

handen. Wie wir zeigten, gibt es eine ganze Anzahl weiterer Borwasserstoffe, welche sich erstaunlich leicht aus einander bilden. Und auch die Borsäuren bieten noch ein vielversprechendes Arbeitsfeld, nachdem die Existenz von Hypoboraten erwiesen ist.

Offenbar ist das sogenannte Magnesiumborid eine kompliziert zusammengesetzte Substanz und seine Zersetzung durch Wasser und Säuren ein höchst verwickelter Vorgang. In diesem Schlusse begegnet sich unsere Untersuchung mit der jüngst erschienenen von Travers und Ray.

Die von uns beschriebenen Borwasserstoffe zeigen in manchen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit den — allerdings nur sehr unvollkommen bekannten — hochmolekularen Siliciumwasserstoffen, ein neuer Beweis dafür, wie nahe sich Bor und Silicium stehen.

Die eingehendere Erforschung der beiden von uns isolierten und der aus ihnen weiter zu erhaltenden Borwasserstoffe und ihrer Reaktionen, sowie die Verbesserung ihrer Darstellung sind unsere nächsten Ziele auf diesem Arbeitsgebiet.

#### 472. Alfred Stock und Paul Praetorius: Zur Kenntnis des Kohlensubdisulfids, $C_3S_2$ .

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Beim eingehenderen Studium des kürzlich beschriebenen<sup>1)</sup>, durch Verdampfen von Tellurelektroden mittels des Lichtbogens unter Schwefelkohlenstoff darzustellenden Tellurkohlenstoffs zeigte sich, daß letzterer stets eine aus Schwefel und Kohlenstoff bestehende, stechend riechende Beimengung<sup>2)</sup> enthielt. Diese erwies sich als die durch von Lengyel vor 20 Jahren in einer wenig beachteten Arbeit<sup>3)</sup> beschriebene Verbindung  $C_3S_2$ . Von Lengyel bezeichnete sie als »Tricarbonium-disulfid«. Da sie in allen Stücken, Formel, äußeren Eigenschaften, leichter Polymerisierung und auch Konstitution, wie wir hier zeigen werden, dem von Diels und Wolf entdeckten Kohlensuboxyd,  $C_3O_2$ , entspricht, nennt man sie zweckmäßig »Kohlensubdisulfid«.

<sup>1)</sup> Stock und Blumenthal, B. 44, 1832 [1911].

<sup>2)</sup> Vielleicht wird der stechende Geruch des Tellurkohlenstoffs nur durch die Beimengung verursacht.

<sup>3)</sup> B. 26, 2960 [1893]. Unseres Wissens wird  $C_3S_2$  nur einmal von Arctowski (Z. a. Ch. 8, 314 [1895]) erwähnt.

Von Lengyel erhielt das Kohlensubsulfid, indem er in den Dämpfen von am Rückflußkühler siedendem Schwefelkohlenstoff einige Stunden einen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden brennen ließ. Neben festen kohligten Produkten bildete sich eine rote Lösung, welche zur Entfernung von Schwefel mehrere Tage mit Kupferspänen behandelt wurde und beim Eindampfen in einem trocknen Luftstrom eine nur noch schwach schwefelkohlenstoffhaltige, rote, im Vakuum bei 60—70° fast unzersetzt destillierbare, unerträglich stechend riechende Flüssigkeit hinterließ. Letztere charakterisierte von Lengyel durch ziemlich gut stimmende Analysen und durch die Molekulargewichtsbestimmung (nach der Gefrierpunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel) als  $C_3S_2$ . Er teilte ferner mit, daß sich  $C_3S_2$  durch Brom in ein beständiges, festes, gelbes Bromid,  $C_3S_2Br_6$ , überführen läßt, daß es in freier Form sehr schnell in schwarze Substanzen, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, übergeht, und machte noch einige weitere qualitative Angaben über den neuen Stoff, dessen Konstitution er diskutierte, aber nicht bestimmte.

Für die Fortsetzung unserer Tellurkohlenstoff-Arbeit brauchten wir eine genauere Kenntnis des Kohlensubsulfids. Wir stellten es bei dieser Gelegenheit ganz rein dar, prüften verschiedene Wege zu seiner Gewinnung, bestimmten einige Konstanten des reinen Präparats und konnten durch die glatte Überführung des  $C_3S_2$  mit Anilin in das schon bekannte Thiomalonanilid beweisen, daß das Kohlensubsulfid dem Kohlensuboxyd entsprechend konstituiert und als S:C:C:C:S, ein Anhydrid der Thio-malonsäure, aufzufassend ist.

