

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-

gehalt an H_2S (40.9, gegen 34.7) vielleicht von einer Beimengung von gelöstem H_2S oder von einem Wasserstoffdisulfid, H_2S_2 , herrühre, welche bei der Kühlung der ersten Vorlage mit dem H_2S_3 dort zurückgehalten werden konnten. Um wieder zu reinem Hydrotrisulfid zu kommen, unterließen wir also die Kühlung der ersten Vorlage mit Kochsalz-Kältemischung. Hierbei ergaben sich wieder die dem H_2S_2 entsprechenden H_2S -Werte. Dann aber erhitzen wir die erste Vorlage schwach im Wasserbad und kühlten die zweite um so tiefer. Hierbei ging die Ausbeute an Flüssigkeit in der ersten Vorlage stark zurück, die in der zweiten Vorlage stieg, und nun zeigte dieses Produkt in der zweiten Vorlage 38.9 % H_2S (statt 34.7). Wir gingen dann wieder von der Kühlung oder Erhitzung der ersten Vorlage ab und verkürzten, um ein eventuelles Zurücksteigen der in der zweiten Vorlage sich ansammelnden Flüssigkeit unmöglich zu machen, das Zuleitungsrohr zu C erheblich. In der Tat erhielten wir dann in der ersten Vorlage eine hellgelbe Flüssigkeit, die wie früher auf H_2S_3 gut stimmende Zahlen gab, erhielten aber in der zweiten Vorlage fast eben so viel einer bei tiefer Temperatur farblosen, ähnhlich wie H_2S_3 , aber stärker, momentaner und aggressiver riechenden Flüssigkeit von viel größerer Flüchtigkeit als H_2S_3 und von viel größerer Empfindlichkeit gegen die Alkalität des Glases, des Papiers, gegen Staub usw. Schüttete man diese frisch hergestellte Flüssigkeit in ein nicht mit Chlorwasserstoff ausgedunstetes Pyknometer, so trat ein momentanes und fast explosives Aufschäumen ein, die Zersetzung ließ sich nicht mehr aufhalten. Das gleiche geschah, wenn man sie auf Papier oder die Haut goß; es blieb auf Papier ein terpentinähnliches Öl, auf der Haut ein weißer Fleck zurück. Die Dichte dieses Körpers fanden wir zu 1.376 (Dichte des H_2S_3 1.496). Ein weiterer sehr erheblicher Unterschied von H_2S_3 zeigte sich darin, daß der neue Körper unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zum Teil unzersetzt destillierte und zwar ging die Hauptmenge bei 74—75° über¹⁾. Weiter ist dieser Körper mit Äther-Kohlensäure-Mischung nicht zum Erstarren zu bringen.

Für die Analyse konnten wir wohl die Wasserstoff- und Schwefel-Bestimmung mit Bleichromat und fester Salpetersäure wie beim H_2S_3 durchführen, für die besonders wichtige H_2S -Bestimmung mußten wir jedoch wegen der großen Flüchtigkeit des Körpers eine neue Methode anwenden: wir nahmen die Zersetzung wieder in einem ganz geringen Wasserstoffstrom im gleichen Kölbchen mit U-Rohr vor. wie beim H_2S_3 , leiteten die abziehenden Gase dann jedoch durch ein etwa $\frac{3}{4}$ m langes Verbrennungsrohr, in dessen letztem Teil

¹⁾ Bei der Destillation zeigten die ersten Anteile bisweilen einen geradezu fürchterlichen Geruch, über dessen Herkunft wir uns noch nicht im klaren sind. Auf H_2S_2 oder H_2S dürfte er wohl kaum zurückzuführen sein.

sich eine 10 cm lange Schicht von Natriumsulfat befand, von da durch ein Chlorcalcium-Rohr und dann in den Kaliapparat. Das Verbrennungsrohr wurde an zwei Stellen nicht zu stark, das Natriumsulfat ganz schwach erhitzt. Beim vorsichtigen Arbeiten zersetzt sich auf diese Weise der Körper vollständig in $\text{H}_2\text{S} + \text{S}$, während vorher stets starke Polysulfidbildung im Kaliapparat sich durch Gelbfärbung ankündigte.

