

teilungen: Cholesterylacetat, Cholesterylchlorid, Cholestenon und Cholesten werden ebenso wie Cholesterin leicht von Ozon angegriffen und in Ozonide verwandelt, die sich aus Chloroformlösung als spröde Massen abscheiden und relativ sehr beständig sind. Sie werden von kochendem Wasser sehr langsam angegriffen unter Bildung harzartiger Substanzen, deren Reinigung in völlig befriedigender Weise bisher nicht durchgeführt werden konnte. Außerdem tritt stets derselbe angenehme Geruch auf, so daß aus allen diesen Ozoniden ein gleiches Spaltstück zu entstehen scheint.

#### 438. Rudolf Schenck und V. Falcke: Über das Wasserstoffpersulfid.

[Mitteilung aus dem Physik.-chem. Labor. der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Um den Parallelismus zwischen dem Polyphosphorwasserstoff  $P_{12}H_6$  und dem Polyschwefelwasserstoff zu studieren, haben wir schon vor mehr als Jahresfrist und zwar mit Erfolg Versuche unternommen, den letzteren Stoff im reinen Zustande darzustellen. Die jüngste Zeit hat nun mehrere Publikationen<sup>1)</sup> über das Wasserstoffpersulfid gebracht, insbesondere enthält das Heft Nr. 9 dieser Berichte größere Untersuchungen von Ignaz Bloch und Fritz Höhn über diesen Gegenstand. Diese Arbeiten veranlassen uns, unsere bisherigen Resultate der Öffentlichkeit zu übergeben. Sie zeigen in den wesentlichen Punkten Übereinstimmung mit dem, was diese Autoren über das Wasserstoffpersulfid berichten, und stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von Bruni und Borgo.

Zur Darstellung des Rohprodukts gingen wir aus vom Kaliumpolysulfid. Eine sulfit- und sulfatfreie Lösung des letzteren erhielten wir, indem wir 112 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser lösten, die Lösung unter Luftabschluß mit Schwefelwasserstoff sättigten, weitere 112 g Kaliumhydroxyd zugaben und in der Wärme ungefähr 150 g Schwefelblumen in kleinen Portionen zusetzten, deren Auflösung in einer halben Stunde fast völlig beendet war. Die rasch filtrierte Lauge wurde schnell gekühlt und sofort in 2 l reine konzentrierte Salzsäure eingegossen. Hierbei schied sich ein hellgelbes Öl ab,

<sup>1)</sup> Bruni und Borgo, Chem. Zentralbl. 1908, I, 595; W. Strecker, diese Berichte 41, 1105 [1908]; I. Bloch und F. Höhn, diese Berichte 41, 1461 [1908].

welches sich rasch absetzte, nach spätestens zehn Minuten von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde. Die Ausbeute an diesem Rohöl betrug ungefähr 130 g.

Das rohe Persulfid läßt sich nach dieser Behandlung ohne weitgehende Zersetzung mit Chlorcalcium trocknen und nach dem Abgießen von dem Trockenmittel im Vakuum destillieren. Zur Erzeugung eines höheren Vakuums bedienten wir uns einer Geryck-Ölluftpumpe (Patent Fleuss von A. Pfeiffer in Wetzlar), vor die wir mehrere mit Kalistückchen gefüllte Gefäße zur Absorption des Schwefelwasserstoffs und der übrigen schwefelhaltigen Produkte geschaltet hatten.

Wir bemerken gleich an dieser Stelle, daß wir alle Gefäße, welche zur Aufnahme von Wasserstoffpersulfid bestimmt waren, vor der Benutzung zur Entfernung der oberflächlichen Alkalischiicht, welche stets die Zersetzung des sehr labilen Persulfids auslöste, ausdämpften und mit Schwefelsäure auskochten. Auf diese Weise war es möglich, Produkte zu erhalten, welche genügend lange haltbar waren, um die Analysen ausführen und einige physikalische Konstanten bestimmen zu lassen.

Unter einem Druck von 4—5 mm und bei einer Temperatur von 43—50° ließ sich aus dem Rohprodukte eine fast farblose, stark lichtbrechende, in ihrem Aussehen an frisch destillierten Schwefelkohlenstoff erinnernde Flüssigkeit herausdestillieren. Die höher siedenden Fraktionen (bis 56°) zeigen eine deutliche Gelbfärbung und enthalten offenbar gelösten Schwefel.

Zur Untersuchung verwendeten wir die niedrig siedende Fraktion. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit Hilfe der Mohrschen Wage lieferte bei 15° die bei verschiedenen Präparaten etwas schwankenden Werte 1.56—1.61. Vermutlich sind diese etwas zu hoch, denn in vielen Fällen entstand auf dem Senkkörper ein Schwefelwasserstoffbläschen, welches den Auftrieb des festen Körpers vermehrte und eine zu hohe Dichte vortäuschte. Diese Vermutungen werden bestätigt durch die Blochschen Messungen, welche den Wert 1.496 ergaben.

Die Lichtbrechung der Flüssigkeit ist so stark, daß das uns zur Verfügung stehende Abbesche Refraktometer zur Bestimmung der Größe nicht mehr ausreichte, das Brechungsverhältnis für Natriumlicht ist größer als 1.70.

Der Geruch der Flüssigkeit ist ein charakteristischer, er erinnert an Campher und stimmt mit dem Geruch überein, welchen man bei der langsamen, unter Luminescenz erfolgenden Verbrennung des Schwefels (bei ungefähr 200°) wahrnimmt.

