Ueber

Schwefelverbindungen

von

Dr. Heinrich Böttger.

I. Die Polysulfide des Natriums.

Berzelius erhielt die Schwefelverbindungen von Kalium und Natrium durch Erhitzen der kohlensauren Salze dieser Metalle mit Schwefel bis zu bestimmten Temperaturen. Schöne[1]) stellte die Polysulfide des Kaliums auf nassem Wege dar.

1. Natriummonosulfid.

In einer tubulirten, mit einem Rückflusskühler verbundenen Retorte, durch welche ein Strom trocknen Wasserstoffs geleitet wird, wurden 50 Gr. gröblich zerkleinertes Natriumhydroxyd in etwa der vierfachen Menge Alkohol gelöst. Die filtrirte, schwach gelblich gefärbte Lösung wurde in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Hierbei scheidet sich anfangs eine weisse krystallinische Masse aus, welche an Menge so zunimmt, dass bald die ganze Lösung erstarrt, welche aber beim weitern Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder verschwindet, sodass, wenn die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, eine ganz homogene Lösung entstanden ist. Zu derselben wurde die zweite Hälfte der alkoholischen Natronlösung in einem verschliessbaren Cylinder gefügt. Das Natriummonosulfid scheidet sich hierbei als ein weisser, kleinkrystallinischer Körper aus, welcher sich beim Erhitzen im Wasserbade auf 90° löst und sich dann beim langsamen Erkalten in Form langer prismatischer Krystalle wieder ausscheidet. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen werden die Krystalle von den bei-

---

[1]) Pogg. Ann. CXXXI,407.

gemengten Verunreinigungen, welche sich auf dem Boden des Cylinders absetzen, befreit, sodann rasch durch Pressen zwischen Fliesspapier und endlich durch kurzes Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Beim längern Stehen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle. So verloren 1,7032 Gr. derselben:

		Gr.			Tagen	Gr.
während	1 Stunde	0,0008 = 0,05 % ;	während		14	0,1572 = 9,2 %
„	5 Stunden	0,0176 = 1,1 % ;	„		18	0,1988 = 11,6 %
„	20 „	0,0464 = 2,7 % ;	„		25	0,2416 = 14,2 %
„	25 „	0,0587 = 3,4 % ;	„		32	0,2786 = 16,0 %
„	4 Tagen	0,0881 = 5,1 % ;	„		39	0,3421 = 20,0 %
„	11 „	0,1321 = 7,7 %.				

Dass der Verlust in der That von Krystallwasser und nicht, wie dies ja auch möglich war, von Alkohol herrührte, wurde durch Erhitzen eines Theiles der Krystalle im Oelbade auf 120° konstatirt. Bei dieser Temperatur schmelzen die Krystalle und es destillirt eine farb-, geruch- und geschmacklose, nicht brennbare Flüssigkeit über, welche bei 100° siedet.

Die Menge des Krystallwassers lässt sich durch Erhitzen der Krystalle im Porzellantiegel nicht bestimmen, weil sowohl beim Erwärmen im Luftbad, als auch beim nachherigen Erkalten im Exsiccator eine Oxydation des Schwefelnatriums erfolgt. 1,5066 Gr. der Krystalle zeigten nach dem Erwärmen auf 180°, unmittelbar nachdem der Tiegel wieder erkaltet war, einen Gewichtsverlust von 0,7042, Gr. = 46,5 %. Nachdem aber der Tiegel einige Stunden im Exsiccator gestanden hatte, betrug der Verlust nur noch 0,6273 Gr. = 41,6 %. Es hatte mithin die Substanz während dieser Zeit ca. 5 % Sauerstoff aufgenommen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde deshalb in der Weise ausgeführt, dass man die Krystalle in einem Kugelrohr mittelst des Luftbades erhitzte, während gleichzeitig trocknes Wasserstoffgas [1]) das Rohr durchströmte. Die Krystalle verlieren das Wasser vollständig beim Erwärmen auf 180°. Auf diese Weise behandelt zeigten

[1]) Gelegentlich der Bestimmung des Wassergehaltes der Krystalle wurde das Verhalten derselben gegen Kohlensäure sowohl bei Ausschluss als bei Gegenwart von Wasser einer Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich, dass die Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser das Schwefelnatrium schon in der Kälte vollständig unter Bildung von Natriumcarbonat und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, während sie aus dem, vorher entwässerten Natriumsulfid nur zum Theil und erst bei höherer Temperatur den Schwefel zu vertrei-

1,7119 Gr. der Substanz einen Verlust von 0,8908 Gr. = 52,0 %
3,3749 „ „ „ „ „ „ 1,7912 „ = 53,0 %
0,9645 „ „ „ „ „ „ 0,5153 „ = 53,4 %.
Dieser Verlust entspricht 5 Mischungsgew. Krystallwasser.