$C_3S_2$  läßt sich nach verschiedenen Verfahren aus Schwefelkohlenstoff darstellen. Man erhält zunächst immer verdünnte Schwefelkohlenstofflösungen, in denen sich außer  $C_3S_2$  wechselnde Mengen von Verunreinigungen, wie Schwefel, vielleicht auch Kohlenstoffpolysulfide, befinden. Diese Verunreinigungen, welche beim Eindampfen der Lösungen zurückbleiben, während  $C_3S_2$  verdampft, lassen sich durch Behandeln der Flüssigkeit mit Kupfer, das schon von Lengyel verwendete, zweckmäßiger und viel schneller durch Schütteln mit Quecksilber<sup>1)</sup> entfernen. In den hinterbleibenden reinen  $C_3S_2$ -Lösungen bestimmten wir den Gehalt an Kohlensubsulfid durch Eindampfen mit überschüssigem Brom und Wägen des Rückstandes, dessen Zusammensetzung der Formel  $C_3S_2Br_6$  entspricht (gefunden: 82.0 % Br, 11.3 % S; berechnet: 82.7 % Br,

<sup>1)</sup> Das aus dem Kupfer entstehende Kupfersulfid verringert auch den  $C_3S_2$ -Gehalt der Lösungen ziemlich rasch (s. u.). Quecksilbersulfid verursacht nur dann wesentliche Verluste, wenn die Menge der Verunreinigungen diejenige des  $C_3S_2$  sehr übertrifft.

11.1 % S). Wir überzeugten uns wiederholt, daß die Überführung des  $C_3S_2$  in das Bromid quantitativ verläuft.

Die Darstellung der  $C_3S_2$ -Lösung nach von Lengyel ist eine wenig angenehme Operation. Wir benutzten den in der von Lengyelschen Mitteilung beschriebenen und abgebildeten Apparat, dessen Größe wir, weil Zahlenangaben fehlen, möglichst der Zeichnung entsprechend wählten (Kölbchen von 400 ccm, darüber kugelförmige Erweiterung von etwa 1 l Inhalt für den Lichtbogen).

Das Glasgefäß, welches, vom Lichtbogen stark erhitzt, durch den aus dem Kühler zurückfließenden Schwefelkohlenstoff stellenweise wieder gekühlt wird, sprang bald. Die Ausbeuten an  $C_3S_2$  waren nach 15 Minuten langem Brennen des Lichtbogens (30 Ampere, 12 mm starke Elektroden) 0.05 g bis 0.09 g, je nachdem ein kürzerer oder längerer Lichtbogen benutzt wurde. Die Menge der neben  $C_3S_2$  entstehenden Produkte (im folgenden kurz als »Rückstand« bezeichnet) verhielt sich zu derjenigen des Kohlensubstoffs wie 1.6:1; zerfiel der Schwefelkohlenstoff bei der Reaktion einfach nach:  $3CS_2 = C_3S_2 + 4S$  (wobei der Rückstand reiner Schwefel sein müßte, was aber nicht der Fall ist), so berechnete sich dieses Verhältnis zu 1.3:1. Von Lengyel gibt seine Ausbeute an reinem  $C_3S_2$  nicht an. Er bekam nach 2- bis 3-stündigem Brennen des Bogens (10—40 Ampere) und nach dem Überleiten von Luft über die filtrierte und mit Kupfer behandelte Lösung 2—3 g einer Flüssigkeit, welche aber noch viel Schwefelkohlenstoff enthalten haben muß.

Als wir einen Lichtbogen zwischen 6 mm starken Graphitelektroden im flüssigen Schwefelkohlenstoff brennen ließen (110 V-Leitung mit Widerstand; 15 Ampere; 350 ccm  $CS_2$ ), entstanden nach 28-stündiger Brenndauer 1.25 g  $C_3S_2$  neben sehr viel Nebenprodukten (schwarze feste Teile; tiefbraune Lösung).