1) 0.782 g Sbst.: 0.4072 g H_2S . — 2) 0.564 g Sbst.: 0.2713 g H_2S . — 3) 0.838 g Sbst.: 0.4293 g H_2S . — 4) 0.752 g Sbst.: 0.3771 g H_2S . — 5) 0.807 g Sbst.: 0.4122 g H_2S . — 6) 1.0601 g Sbst.: 0.2919 g H_2O . — 7) 1.1242 g Sbst.: 0.3067 g H_2O . — 0.3315 g Sbst.: 2.3480 g BaSO_4 .

0.1165 g Sbst. bewirkten in 14.87 g Benzol eine Depression von 0.61° . — 0.2282 g Sbst. bewirkten in 14.87 g Benzol eine Depression von 1.032°

H_2S_2 Ber. H_2S 51.5,

Gef. » 52.1^{**1)}, 48.1^{**2)}, 51.2^{**}, 50.15^{**3)}, 51.08^{**},

Ber. H 3.05, S 96.95.

Gef. » 3.06^{*}, 3.06^{*}, » 97.28^{*}.

Mol.-Gew. Ber. 66. Gef. 64, 74⁴⁾.

Dieser zweite Körper ist also das reine Hydrodisulfid, H_2S_2 , das Schwefelanalogon des Wasserstoffperoxyds H_2O_2 .

Reines Hydrotrisulfid geht beim Erhitzen im Vakuum (20 mm, Glycerinbad 100°) zu etwa $\frac{1}{3}$ in Hydrodisulfid über. Die Temperatur der Dämpfe betrug im Maximum 54° . Ca. $\frac{1}{3}$ destilliert unzersetzt, $\frac{1}{3}$ zerfällt in $\text{H}_2\text{S} + 2\text{S}$.

H_2S -Gehalt eines solchen Disulfids 52.9 $\frac{0}{100}$ ^{**}, theoretisch 51.5 $\frac{0}{100}$.

Hydrodisulfid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, gelbliche Flüssigkeit, etwa von der Konsistenz des Wassers. Die Dämpfe reizen Augen und Schleimhäute sehr stark. Es ist im allgemeinen reaktionsfähiger als das H_2S_3 , entspricht aber in seinem chemischen Verhalten letzterem durchaus. Es ist noch leichter entzündlich als Hydrotrisulfid. Mit destilliertem Wasser zersetzt es sich ziemlich rasch, mit Alkalien stürmisch. Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure verhält es sich wie das Trisulfid. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt beim Schütteln ziemlich rasche Zersetzung unter Abscheidung von weißem, amorphem Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Beim Eingießen in Alkohol erfolgte rapide Zersetzung; am Boden sammelt sich das stark zersetzte Produkt als schweres gelbes Öl. In salzsäurehaltigem Alkohol löst sich Hydrodisulfid zunächst klar; die Lösung wird aber nach einigen Sekunden weiß getrübt und scheidet unter Schwefelwasserstoffentwick-

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

2) Bei einem über Nacht gestandenen Präparat.

3) Bei einem nicht nochmals destillierten Präparat.

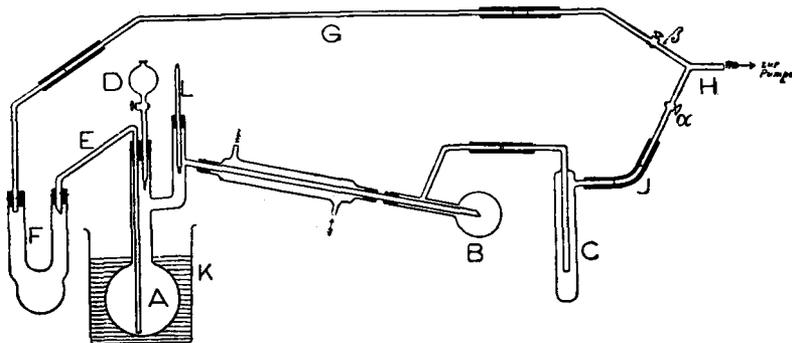
4) Schon beginnende Zersetzung in H_2S und S bemerkbar.

lung weißen, amorphen Schwefel aus. Mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Äther ist es in jedem Verhältnis unzersetzt mischbar. Die Lösungen sind farblos. Verdünnte ätherische Lösungen bleiben bei Zusatz von Alkohol klar, konzentrierte Lösungen zersetzen sich mit Alkohol rasch. Mit Silberoxyd reagiert die Verbindung wie das Trisulfid. Es löst in der Kälte viel Schwefel, der bei Zusatz von Benzol wieder ausfällt.