Sehr auffällig ist ferner die große Flüchtigkeit der Substanz. Zur Aufbewahrung hatten wir ein Gläschen mit frischem Wasserstoffpersulfid in einen mit Phosphorsäureanhydrid beschickten Exsiccator gebracht, nach kurzer Zeit bereits zeigte sich der Deckel des Exsiccators mit einer großen Zahl kleiner, stark lichtbrechender Tröpfchen des Persulfids bedeckt. Diese Flüchtigkeit erschwert sehr die Wägungen.

Daß das Wasserstoffpersulfid ein sehr labiler Stoff ist, daß er sich namentlich in Gegenwart kleiner Alkalimengen stürmisch in Schwefel und Schwefelwasserstoff spaltet, ist schon seit langer Zeit bekannt; dieser Umstand ist es ja, welcher einer Reindarstellung stets hindernd im Wege gestanden hat. Auch spitze und raue Gegenstände lösen den Zersetzungsvorgang aus.

Durch Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Äther wird das Wasserstoffpersulfid gelöst, es erfolgt aber auch hier, namentlich in ätherischer Lösung, der Zerfall in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Lange beständig ist die Substanz in trockenem, frisch destilliertem Bromoform; noch nach vierzehntägigem Stehen hinterblieb beim Abdunsten des Lösungsmittels, nicht wie bei den anderen, krystallisierter Schwefel, sondern ein dickes Öl mit den Eigenschaften des Persulfids.

Die Zusammensetzung des frisch bereiteten Wasserstoffpersulfids wurde in der folgenden Weise ermittelt. Wir machten von der Tatsache Gebrauch, daß sich das Wasserstoffpersulfid in Gegenwart von Äther rapide und vollständig in Schwefel und Schwefelwasserstoff zerlegt und erwärmten eine abgewogene Menge mit Äther längere Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und Trocknen wurde der aus krystallisiertem Schwefel bestehende Rückstand gewogen. Die Analyse ergibt das Verhältnis zwischen Schwefelwasserstoff und dem zurückgebliebenen Schwefel und zeigt, daß die Verbindung die Formel  $H_2S_3$  hat, also als Wasserstofftrisulfid aufzufassen ist.

Die Resultate waren die folgenden:

I. 0.5069 g Sbst. hinterließen	0.3263 g Schwefel, entsprechend	64.36 %.
II. 1.1366 » » »	0.7285 » » »	64.10 »
III. 1.3813 » » »	0.8843 » » »	64.02 »
IV. 0.4809 » » »	0.5298 » » »	64.39 »

Für die Formel  $H_2S_3$  berechnet sich ein theoretischer Wert von 65.29 %.

Ältere Präparate zeigen einen größeren Schwefelrückstand z. B.

I. 0.5118 g Sbst. hinterließen	0.3521 g Schwefel, entsprechend	68.80 %.
II. 0.8155 » » »	0.5647 » » »	69.23 »

Außer dem Schwefelrückstand haben wir auch den abgespaltenen Schwefelwasserstoff zu bestimmen gesucht. Eine abgewogene Menge des Persulfids wurde in einer Stöpselflasche mit einer abgemessenen Menge von Jodjodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt übergossen und nach der Zersetzung der Jodüberschuß zurücktitriert.

I. 0.2114 g Sbst. und 37 ccm J-JK-Lösung (Faktor 0.1799) brauchten 41 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (Faktor 0.0506).

II. 0.2280 g Sbst. und 35 ccm J-JK-Lösung (Faktor 0.1799) brauchten 35.4 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (Faktor 0.0506).

Daraus ergibt sich ein Schwefelwasserstoffgehalt von I. zu 33.89% von II. zu 33.66%. Der theoretische Wert für  $\text{H}_2\text{S}_3$  würde 34.71% sein.

Das Minus von 1% dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Präparat nicht ganz frisch zur Analyse gelangen konnte.

Aus diesen Daten ergibt sich als die wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung die der Formel  $\text{H}_2\text{S}_3$  entsprechende. Dieser Schluß wird bestätigt durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung. Das Molekulargewicht wurde ermittelt aus der Gefrierpunktserniedrigung, welche der Stoff beim Auflösen in Bromoform, also in dem Lösungsmittel, in welchem er keine Zersetzung erleidet, hervorbringt.

Folgende Daten wurden beobachtet:

I. 0.7549 g Sbst. in 52.89 g  $\text{HCBBr}_3$  ergaben eine Depression 1.99°.

II. 0.3074 » » » 67.17 » » » » 0.685°.

(Molekulardepression des Bromoforms = 144). Daraus folgt das Molekulargewicht

I. 103.3

II. 96.2 (berechnet für  $\text{H}_2\text{S}_3$  98.2).

Wir sind also zu ganz denselben Resultaten gelangt, wie I. Bloch und F. Höhn; die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids, welches man durch Destillation des Rohsulfids in sorgfältig von Alkalispuren befreiten Gefäßen erhält, entspricht der Formel  $\text{H}_2\text{S}_3$ . Da wir unsere Vorlagen nicht mit Kochsalz und Eis gekühlt haben, wie die beiden genannten Forscher, so ist uns das flüchtige Hydrodisulfid, welches in dem Rohsulfid ebenfalls enthalten ist, leider entgangen.