Daß die Bildung des  $C_3S_2$  bei diesen Versuchen wahrscheinlich auf die Zerlegung des  $CS_2$  durch die Hitze, nicht aber auf eine Reduktion durch den Kohlenstoff der Elektroden zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß  $C_3S_2$  auch beim Erhitzen von  $CS_2$ -Dämpfen im Quarzrohr entsteht. Wir benutzten einen ähnlichen Apparat wie bei der bekannten Darstellung des Diphenyls aus Benzoldämpfen. Reinsten, trocknen Schwefelkohlenstoff siedete in einem auf dem Wasserbad stehenden Kolben; seine Dämpfe durchströmten ein auf 800—1200° erhitztes leeres Quarzrohr und wurden sofort danach in einem Kühler kondensiert; die Flüssigkeit floß in den Kolben zurück. Bei den höheren Versuchstemperaturen schieden sich im erhitzten Teil des Quarzrohres schwarze Beschläge und an den dahinter liegenden kälteren Stellen Schwefel, Polymerisationsprodukte des  $C_3S_2$  und dergl. ab. Bei 800° fand noch keine Zersetzung des Schwefelkohlen-

stoffs statt: das Kondensat blieb vollständig farblos<sup>1)</sup>. Erst gegen 900° begann die Bildung von  $C_3S_2$ . Wie die Steigerung der Temperatur die Mengen des  $C_3S_2$  und des »Rückstandes« beeinflusste, zeigt die folgende Übersicht:

a)	bei 900°	in 12 Stunden	0.04 g	$C_3S_2$	und 0.15 g	»Rückstand«	(1 : 3.8),
b)	» 1000°	» 12 »	0.3 »	» »	» 0.6 »	»	(1 : 2.0),
c)	» 1100°	» 12 »	0.6 »	» »	» 1.55 »	»	(1 : 2.6),
d)	» 1200°	» 12 »	0.1 »	» »	» 4.6 »	»	(1 : 46 ).

Die besten Ausbeuten an  $C_3S_2$  werden also bei 1000 bis 1100° erhalten. Bei höherer Temperatur wird zwar mehr Schwefelkohlenstoff zersetzt, jedoch in anderer Weise. Die im glühenden Rohr abgeschiedene Kohle verringert die Ausbeute an  $C_3S_2$ . Als wir das Quarzrohr mit sorgfältig gewaschener und vorher im  $CS_2$ -Dampf ausgeglühter Holzkohle besickten, bekamen wir bei Temperaturen zwischen 900 und 1100° überhaupt kein  $C_3S_2$ , aber in 2½ Stunden über 5 g »Rückstand«. Dementsprechend sinkt die Ausbeute an  $C_3S_2$  auch, wenn der Versuch bei anfangs leerem Quarzrohr länger fortgesetzt wird und sich viel Kohle im Rohr niedergeschlagen hat. Als wir Versuch b mit dem schon einmal benutzten und nicht gereinigten Quarzrohr wiederholten, bekamen wir:

e) bei 1000° in 12 Stunden 0.24 g  $C_3S_2$  und 0.7 g »Rückstand« (1 : 2.9).

Der schädliche Einfluß des Kohlenstoffs erklärt auch, daß sich im technischen Roh-Schwefelkohlenstoff kein  $C_3S_2$  befindet.

Bei Gegenwart von Metallen, welche den Schwefelkohlenstoff unter Sulfidbildung reduzieren können, entsteht  $C_3S_2$  bei niedrigeren Temperaturen. Bei Benutzung eines mit Eisendrahtspiralen gefüllten Quarzrohres ließ sich schon unterhalb 800° die Bildung von sehr reinem  $C_3S_2$  beobachten. Allerdings hörte sie bald auf, weil sich der Eisendraht mit Sulfid überzog. So kamen wir auf den Gedanken,  $C_3S_2$  durch Verstäuben von Metallen im flüssigen Schwefelkohlenstoff mittels des Lichtbogens zu gewinnen, wobei ja immer neue Schichten des reduzierenden Metalles wirken können, und kehrten damit zu dem Verfahren zurück, welches uns zuerst mit dem  $C_3S_2$  in Berührung gebracht hatte. Die Versuchsanordnung war bei allen folgenden Versuchen die gleiche.

<sup>1)</sup> Arctowski (vergl. die oben zitierte Arbeit) beobachtete eine teilweise Zersetzung des  $CS_2$ , als er Schwefelkohlenstoff 15-mal durch ein auf 600° erhitztes Verbrennungsrohr destillierte. Offenbar benutzte er unreinen Schwefelkohlenstoff. Denn er gibt auch an, daß sich Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 175° stark verändere, was bei reinem Material sogar bei 200° noch nicht der Fall ist.

