.697). Damit war die Behauptung von Rebs, daß sich aus den verschiedenen Polysulfiden ein und dasselbe Wasserstoffpersulfid, nämlich H_2S_5 , bilde, widerlegt. (Jeder, der sich einige Zeit mit dem Wasserstoffpersulfid beschäftigt, sieht übrigens auf den ersten Blick, daß Wasserstoffpersulfid aus Na_2S_2 nach seiner hellgrünlichen Farbe, der leichten Beweglichkeit und dem schärferen und reineren Geruch nicht identisch sein kann mit dem dunklen, bräunlich-gelben, schwerflüssigen, wenig scharf riechenden Wasserstoffpersulfid aus Na_2S_5 .) Weiter schlossen wir aus den erhaltenen Zahlen, daß das Wasserstoffpersulfid, wie man es durch Einlaufenlassen von Polysulfidlösung in überschüssige Säure ohne Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln erhält, kaum eine einheitliche chemische Verbindung darstellt. Eine Befreiung von dem darin enthaltenen Schwefelwasserstoff ist durch Evakuieren leicht zu bewerkstelligen, dagegen ist uns gleich den anderen Bearbeitern die Trennung von weiteren Verunreinigungen (Schwefel) bislang weder durch Abkühlen noch durch Lösungsmittel gelungen.

336. Ignaz Bloch und Fritz Höhn: Über Wasserstoffpersulfid. II. Über Hydrotrisulfid.

[Zum Teil mitbearbeitet von Herbert Santmann.]

(Eingeg. am 27. Mai 1908; vorgetr. i. d. Sitzg. v. 11. Mai v. Hrn. I. Bloch.)

Das rohe Wasserstoffpersulfid, wie es nach dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Verfahren gewonnen wurde, versuchten wir nun zu destillieren bzw. zu fraktionieren, und verwendeten dazu hauptsächlich aus Natriumpolysulfid dargestelltes. Ramsay hatte die Destillation schon 1874 unter vermindertem Druck versucht, aber ohne Erfolg. Aus einer bedeutenden Menge erhielt er in einer Kohlen säureatmosphäre einige farblose Öltropfen, welche sich jedoch augenblicklich zersetzten. Sabatier erhielt 1885 unter 4—10 mm Druck bei einem Versuch als Höchstausbeute 4.5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Schwefelwasserstoffgehalt 41.5 %, in der Zusammensetzung also zwischen H_2S_2 und H_2S_3 liegend.

Wir nahmen eine ganz gewöhnliche Vorrichtung zum Destillieren; Kolben, Kühler, durch welchen die am Kolben angeschmolzene Kondensröhre hindurchging, und eine Vorlage mit 3 Ansätzen zum Fraktionieren, an welche sich einige Schutzapparate für das Quecksilber der Pumpe schlossen. Merkwürdigerweise hatten wir schon mit den ersten