

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.

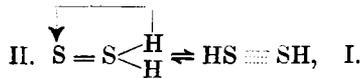
(Eingeg. am 27. Mai 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 11. Mai vom Verfasser.)

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-

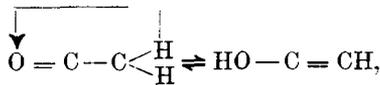
¹⁾ Seine Konstruktion ist fast ausschließlich Hrn. Dr. Höhn zu verdanken (Bloch).

²⁾ Ann. d. Chem. **224**, 201 [1884].

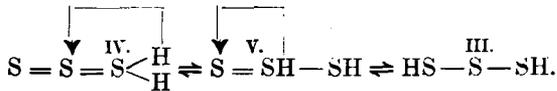
persulfide war die der Analogie zum Wasserstoffperoxyd gewesen. Nach dieser tatsächlich vielfach vorhandenen Analogie käme dem Hydrodisulfid, H_2S_2 , wohl eine Formel $HS.SH$, bzw. $HS:SH$ (I) oder $H_2S:S$ (II) zu; für das Hydrotrisulfid, H_2S_3 , kämen die Formeln $HS.S.SH$ (III) und $H_2S:S:S$ (IV) in Betracht, daneben jedoch, die, wie mir scheint, noch nicht diskutierte Formel $HS(S).SH$ (V) (abgesehen von Formeln wie $H_2S \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \\ S \end{smallmatrix}$, $H_2S \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix}$). Die bisher festgestellten Eigenschaften unserer reinen Verbindungen lassen vorläufig noch keine Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Formulierung zu. Immerhin bildet die Tatsache, daß H_2S_2 weniger gefärbt und beim Erhitzen verhältnismäßig beständig ist, ein Argument für die Formel $HS.SH$, während bei H_2S_3 die etwas stärkere Färbung und der sehr leichte Übergang in H_2S_2 , der beim Erhitzen stattfindet, für die Formel $HS(S).SH$, in zweiter Linie für die Kettenform $HS.S.SH$ sprechen. Ob aber den beiden Körpern unter den gewöhnlichen Verhältnissen überhaupt eine feste Formel zugeschrieben werden kann? Beide Formeln für H_2S_2 dürfen in gewisser Hinsicht als tautomer gelten.



entsprechend



ebenso die Formeln für H_2S_3 :



Es erscheint nun nicht ausgeschlossen, daß unter den gewöhnlichen Verhältnissen (bei gewöhnlicher Temperatur, normalem Luftdruck usw.) sich diese verschieden formulierten Körper nebeneinander oder ineinander übergehend vorfinden, daß aber unter anderen Verhältnissen diese Gleichgewichte sich nach der einen oder anderen Seite hin verschieben. So ist die Tatsache, daß beide Hydrosulfide, H_2S_2 und H_2S_3 , bei gewöhnlicher Temperatur gelb und verhältnismäßig wenig beständig, bei tiefer Temperatur aber farblos und beständig sind, vielleicht damit zu erklären, daß bei der tiefen Temperatur das Gleichgewicht sehr stark nach der einen Seite verschoben ist, z. B. zur Kettenformel hin, und daß Beimengungen der anderen

Formulierung nur in sehr geringem Maße vorhanden sind, oder auch daß die Tendenz zum Übergang in die anderen Formen, zur Verschiebung des Wasserstoffs im Molekül, bei tiefer Temperatur eine viel kleinere ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Umgekehrt nehmen die beiden Verbindungen bei höherer Temperatur eine dunklere Farbe an, wonach anzunehmen wäre, daß unter diesen Umständen das Gleichgewicht nach der anderen Seite hin verschoben oder die Tendenz zum Übergang ineinander eine erhöhte ist.