In einem wassergekühlten Kölbchen von 300 ccm Inhalt befanden sich 200 ccm Schwefelkohlenstoff und im letzteren zwei übereinander angeordnete Elektroden, deren untere aus Graphit, deren obere verschiebbare aus dem 5–6 mm starken Metallstab bestand. Ein Kohlendioxyd-Strom verhinderte die Entzündung des Schwefelkohlenstoffs durch die gelegentlich von den Elektroden abspringenden glühenden Teilchen. Die Dauer der einzelnen Versuche, die sämtlich mit einer Stromstärke von 5 Ampere (15 Volt Klemmenspannung) angestellt wurden, schwankte je nach der Geschwindigkeit, mit welcher das betreffende Metall verdampfte. Gesah letzteres leicht, so machten wir das Metall zur Kathode, andernfalls zur Anode. Die Verarbeitung der Lösungen, welche hier nur minimale Mengen »Rückstand« enthielten, geschah wie früher.

Metall	Brenn- dauer Minuten	Ver- dampft. Metall g	pro Stunde verd. Metall g	$C_3S_2$ mg	$C_3S_2$ pro g ver- dampft. Metall mg	$C_3S_2$ pro Stunde mg
a) Bi	15	12.0	48	7	0.6	28
b) Pb	25	12.5	30	12	1.0	29
c) Sn	18	7.0	23	18	2.6	60
d) Sb	25	7.0	17	16	2.3	38
e) Cd	60	3.5	3.5	21	6.0	21
f) Zn	60	0.8	0.8	32	40	32
g) Sb + 7% C	60	3.1	3.1	160	50	160

In allen Fällen bildeten sich große Mengen Metallsulfid, was dafür spricht, daß  $C_3S_2$  hier durch die Reduktion des Schwefelkohlenstoffs entstand.

Kupfer-, Eisen- und Aluminiumelektroden verdampften überhaupt nicht und gaben auch fast kein  $C_3S_2$ . Arsenelektroden lieferten reichlich  $C_3S_2$ , aber zugleich viel gelbes Arsen<sup>1)</sup>, welches die Lösung verunreinigte.

Die Versuche a bis f zeigen, daß die Ausbeuten an  $C_3S_2$  vom Elektroden-Metall wesentlich abhängig sind und lassen u. a. erkennen, daß verhältnismäßig wenig  $C_3S_2$  (bezogen auf den Verbrauch an Elektroden) entsteht, wenn das betreffende Metall sehr rasch verdampft. Im Einklang hiermit stieg die Ausbeute an  $C_3S_2$  auch bei Elektroden aus leicht verdampfendem Metall, wenn wir die Verdampfungsgeschwindigkeit des letzteren künstlich herabsetzten, was sich durch eine Beimischung von etwas Graphitpulver in beliebigem Grade erreichen ließ<sup>2)</sup>. Wir verwendeten für diese Versuche Anti-

<sup>1)</sup> Vergl. Stock und Siebert, B. 38, 966 [1905].

<sup>2)</sup> Ob und wie weit das Graphitpulver selbst die Bildung des  $C_3S_2$  begünstigt, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

mon, weil es am leichtesten zu pulvern und mit Graphit zu mischen war. Am meisten  $C_3S_2$  gaben Elektroden aus Antimon mit etwa 7% Graphit, wie wir sie bei Versuch g verwendeten. Die durch Vergrößerung der Stromstärke noch leicht zu vermehrende Ausbeute ist hier so hoch und in so verhältnismäßig kurzer Zeit zu erzielen, daß die Methode sich für die praktische Darstellung des Kohlensub-sulfids empfiehlt und von uns für die Beschaffung unseres Ausgangsmaterials für die später beschriebenen Versuche ausschließlich benutzt wurde. Bei höherem Graphitgehalt brennen die Elektroden zu langsam ab.

Wir gewannen das Kohlensubsulfid nach folgender Vorschrift:

40 g gepulvertes, durch Seide gesiebtes Antimon (»Antimon Kahlbaum«)<sup>1)</sup> und 3 g feinstes Graphitpulver (Acheson Graphite Co., Niagara Falls; Marke »Polishing Lead«) werden innig gemischt, mit 4 ccm Zuckerlösung (1:1) durchgeknetet und in einem schwach geölten Stahlzylinder mit gut schließendem Stempel zu einer Elektrode von 12 mm Dicke und 6–8 cm Länge gepreßt. Wir taten dies in einer größeren Drehbank, ließen die Elektrode mehrere Stunden in der Form und erhöhten von Zeit zu Zeit den Druck; die Zuckerlösung wird hierbei größtenteils wieder herausgepreßt. Die vorsichtig aus der Form herausgedrückte zerbrechliche Elektrode wird 12 Stunden im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann im Laufe einiger Stunden im Kohlendioxydstrom bis auf etwa 360° erhitzt. Sie ist nun gebrauchsfertig und ziemlich widerstandsfähig. Nach einiger Übung gelingt die Herstellung fehlerfreier Elektroden sehr leicht.

