

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

Destillationen einen vollen Erfolg. Das Gefäß mit rohem Wasserstoffpersulfid wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert, dabei erfolgte lebhafte Entwicklung von gelöstem Schwefelwasserstoff. Betrug das Vakuum etwa 2 mm, so fingen wir an zu erhitzen, die fast zu Ende gegangene Schwefelwasserstoffentwicklung wurde wieder stärker, und es zeigte sich an den Wänden des Kolbens eine Menge kleiner, fast farbloser Tröpfchen, im Kondensrohr und in der Vorlage ein schwacher weißer Schwefelbeschlag. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit im Kolben etwa 69° hatte, blieb sie längere Zeit konstant und die Destillation verlief langsam, aber regelmäßig; waren 6—8 ccm, entsprechend 10—12 g, übergegangen, so ließ die Dampfentwicklung nach, und zweckmäßig wurde die Destillation dann abgebrochen.

Der im Lauf der Destillation immer zähflüssiger und dunkler gewordene Rückstand wird beim Abkühlen wieder heller und leichtflüssiger; er besteht aus einem Gemisch von unzersetztem Wasserstoffpersulfid und Schwefel, welcher letzterer sich beim Stehen in Form schöner Krystalle abscheidet.

Das Auftreten des Schwefelbeschlages bei der Destillation ist auf die Alkalität des Glases zurückzuführen; wir haben es später dadurch verhütet, daß wir, unseren Kunstgriff anwendend, vor Beginn des Evakuierens durch sämtliche Teile des Apparates einen Strom trocknen HCl-Gases leiteten¹⁾. Dann erhielten wir anfangs aus 50 ccm rohem Wasserstoffpersulfid ein Destillat von etwa 8 ccm in 3 Fraktionen, von denen wir stets die mittelste analysierten. Sie ergab ganz genaue Werte für ein Hydrotrisulfid, H_2S_3 :

a) Bei der Bestimmung des H_2S_3 ²⁾.

1. 1.876 g Sbst.: 0.639 g H_2S . — 2. 3.3573 g Sbst.: 1.2111 g H_2S . — 3. 2.4909 g Sbst.: 0.8568 g H_2S . — 4. 1.582 g Sbst.: 0.549 g H_2S . — 5. 2.033 g Sbst.: 0.711 g H_2S . — 6. 0.892 g Sbst.: 0.322 g H_2S . — 7. 1.235 g Sbst.: 0.4397 g H_2S . — 8. 1.286 g Sbst.: 0.4565 g H_2S .

¹⁾ Die weiteren zahlreichen Abänderungen und Verbesserungen des Destillationsapparates übergehen wir und verweisen nur auf den später bei allen Versuchen angewendeten, S. 1979 abgebildeten Apparat.

²⁾ Zur Bestimmung des H_2S -Gehalts in diesem H_2S_3 arbeiteten wir hauptsächlich die Methode mit Na_2SO_4 aus. Die ersten Analysen sind ohne Na_2SO_4 , mit den beiden Probierröhrchen, mit besonderer Akkuratessse ausgeführt. Bei den späteren Analysen mit Na_2SO_4 hatten wir zu gleicher Zeit H_2S_2 zu analysieren und spezifische Gewichtsbestimmungen zu machen, so daß auf die einzelne Bestimmung nicht mehr so viel Sorgfalt verwendet werden konnte. Möglicherweise ist bei der Analyse, die 36.1 % ergab, ein wenig zu hoch erhitzt worden, so daß sich etwas H_2S synthetisch gebildet hatte.

b) Bei der Verbrennung mit Bleichromat.

Der Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennung in einem 2 cm weiten Rohr bestimmt, das mit einer 50 cm langen Schicht von fein gekörntem Bleichromat beschickt war. Die Substanz befand sich in einem offenen Glasröhrchen, das in einem Porzellanschiffchen in das Verbrennungsrohr gebracht wurde. Bei vorsichtigem Anwärmen erfolgte die Verbrennung im schwachen Sauerstoffstrom sehr regelmäßig. Das Hydrotrisulfid zersetzte sich langsam im kleinen Röhrchen, an dessen Öffnung eine leuchtende blaue Flamme auftrat. Das entstandene Wasser reagierte fast völlig neutral und gab mit Bariumchlorid nur eine ganz schwache Opalescenz.