Bei den früheren Destillationen wurde im Prinzip stets ein gewöhnlicher Destillationsapparat angewendet und die gesamte Menge des zu destillierenden rohen Wasserstoffpersulfids auf einmal in den Destillierkolben gebracht. Aber diese Methode hat uns auf die Dauer doch nicht zufriedenstellende, schwankende und unsichere Resultate gegeben, was die Ausbeute an reinem H_2S_2 und H_2S_3 anbetrifft. Wir erhielten oft sehr gute Ausbeuten, sowohl an H_2S_3 , wie an H_2S_2 , oft so viel wie gar keine, oft eine spontane Zersetzung des rohen Wasserstoffpersulfids unter mächtiger Schwefelwasserstoffentwicklung. Dabei wich die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte keineswegs von H_2S_3 und H_2S_2 ab. Wir mußten uns also bemühen, eine Methode der Darstellung zu finden, die gleichmäßig gute Resultate ergab. Als eine Hauptbedingung für das Gelingen fanden wir die gute Absorption des entweichenden H_2S (wir führen diese jetzt mit Natronkalk durch). Weiter gab uns die Tatsache einen Hinweis, daß bei der Destillation die Ausbeute an Destillat nicht entsprechend der Vermehrung des rohen Wasserstoffpersulfids stieg; das Destillat ging anfänglich wohl flott, d. h. Tropfen nach Tropfen, über, wurde aber dann weniger und hörte auf, trotzdem das Rohpersulfid im Kolben noch sehr stark schäumte. Je kleinere Mengen Rohpersulfid man verwendete und je rascher man diese auf die Destillationstemperatur brachte, desto besser war relativ die Ausbeute an Destillat. Dabei erschien es sehr vorteilhaft, die heiße, leicht Zersetzung bewirkende Masse des Rückstandes ($S + H_2S_x$) während des Destillierens aus dem Kolben zu entfernen. Wir verließen deshalb die Methode, alles rohe Wasserstoffpersulfid auf einmal zu destillieren und arbeiteten portionenweise. Wir konstruierten dazu eine Vorrichtung, die es ermöglichte, eine große Anzahl kleinerer Portionen im gleichen Apparat zu destillieren und dabei ohne Aufhebung des Vakuums den halbflüssigen Rückstand aus dem Kolben zu entfernen. Diesen Apparat — er ist auf S. 1979 abgebildet — benutzten wir in der letzten Zeit fast ausschließlich. Das Wesentliche daran sind die Saugvorrichtung mit dem Behälter für den ausgesaugten Rückstand, sowie die beiden Hähne.

Der 300 ccm fassende Anschützkolben *A* ist mittels eines langen, mit Leitungswasser gekühlten Kühlrohres mit der Vorlage *B* (Fraktionier-

kolben zu 150 ccm) verbunden, diese mit dem stark abzukühlenden Gefäß *C*. Andererseits steht der Anschützkolben *A* durch das bis auf den Boden reichende Rohr *E* mit einem unten erweiterten U-Rohr *F* in Verbindung. Zur Pumpe führt über Natronkalk-, Chlorcalcium-