Ein einschließlich des Halses in fließendem Wasser gekühlter Rundkolben von 1 l Inhalt wird mit 750 ccm reinem Schwefelkohlenstoff (mit Quecksilber und Phosphorpentoxyd geschüttelt und destilliert) beschickt. Sein Hals trägt einen lose aufgesetzten Stopfen mit drei Bohrungen für ein Kohlendioxyd-Zuleitungsrohr und die etwa 6 mm starken Messing-Haltdrähte der beiden Elektroden. Die Kathode besteht aus einem Graphitzylinderchen von 1 cm Höhe und mindestens 1½ cm Durchmesser<sup>2)</sup>; sie wird an ihrer Unterseite von dem zweimal rechtwinklig gebogenen Messingdraht dicht über dem Boden des Kolbens gehalten. Über ihr steht die Antimon-Graphit-Anode; sie steckt in einer am Ende des Haltdrahtes befestigten Messinghülse. Der Draht gleitet mit schwacher Reibung in einer Messingrohrführung, die sich im Stopfen befindet, so daß die Anode leicht gehoben und gesenkt werden kann.

Stromquelle: 110 Volt-Leitung mit Widerstand; Stromstärke: 10–15 Am-pere; Klemmenspannung während des Versuches: ca. 30 Volt.

<sup>1)</sup> Das Antimon muß arsenfrei sein, weil sonst später gelbes Arsen entsteht.

<sup>2)</sup> Es ist wesentlich, daß ihr Durchmesser größer ist als derjenige der Anode, damit letztere rings gleichmäßig abbrennt.

Unter langsamem Einleiten von Kohlendioxyd bringt man die beiden Elektroden zur Berührung und zieht sie wieder etwas auseinander, so daß sich ein Lichtbogen bildet. Die Flüssigkeit wird bald durch verstäubtes Antimon und Kohle undurchsichtig. Das richtige Brennen des Lichtbogens läßt sich dann am Amperemeter erkennen, dessen Ausschlag um 10—20% unter dem bei Kurzschluß zu beobachtenden Maximum bleiben muß. Ist das Kühlwasser kalt genug, so arbeitet der Apparat minutenlang ohne Beaufsichtigung. Nach einiger Zeit setzen sich häufig, wie man beim Herausnehmen des Stopfens samt den Elektroden beobachten kann, auf der Graphitelektrode Antimonkügelchen an, die durch vorübergehenden Polwechsel zum Verschwinden zu bringen sind. 1 cm Elektrode brennt in  $\frac{1}{2}$  Stunde ab, so daß die Anode in etwa 3 Stunden aufgebraucht ist.

Die sehr stechend riechende, braunrote Flüssigkeit wird unter dem Abzug filtriert und, nachdem der zurückbleibende, schwarze, von winzigen metallischen Antimonkügelchen durchsetzte Schlamm mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen ist, mit ungefähr 200 g Quecksilber und etwas Phosphorpenoxyd eine Stunde geschüttelt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad auf 100 ccm eingeeengt und ist nun eine reine, etwa 1-proz. Lösung von  $C_3S_2$ , die sich im Dunkeln wochenlang ohne Zersetzung aufheben läßt. Ihr Gehalt kann durch Eindampfen mit Brom (s. oben) genau bestimmt werden.

In entsprechender Weise lassen sich die verdünnten  $C_3S_2$ -Lösungen verarbeiten, welche nach dem von Lengyelschen Verfahren oder durch Überhitzen von Schwefelkohlenstoffdämpfen im Quarzrohr erhalten werden. Wegen ihres höheren Gehaltes an »Rückstand« sind sie aber länger und mit mehr Quecksilber zu schütteln. Es empfiehlt sich, ihnen zunächst die Hauptmenge der Verunreinigungen durch mehrtägige Berührung mit Kupferdrahtnetz zu entziehen.