Hydrodisulfid, H_2S_2 , und Hydrotrisulfid, H_2S_3 , bilden zusammen mit dem Schwefelwasserstoff die niedrigsten bekannten Verbindungen der beiden Elemente S und H, und es liegt nahe, die beiden neuen Körper zu dem Schwefelwasserstoff in Beziehung zu bringen. Schon Blomstrand hat in der »Chemie der Jetztzeit« die Thionsäuren als vom Schwefelwasserstoff sich ableitend hingestellt. Ganz besonders prägnant aber hat Mendelejew¹⁾ den Schwefelwasserstoff als Grundkörper für die Ableitung der Wasserstoffpolysulfide erklärt. Er schreibt: »die Entstehung der Wasserstoffpolysulfide H_2S_n erklärt sich auf Grund des Substitutionsgesetzes in derselben Weise wie die Bildung der Grenzkohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ aus CH_4 , wenn man in Betracht zieht, daß der Schwefel H_2S bildet, dessen Molekül in H und HS geteilt werden kann. Der Rest HS ist H äquivalent. Ersetzt man den Wasserstoff in H_2S durch diesen Rest, so erhält man



oder im allgemeinen H_2S_n . In dieser Weise entstehen aus CH_4 die Homologen desselben, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, so daß die Verbindungen H_2S_n als die Homologen von H_2S erscheinen . . .« Unsere Auffindung der Wasserstoffpersulfide hat die Richtigkeit der Voraussagung von Mendelejew vorläufig insoweit bestätigt, als den neuen Körpern tatsächlich die Zusammensetzung H_2S_2 bzw. H_2S_3 zukommt, und daß in der H—S—Reihe H_2 — H_2S — H_2S_2 — H_2S_3 das folgende Glied sich vom vorhergehenden um die Differenz S unterscheidet, genau wie in den Grenzkohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ das folgende Glied aus dem vorhergehenden um die Differenz CH_2 wächst. Das Hydrotrisulfid ist aber nicht der letzte Körper dieser Reihe H_2S_n . Abgesehen von dem Hexasulfid, H_2S_6 , und dem Octosulfid, H_2S_8 , deren Bestehen nach der mehrfachen Charakterisierung ihrer Derivate uns nicht zweifelhaft erscheint²⁾, dürfte die Existenz höherer S—H—Verbindungen, d. h. solcher

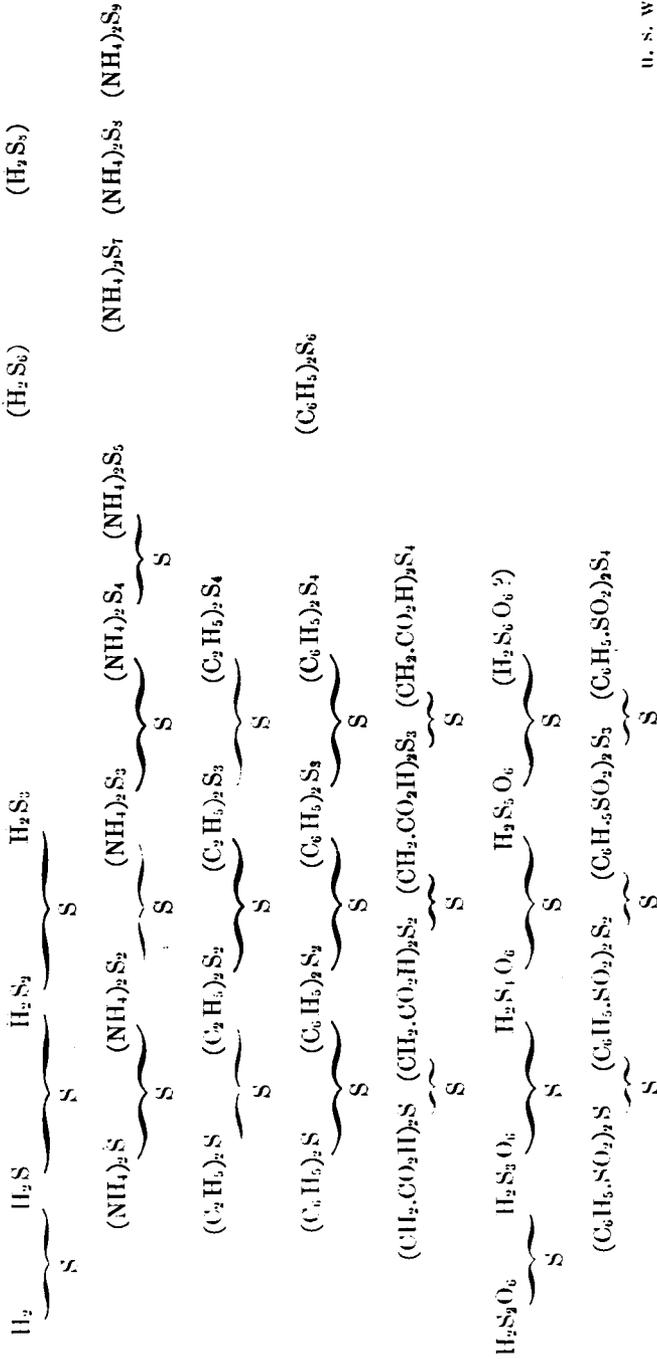
¹⁾ Grundlagen der Chemie, S. 896—897 [1891].