röhre und Manometer das Gabelrohr *H*, das durch entsprechende Stellung der Glashähne α und β entweder durch den Schlauch *J* mit dem Gefäß *C* oder durch Rohr *G* mit U-Rohr *F* verbunden werden kann. Die Beschickung des Kolbens *A* erfolgt durch den unten capillar ausgezogenen Tropftrichter *D*. — Die Handhabung des Apparates gestaltet sich in folgender Weise. Nachdem man durch die ganze Apparatur ca. 10 Minuten HCl -Gas geleitet hat, erhitzt man das Glycerinbad *K*, in welchem sich der Kolben *A* befindet, auf $110\text{--}125^\circ$ und evakuiert (α offen, β geschlossen) mit der Wasserluftpumpe auf ca. 20 mm. Dann läßt man bei derselben Hahnstellung aus *D* langsam 15 ccm Rohpersulfid einlaufen. Etwa 30 Sekunden nach Beginn des Einlaufens erfolgt lebhaftes Aufschäumen (nimmt man mehr als 15 ccm Wasserstoffpersulfid, so besteht Gefahr des Übersäumens) und Destillation in die Vorlage *B* in regelmäßiger Tropfenfolge. Die Temperatur der Dämpfe, abgelesen am Thermometer *L*, steigt dabei bis über 60° an. Bald läßt das Schäumen und die Destillation wieder nach; dann schließt man Hahn α und öffnet Hahn β . Nun wirkt das Vakuum durch Rohr *G*, Gefäß *F* und Rohr *E*, und saugt fast den ganzen Destillationsrückstand in das U-Rohr *F* über. Ist dieses geschehen, so öffnet man wieder Hahn α , schließt β , läßt wieder 15 ccm Persulfid einlaufen usw. Auf diese Weise geht die Destillation glatt und ohne Unterbrechung vor sich. Am Rohr *G* läßt sich mittels eines T-Stückes noch ein Sicherheitsventil zur Vermeidung des verfrühten Übersaugens anbringen. Das Destillat in Vorlage *B* ist fast reines H_2S_3 , es kann durch kurzes Wegsaugen von etwas H_2S und H_2S_2 und durch Ausfrieren und Abgießen vollständig rein erhalten werden. Das

Destillat in *C* ist H_2S_2 , das nach einmaliger Destillation unter Atmosphärendruck analysenrein ist.

Dieser Apparat¹⁾ dürfte sich oftmals bei Vakuumdestillationen empfehlen, wo der einfache Apparat versagt, besonders dort, wo große Mengen eines Körpers nicht gut ohne Zersetzung zu destillieren sind und wo es günstig ist, die Zersetzungsprodukte während der Destillation aus dem Kolben zu entfernen. Wir haben so die Quecksilberpumpe verlassen und schon bei den mit Wasserstrahlpumpen leicht erreichbaren Drucken von 20—30 mm konstant gute Ausbeute erhalten können, nämlich aus 100 ccm rohem Wasserstoffpersulfid 30—33 ccm H_2S_3 und 10—15 ccm H_2S_2 . Es entsteht entweder viel H_2S_3 und wenig H_2S_2 oder weniger H_2S_3 und mehr H_2S_2 . Jedenfalls ist es mit diesem Apparat für jeden Studenten ein leichtes, sich beliebige Mengen dieser 130 Jahre lang nicht herstellbaren Körper zu verschaffen, ohne durch viele Operationen oder durch starken Geruch belästigt zu werden oder zu belästigen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche wurden anfangs im Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München, später im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N. angestellt. Sie sind bereits seit $\frac{3}{4}$ Jahren abgeschlossen, ihre Veröffentlichung aber hat sich aus beruflichen Gründen verzögert.

Für ihre freundlichen Bemühungen um uns sagen wir Hrn. Prof. Dr. Rohde in München, dann den HHrn. Prof. Dr. Wittelschöfer, Prof. Dr. Rosenheim, Prof. Dr. Meyer und Privatdozent Dr. Koppel in Berlin herzlichen Dank.

338. Ignaz Bloch: Über Wasserstoffpersulfid.

IV. Zur Konstitution von Hydrodisulfid und von Hydrotrisulfid und zur Chemie der Schwefelverbindungen.

(Eingeg. am 27. Mai 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 11. Mai vom Verfasser.)

Von welcher Konstitution sind nun diese Hydropersulfide H_2S_2 und H_2S_3 ? Die Annahme Geuthers²⁾, es komme derartigen Verbindungen eine Formel mit mehrwertigem Wasserstoff zu, also $S:H \overset{III}{.}SH$ oder $H \overset{v}{S} SH$, wird heute wenige Anhänger finden. Die hauptsächlich konstitutionelle Annahme für die bisher dargestellten rohen Wasser-

¹⁾ Seine Konstruktion ist fast ausschließlich Hrn. Dr. Höhn zu verdanken (Bloch).

²⁾ Ann. d. Chem. **224**, 201 [1884].