Zur Isolierung des reinen Kohlensubsulfids wird die 1-prozentige Lösung nochmals mit wenig Quecksilber und Phosphorpenoxyd geschüttelt und zunächst auf dem Wasserbad auf etwa  $\frac{1}{5}$ , dann im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe bei Zimmertemperatur bis zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs eingeeengt. Die zurückbleibende rote Flüssigkeit wird im Hochvakuum in eine gut gekühlte Vorlage destilliert. Wir evakuierten mit einer Gaede-Quecksilberluftpumpe und kühlten die Vorlage mit technischem flüssigen Ammoniak (ca.  $-40^\circ$ ). Das Kohlensubsulfid kondensiert sich in fast quantitativer Ausbeute in der Vorlage als feste, gelbrote Substanz, welche bei Zimmertemperatur zu einer leuchtend roten, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. So dargestellt, ist es von einer Reinheit, wie sie sich bei wenigen Stoffen erzielen läßt. Das

ergab sich besonders aus den genau übereinstimmenden Tensionen und Schmelzpunkten der verschiedenen Präparate. Es war ganz frei von Schwefelkohlenstoff; denn bei der Polymerisation größerer Mengen in evakuierten geschlossenen Gefäßen wurde der Druck, nachdem alles  $C_3S_2$  umgewandelt war, genau Null (s. u.).

0.1679 g Sbst.: 0.2214 g  $CO_2$ , 0.0025 g  $H_2O$ . — 0.1272 g Sbst.: 0.5937 g  $BaSO_4$ ; 0.1252 g Sbst.: 0.5854 g  $BaSO_4$ .

$C_3S_2$ . Ber. C 36.0, S 64.0, H —.

Gef. » 36.0, » 64.1, 64.3, » 0.17.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2917 g Sbst.: 14.32 g  $CS_2$ -Lösung; Siedepunkterhöhung: 0.46°. Gef.: M 106.3 (Theorie: 100.1).

Dampfdichtebestimmung. Wir füllten einen evakuierten Kolben von etwa 200 ccm Inhalt bei 60° mit dem gesättigten Dampf des  $C_3S_2$ , schmolzen den mit einem kurzen Quecksilbermanometer und einem Ansatzröhrchen versehenen Kolben vom Fäll-Apparat ab, erhitzen ihn samt Manometer usw. auf etwa 70°, maßen Druck und Temperatur und bestimmten nachträglich die Menge des im Kolben enthaltenen  $C_3S_2$ , indem wir das Ansatzröhrchen in flüssiger Luft kühlten, so daß sich alles  $C_3S_2$  darin kondensierte, abschmolzen, wogen, öffneten, von  $C_3S_2$  reinigten und leer zurückwogen. 197.3 ccm, 70.5°, 12.5 mm, 0.0124 g Sbst. Gef.: D = 53.5 (Theorie: 50.0).

Dichte (nach der Schwebemethode in  $CaCl_2$ -Lösung) bei 15°: 1.319<sup>1)</sup>.

Schmelzpunkt: — 0.5°.

Dampfdrucke: bei 20 30 40 50 60 70 80 90°

1 2 4 8 13 21 32 48 mm.

Schmelzpunkt und Dampfdrucke wurden an Präparaten verschiedener Darstellung völlig übereinstimmend gefunden. Oberhalb 90° ließen sich die Tensionen wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht bestimmen. Mit seiner Tension von etwa 1 mm verdampft das Kohlen-sulfid bei Zimmertemperatur an der Luft ziemlich schnell.

$C_3S_2$  mischt sich unverändert mit Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich nach kurzem Stehen. Wir untersuchten die Schwefelkohlenstofflösungen genauer. Sie sind bei großer Verdünnung lachsfarben, bei stärkerer Konzentration gelbbraun. Die 1-prozentige Lösung läßt den roten Teil des Spektrums bis 540  $\mu\mu$  und schwaches Licht von 435—415  $\mu\mu$  hindurch; die 0.1-proz. zeigt eine breite Absorptionsbande im Grün und Blau zwischen 530 und 455  $\mu\mu$ . Bei einem Gehalt an  $C_3S_2$  bis zu 1% sind die Lösungen im Dunkeln recht beständig, bei höherem Gehalt scheiden sie allmählich schwarze Substanzen, Polymerisationsprodukte des  $C_3S_2$ , aus.

<sup>1)</sup> Der von v. Lengyel angeführte Wert 1.27389 muß wohl auf einem Irrtum beruhen. Er kommt der Dichte des Schwefelkohlenstoffs (1.27) so nahe, daß er durch die Verunreinigung des  $C_3S_2$  mit  $CS_2$  nicht erklärt werden kann.