²⁾ Vergl. die 1. Abhandlung, S. 1965.

Verbindungen, die auf 2 Atome H mehr als 3 Atome S enthalten, mit Sicherheit aus folgender Überlegung hervorgehen: Reines H_2S_2 entsteht beim Erhitzen von H_2S_3 im Vakuum (vergl. S. 1977). H_2S_2 dürfte deshalb in dem rohen Wasserstoffpersulfid aus Natriumpolysulfid (Na_2S_4 — Na_2S_5), wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge enthalten, sondern erst bei der Destillation, etwa aus H_2S_3 , entstanden sein. Aber auch H_2S_3 dürfte nur zum geringen Teil im rohen Wasserstoffpersulfid enthalten sein. Reines H_2S_3 mischt sich mit Benzol in jedem Verhältnis und ohne Zersetzung; reines H_2S_3 löst auch eine große Menge Schwefel. Gießt man nun zu dieser Lösung von S in H_2S_3 Benzol, so fällt der in H_2S_3 physikalisch gelöste Schwefel wieder aus. Wäre also das rohe Wasserstoffpersulfid (aus Natriumpolysulfid) eine Lösung von Schwefel in H_2S_3 , so müßte, wenn man es mit Benzol versetzt, der gelöste Schwefel wieder ausfallen. Tatsächlich ist aber dieses rohe Wasserstoffpersulfid, frisch dargestellt, in Benzol klar löslich, und daraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Schwefel in ihm zum größten Teil nicht physikalisch gelöst, sondern chemisch gebunden ist. Danach ist es sehr wahrscheinlich, daß, wie H_2S_2 aus H_2S_3 , auch H_2S_3 selbst aus höheren Wasserstoffpolysulfiden entstanden ist, daß die Destillation, wie wir sie durchführen, zum größten Teil einen Abbau höherer Wasserstoffpolysulfide vorstellt, und daß es uns gelingen wird, dieser höheren S—H-Verbindungen habhaft zu werden.

Nun zeigen aber nicht nur die S—H-Verbindungen eine konstante Differenz S in ihrer Zusammensetzung, auch eine ganze Anzahl anderer Verbindungen mit mehr als 1 Atom Schwefel zeigt — vergl. die nachstehende Tabelle (S. 1984) — diesen Unterschied.