Bei diesen Versuchen war wegen der nahe beisammen liegenden Werte des theoretischen Wasserstoffgehalts der verschiedenen Wasserstoffpolysulfide peinlich genaues Arbeiten nötig. Unter anderem wurde dabei festgestellt, daß der verwandte Bomben-Sauerstoff geringe Mengen Wasserstoff enthielt (in 4 l 1.8 mg). Dies wurde bei der Berechnung berücksichtigt.

9. 2.0469 g Sbst.: 0.3770 g H_2O . — 10. 0.9552 g Sbst.: 0.1753 g H_2O .

c) Bei der Bestimmung des Schwefels nach Carius.

Beim ersten Versuch dieser Art explodierte uns das Bombenrohr während des Zuschmelzens. Anscheinend riefen die Dämpfe der rauchenden Salpetersäure im Wasserstoffpersulfid Zersetzung hervor, es bildete sich Schwefelwasserstoff, der teils oxydiert wurde zu Schwefel, teils entwich und mit den Salpetersäuredämpfen die zuschmelzende Kappe absprengte. Wir halfen uns so, daß wir die rauchende Salpetersäure im Rohr zuerst mittels des Kohlensäure-Äther-Gemisches zum Erstarren brachten (so lange sie fest ist, findet keine Einwirkung statt). Dann wogen wir das Wasserstoffpersulfid in einem Wägeröhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel ab und ließen, erst wenn das Bombenrohr zugeschmolzen war, die Salpetersäurekrystalle langsam auftauen. Auf diese Weise wurde die Analyse zu einer wenig gefährlichen Prozedur¹⁾.

Wir erhielten so

11. aus 0.7637 g Sbst.: 5.4725 g $BaSO_4$. — 12. 0.4343 g Sbst.: 3.1154 g $BaSO_4$.

H_2S_3 . Ber. H_2S 34.69.

Gef. » 34.06²⁾*, 34.24^{*}, 34.40^{*}, 34.7^{**}, 36.1^{**}, 35.6^{**}, 35.5^{**}

Ber. H 2.04. Gef. H 2.06^{*}, 2.04^{*}.

Ber. S 97.95. Gef. S 98.20^{*}, 98.31^{*}.

¹⁾ Die Anwendung fester Salpetersäure zu Bestimmungen nach Carius dürfte sich auch bei empfindlichen und von dieser Säure leicht angreifbaren organischen Verbindungen empfehlen.

²⁾ Die mit * bezeichneten Zahlen sind von Höhn, die mit ** bezeichneten von Santmann oder Weiß erhalten worden.

Bestimmung des Molekulargewichts durch die Gefrierpunktserniedrigung von Benzol im Beckmannschen Apparat.

0.1048 g Substanz bewirkten in 14.42 g Benzol eine Depression von 0.394° , entsprechend einem Molekulargewicht von 92.3.

0.1585 g Substanz bewirkten in 14.42 g Benzol eine Depression von 0.550° , entsprechend einem Molekulargewicht von 100.

Mol.-Gew. H_2S_3 . Ber. 98. Gef. 92, 100.

Eigenschaften des Hydrotrisulfids.

Das Hydrotrisulfid ist eine bei gewöhnlicher Temperatur hellgelbe, bei tiefer Temperatur oder in einzelnen Tropfen farblose Flüssigkeit. Es ist etwas leichter flüssig als Olivenöl und hat bei 15° das spez. Gewicht 1.496. Der Geruch ist unangenehm scharf, erinnert an Chlorschwefel und, besonders in der Kälte, an Campher. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Es erstarrt bei -52 bis -54° zu wavellitähnlichen oder schimmelpilzartigen Krystallen und schmilzt bei -52 bis -53° wieder zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei tagelangem Stehen im Dunkeln tritt keine sichtbare Veränderung ein; erwärmt man dann jedoch schwach oder schüttelt um, so entwickelt sich stürmisch Schwefelwasserstoff, der in übersättigter Lösung zurückgehalten worden war. Bei noch längerem Stehen wird die Flüssigkeit immer ölig und scheidet rhombischen Schwefel aus. Am Licht erfolgt die Zersetzung bedeutend rascher. Beim Erwärmen färbt sich das Hydrotrisulfid dunkler, wird zäher und beginnt bei ca. 90° lebhaft Schwefelwasserstoff zu entwickeln, wobei an den oberen, kalten Teilen des Gefäßes geringe Mengen eines Destillats in Form schwach gelber Tröpfchen auftreten. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder weniger zähe und heller gelb. Das Hydrotrisulfid ist viel leichter entzündlich als das rohe Persulfid und brennt wie Schwefelkohlenstoff mit fahlblauer Flamme.