Dies tun auch die verdünntesten Lösungen im Sonnenlicht. Es ist schwierig, hierbei alles  $C_3S_2$  zu zersetzen, weil die Dunkelfärbung der Lösung und die sich an den Gefäßwänden bildenden schwarzen Krusten die weitere Einwirkung des Lichtes hindern. Dagegen findet beim Erhitzen der Schwefelkohlenstofflösungen auf  $200^\circ$  vollständige Abscheidung alles Gelösten statt. Metallisches Kupfer und Quecksilber bleiben in den Schwefelkohlenstofflösungen des  $C_3S_2$  blank. Die Sulfide, welche aus den beiden Metallen in Berührung mit Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff entstehen, entziehen, wie schon erwähnt wurde, das  $C_3S_2$  den Schwefelkohlenstofflösungen. Dies geschieht ziemlich schnell beim Kupfer, weit langsamer beim Quecksilber. Das Gewicht des Kupfersulfids, bei welchem wir die Erscheinung näher untersuchten, vergrößert sich dabei um dasjenige des verschwundenen  $C_3S_2$ . Offenbar findet zwischen letzterem und dem Sulfid eine langsame Additions-Reaktion statt. Es handelt sich dabei nicht um die gleich zu besprechende Polymerisation des  $C_3S_2$ ; denn das bei dieser entstehende Produkt wird durch Chlor in wäßriger Lösung nicht verändert, während die aus  $C_3S_2$  und Schwefelkupfer gebildete Substanz damit glatt zu oxydieren ist.

Besonders auffällig ist die auch schon durch von Lengyel studierte Eigenschaft des  $C_3S_2$ , sich spontan zu schwarzen, kohleähnlichen, nicht flüchtigen Substanzen zu polymerisieren. Bei Zimmertemperatur läßt das reine  $C_3S_2$  den Beginn dieser Selbstzersetzung erst nach einigen Stunden an einer Dunkelfärbung und Trübung erkennen. Bei  $100^\circ$  verwandelt es sich schon in wenigen Minuten in die feste schwarze Masse. von Lengyel meinte, daß dabei etwas Schwefelkohlenstoff entstehe. Bei reinem  $C_3S_2$  ist dies aber nicht der Fall. Erhitzt man es in evakuierten Gefäßen lange genug, so geht der Druck, der z. B. bei  $90^\circ$  anfangs 48 mm betrug, allmählich auf Null zurück. Auch Spuren von Schwefelkohlenstoff müßten sich durch bleibenden Druck bemerkbar machen. In der Messung des Druckes hat man ein sehr einfaches Mittel, die jeweils noch vorhandenen Mengen  $C_3S_2$  und aus ihnen die Geschwindigkeit der Zersetzung des letzteren zu bestimmen. Wir führten zwei derartige Versuche aus, und zwar in Gefäßen, bei denen das Verhältnis von Oberfläche zum Inhalt recht verschieden war. Das eine (Versuch I) bestand aus einem U-Rohr von 4 mm Weite und 4 ccm Inhalt, das andere (II) aus einer Kugel von 300 ccm Inhalt. Die auf die Volumeneinheit bezogenen Oberflächen verhielten sich bei I und II wie 13:1. Versuchstemperatur war  $90^\circ$ . Wir beobachteten die folgenden, mit den notwendigen Korrekturen versehenen Drucke:

I. Zeit in Minuten:	0	5	10	15	20	25	30	45	65	$\infty$			
Druck in mm:	42.3	27.0	18.5	13.3	10.2	8.1	6.5	3.6	1.6	0.			
II. Zeit in Min.:	0	5	20	35	65	95	125	215	305	425	545	985	$\infty$
Druck in mm:	42.3	40.0	35.8	32.0	26.8	22.6	19.8	13.6	10.0	7.0	4.6	2.0	0.

Die Anfangs-Zersetzungsgeschwindigkeiten verhalten sich bei I und II annähernd wie 13:1 (Druckverminderung um  $15\frac{1}{2}$  mm bei I in 5, bei II in 65 Minuten), sind also den Verhältnissen von Gefäßoberfläche zur Volumeneinheit proportional, d. h. der ausschlaggebende Vorgang spielt sich an der Gefäßwandung ab. Der Verlauf der Zersetzung wird nicht, wie man es unter diesen Umständen zunächst für das Wahrscheinlichste halten sollte, durch eine Adsorptionerscheinung<sup>1)</sup> bestimmt. Dann müßte nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender  $C_3S_2$ -Konzentration wachsen, während sie in Wirklichkeit kleiner wird. Der Reaktionsverlauf entspricht vielmehr einigermaßen demjenigen einer bimolekularen Reaktion, wie die annähernde Konstanz der nach der Gleichung  $k = \frac{x}{t a(a-x)}$  aus Versuch II berechneten Werte ( $x =$  nach der Zeit  $t$  zersetzte Menge) zeigt:

t	x	k 10 <sup>4</sup>	t	x	k 10 <sup>4</sup>
0	0		125	0.53	90
5	0.05	105	215	0.68	99
20	0.15	90	305	0.76	104
35	0.24	90	425	0.84	122
65	0.35	90	545	0.89	148
95	0.47	93			