Man ersieht aus dieser (sehr unvollständigen) Zusammenstellung, daß zu einer systematischen Einteilung der Schwefelverbindungen die Differenz S mit Vorteil herangezogen werden kann. Weiter dürfte diese Zusammenstellung auch den Gedanken nahe legen, eine große Anzahl anorganischer und organischer Schwefelverbindungen auf ihren Charakter als Derivate von Schwefelwasserstoff und Wasserstoffpersulfiden zu prüfen, d. h. Phenyldisulfid z. B. nicht nur als Oxydationsprodukt der organischen Verbindung Thiophenol zu betrachten und so darzustellen, sondern es auch vom Standpunkt der Chemie des Schwefels aus als ein Substitutionsprodukt des Hydrodisulfids anzusehen und aus diesem, direkt oder indirekt von ihm ausgehend, durch Ersatz der beiden H-Atome durch Phenyl herzustellen. Man dürfte, wenn man diese Betrachtungs- und Arbeitsweise systematisch durchführt, — also auch auf H_2S_3 und die höheren Hydropersulfide überträgt — zu einer größeren Zahl neuer Verbindungen gelangen und auf diesem



U. S. W.

Umwege das Rätsel der Konstitution der Wasserstoffpersulfide wohl eher lösen als durch Untersuchungen an diesen Verbindungen selbst¹⁾.

Wir werden, dieser Absicht folgend, uns bemühen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Hydrodi- und -trisulfid weiter zu untersuchen, die schon in greifbarer Nähe liegenden höheren Polysulfide des Wasserstoffs aus den anorganischen Polysulfiden und den Polysulfiden der Alkaloide zu isolieren und gegen einander zu vergleichen. Ich bitte, die Bearbeitung dieses Programmes, soweit es nicht in die Arbeitssphäre anderer Fachgenossen eingreift, noch für einige Zeit meinen Mitarbeitern und mir überlassen zu wollen.

Bevor ich diese Mitteilungen schließe, ist es mir ein Bedürfnis, meinem ausgezeichneten Mitarbeiter, Hrn. Dr. Fritz Höhn, meinen besonderen Dank auch hier abzustatten; ohne seine uneigennütige Hingabe an die oft so unerquickliche Arbeit und ohne seine außerordentliche Experimentierkunst wären die zahlreichen Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung und Charakterisierung der neuen Körper boten, nicht so bald überwunden worden.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. In dem am 23. Mai ausgegebenen Heft dieser Berichte beschreibt A. Gutmann (S. 1651—1655) Reaktionen, welche er auf das Vorhandensein von Verbindungen C_2H_5SOH und C_2H_5SSH zurückführt. Die Isolierung des Körpers C_2H_5SSH würde neben der Herstellung von H_2S_2 und H_2S_3 eine weitere starke Stütze für die Mendelejewische Anschauung von der Homologie in S-H-Verbindungen bilden. Sie würde jedoch auch darüber hinaus den Schluß zulassen, daß nicht nur solche S-H-Verbindungen in einem homologen Verhältnisse stehen, in welchen die beiden H-Atome des Grundkörpers H_2S noch vorhanden sind, also H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 usw., sondern auch solche S-H-Verbindungen, in welchen eines dieser H-Atome substituiert ist, z. B. angewendet auf die Substitution von H durch $C_2H_5:H_2S$, $C_2H_5S.H$, $C_2H_5S.SH$. In dieser Verbindung mit 2 S-Atomen findet sich ein H-Atom vor, das Aussicht zu neuer Substitution durch SH, d. h. zur Gewinnung eines Äthylhydrotrisulfids bietet. Es sei in dieser Beziehung auch auf das Verhältnis von schwefliger Säure zu Thioschwefelsäure hingewiesen, $H.SO_3H \rightarrow HS.SO_3H$. Diese Verbindungen C_2H_5SH , C_2H_5SSH stellen die Zwischenreihe dar zwischen den Hydrosulfiden HSH, HSSH und ihren disubstituierten Derivaten, z. B. $C_2H_5SC_2H_5$, $C_2H_5SSC_2H_5$, in welcher letzteren die Substitution eines mit Schwefel verbundenen H-Atoms durch SH natürlich nicht mehr möglich ist. Ähnlich würde die Thioschwefelsäure, $H_2S.SO_3H$, die Zwischenstufe zwischen H_2S und einer Trithionsäure $HO_3S.S.SO_3H$ bilden.