Beim Überschichten oder Schütteln mit destilliertem Wasser oder mit verdünnter Salzsäure färbt es sich sofort weiß. Auch beim Überschichten mit konzentrierter Salzsäure (1.19) tritt an der Berührungsstelle nach kurzer Zeit eine geringfügige weiße Trübung auf. Der konservierende Einfluß der Salzsäure vermag also die Zersetzung der labilen Substanz nicht völlig zu verhindern. Durch Alkalien erfolgt noch heftigere Zersetzung als beim rohen Persulfid. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert beim Überschichten oder Durchschütteln nur langsam auf Hydrotrisulfid. Nach einigem Stehen tritt ziemlich kräftiger Schwefeldioxydgeruch auf. Beim Eingießen in Alkohol zersetzt sich Hydrotrisulfid rapid. In salzsäurehaltigem Alkohol ist es etwas löslich; dabei erfolgt langsame Zersetzung unter Abscheidung von weißem Schwefel. Amylalkohol bewirkt explosionsartige Zersetzung.

Mit Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist H_2S_2 in jedem Verhältnis mischbar, und diese Lösungen sind relativ beständig. Es löst bei gewöhnlicher Temperatur viel Schwefel; letzterer fällt bei Zusatz von Benzol wieder aus. Beim Auftropfen auf pulveriges, trockenes Silberoxyd oder beim Eintragen von Silberoxyd in das Hydrotrisulfid erfolgt sofort explosionsartige Entzündung; nach vollständigem Abbrennen bleibt grauschwarzes, bisweilen schön kristallisiertes Silbersulfid zurück.

Seinem chemischen Charakter nach scheint H_2S_2 eine reduzierende und schwefelnde, aber auch oxydierende Wirkung ausüben zu können, was wohl einerseits seiner relativen Beständigkeit als H_2S_2 , andererseits seinem Zerfall in $\text{H}_2\text{S} + \text{S}_2$ zuzuschreiben ist.

337. Ignaz Bloch und Fritz Höhn: Über Wasserstoffpersulfid III. Über Hydrodisulfid.

(Zum Teil mitbearbeitet von Ludwig Weiß.)

(Eingeg. am 27. Mai 1908; vorgetr. in d. Sitzung vom 11. Mai von Hrn. I. Bloch.)

Die Ausbeute an Hydrotrisulfid (vergl. die voranstehende Mitteilung) wechselte sehr. Wir hatten nun bemerkt, daß sich das feste Kali, welches wir zum Schutze der Quecksilberpumpe vorgelegt hatten, oft sehr stark gelb und rot färbte, was doch sicher auf Bildung von Kaliumpolysulfid zurückzuführen war. Wir glaubten daher, daß ein größerer Teil des Wasserstofftrisulfids unkondensiert hindurchginge und brachten schon bei den ersten Versuchen hinter der einen Vorlage (vergl. B in dem auf S. 1979 abgebildeten Apparat) eine zweite (C) an, die wir in einer Weinholdschen Flasche mit Kohlensäure-Äther-Mischung kühlten. Es sammelte sich in dieser zweiten Vorlage eine in der Kälte völlig farblose und etwas trübe, leicht bewegliche Flüssigkeit vom H_2S -Gehalt 46.77 % an. Wir kühlten dann die erste Vorlage selbst, und zwar mit Eis-Kochsalz-Kältemischung. Dadurch stieg die Ausbeute in der ersten Vorlage beträchtlich, während in der zweiten Vorlage wenig Flüssigkeit sich befand. Das Wasserstoffpersulfid in der ersten Vorlage erstarrte aber nicht mehr im Kohlensäure-Äther-Gemisch und als wir es analysierten, erhielten wir als H_2S -Gehalt 40.92 % ($\text{H}_2\text{S}_2 = 51.5$, $\text{H}_2\text{S}_3 = 34.69$ %). Solche Zahlen aber zeigte das Produkt von Sabatier (41.5 %), wonach die Formel zwischen H_2S_2 und H_2S_3 , also etwa H_4S_3 , sein müßte. Wie Sabatier verwarfen jedoch auch wir diese Formel. Wir zweifelten nicht, daß unser bereits charakterisiertes Hydrotrisulfid eine einheitliche Substanz war und nahmen an, daß dieser höhere Prozent-