Der Reaktionsgang bei I liegt zwischen demjenigen einer mono- und einer dimolekularen Reaktion. Bei dem kleinen Gefäßvolumen muß aber hier die durch die schnelle Abscheidung des Polymerisationsproduktes verursachte Änderung der Oberfläche störend wirken.

Eine der möglichen Erklärungen für diesen Reaktionsverlauf besteht in der Annahme, daß zunächst 2 Moleküle  $C_3S_2$  im Gasraum mit einander reagieren, und daß das aus ihnen entstehende Kondensationsprodukt sich an der Gefäßwand zu der offenbar hochmolekularen festen schwarzen Substanz polymerisiert.

Diese schwarze Substanz wird durch Wasser, Natronlauge, Salzsäure und auch durch Chlorwasser nicht verändert. Im Vakuum erhitzt, zerfällt sie im wesentlichen in Schwefelkohlenstoff und einen bei dunkler Rotglut beständigen kohleähnlichen Rückstand, der

<sup>1)</sup> Vergl. Stock und Bodenstein: Zur Theorie der Antimonwasserstoffzersetzung, B. 40, 570 [1907].

noch große Mengen Schwefel (bei einer Analyse fanden wir 39 %) enthält. Diese Zersetzung entspricht ganz dem Verhalten der Polymerisationsprodukte des Kohlensuboxyds<sup>1)</sup>.

Das Kohlensubsulfid reagiert mit Anilin sehr glatt nach der Gleichung:



und liefert das von Reißert aus Malonanilid und Phosphorpentasulfid dargestellte<sup>2)</sup> Thio-malonanilid.

10 ccm einer 5-proz. Lösung von frisch dargestelltem  $\text{C}_3\text{S}_2$  in Benzol wurden mit 10.1 ccm einer 9.3-proz. benzolischen Anilininlösung, d. i. mit etwas mehr als der nach der obigen Gleichung berechneten Menge Anilin, versetzt. Die Mischung erwärmte sich, verlor den stechenden Geruch des  $\text{C}_3\text{S}_2$  und erstarrte zu einem Brei von Krystallnadeln<sup>3)</sup>. Die Mutterlauge färbte sich allmählich dunkelrot. Wir verdünnten sie mit 40 ccm Benzol und filtrierten die Krystalle nach  $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen in der Kälte ab. Die Menge der mit wenig Benzol nachgewaschenen und getrockneten hellbraunen Krystalle betrug 1.1 g (berechnet für das Thiomalonanilid: 1.4 g). Die Substanz wurde noch einmal aus 60 ccm Benzol umkrystallisiert. Ausbeute: 0.85 g gelblicher, verfilzter Nadeln, welche bei 150—151° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen und ihren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht änderten. Reißert gibt den Schnmp. 149° für das Thiomalonanilid an. Auf letzteres stimmte die Analyse unserer Substanz genau.

0.1539 g Sbst.: 0.3571 g  $\text{CO}_2$ , 0.0688 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1511 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1070 g Sbst.: 0.1736 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ . Ber. C 62.9, H 5.0, N 9.8, S 22.4.

Gef. » 63.3, » 5.0, » 9.6, » 22.3.

An der Gleichheit unseres und des Reißertschen Präparates ist nicht zu zweifeln. Da die Konstitution des letzteren feststeht, ist damit auch der enge Zusammenhang zwischen dem Kohlensubsulfid und der Malonsäure bewiesen.  $\text{C}_3\text{S}_2$  entspricht also in seiner Struktur dem Kohlensuboxyd, dem es, wie schon früher betont wurde, auch durch seinen unerträglich stechenden Geruch und seine Neigung zur Polymerisation auffallend ähnlich ist.

<sup>1)</sup> Diels und Meyerheim, B. 40, 357 [1907].

<sup>2)</sup> B. 39, 3298 [1906].

<sup>3)</sup> Beim Zusammenbringen verdünnterer Lösungen ist die Ausbeute an den Krystallen viel schlechter. Es überwiegen dann Nebenreaktionen.