Beim Erwärmen auf 100° verloren 0,4860 Gr. der Krystalle bloss 0,1579 Gr. = 32,5 % Wasser. Dieser Verlust entspricht 3 Mischungsgew. Krystallwasser.

Die entwässerte Substanz nimmt Wasser in sehr reichlicher Menge wieder auf und bildet damit allmählich einen dicken Brei. 0,4100 Gr. der entwässerten Krystalle zeigten folgende Gewichtszunahmen:

Nach 4 Stunden 0,0622 Gr. = 15,1 %
„ 22 „ 0,3013 „ = 73,4 %
„ 48 „ 0,6262 „ = 152,7 %.

Die Bestimmung der in den Krystallen enthaltenen Schwefelmenge wird in der Weise ausgeführt, dass man die wässerige Lösung der Krystalle mittelst neutraler Cuprisulfatlösung zersetzt, das gefällte Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure oxyditr und die hierdurch entstehende Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung des Natriums befreit man die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit, indem man Schwefelwasserstoffgas in dieselbe einleitet, vom überschüssigen Kupfer, verdampft zur Trockne und bestimmt das Natrium als Sulfat.

2,2970 Gr. der wasserhaltigen Substanz gaben 3,0868 Gr. SO^4Ba^2, woraus sich 0,4248 Gr. = 18,5 % S berechnen. Ferner wurden 1,8726 Gr. SO^4Na^2 erhalten, welche Menge 0,6066 Gr. = 26,5 % Na entspricht. Die gefundenen Schwefel- und Natrium-Mengen stehen genau im Mischungsgewichtsverhältniss = 1 : 2.

		ber.	gef.
Na^2	= 46	27,4	26,5
S	= 32	19,0	18,5
$5\,OH^2$	= 90	53,6	—
	168	100,0	

---

ben im Stande ist, wie folgende Versuchsreihe beweist. 0,3842 Gr. entwässertes Natriummonosulfid zeigten beim Ueberleiten von CO^2

in der Kälte	eine	Zunahme	von	0,0025	Gr.	=	0,6 %
bei 100°	„	„	„	0,0055	„	=	1,4 %
„ 150°	„	„	„	0,0100	„	=	2,6 %
„ 180°	„	„	„	0,0169	„	=	4,4 %
„ 200°	„	„	„	0,0415	„	=	10,8 %
„ 210°	„	„	„	0,0600	„	=	15,6 %
„ 230°	„	„	„	0,0790	„	=	20,5 %.

Der Grund der Abweichungen liegt wahrscheinlich in der Leichtigkeit, mit welcher die Krystalle beim Trocknen über Schwefelsäure das Wasser verlieren.

2. Natriumbisulfid.

Um dasselbe darzustellen verwandelt man eine alkoholische Natronlösung, deren Natriumgehalt man vorher bestimmt hat, auf die oben angegebene Weise in Natriummonosulfid und löst in demselben die zur Bildung des Bisulfids erforderliche Schwefelmenge. 211 Gr. einer alkoholischen Natronlösung, deren Natriumgehalt 9,8 % betrug, wurden in Einfach-Schwefelnatrium verwandelt, und zu demselben sodann 14,3 Gr. (gewaschene) Schwefelblumen gefügt. Beim Erwärmen im Wasserbade löste sich der Schwefel leicht auf, und aus der, in der Wärme dunkelbraunen, beim Erkalten heller werdenden Lösung, schieden sich beim Erkalten schwefelgelbe, in strahlige Drusen gruppirte Krystalle aus. Dieselben werden zuerst durch Pressen zwischen Fliesspapier und dann durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Sie verwittern über Schwefelsäure nicht.

Die Bestimmung des Schwefel-, wie des Natriumgehaltes wurde auf die bereits angegebene Weise ausgeführt.

0,9532 Gr. der Substanz gaben 2,2314 Gr. SO^4Ba^2. Dies entspricht 0,3069 Gr. = 32,2 % S. Ferner wurden 0,6920 Gr. SO^4Na^2 erhalten, woraus sich 0,2240 Gr. = 23,3 % Na berechnen. Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

		ber.	gef.
Na^2	= 46	23,0	23,3
S^2	= 64	32,0	32,2
$5\ OH^2$	= 90	45,0	[44,5]
	200	100,0	100,0.

Das Natriumbisulfid verliert bereits bei 45° einen Theil seines Krystallwassers; beim Erhitzen auf 100° schmilzt es zu einer rothbraunen Masse und verliert im Ganzen dabei 3 Mgte Krystallwasser.

0,5018 Gr. der Krystalle verloren bei 100° 0,1537 Gr. = 30,6 % OH^2.

3. Natriumtrisulfid.

149 Gr. einer 7,6 % Na enthaltenden alkoholischen Lösung von Aetznatron wurden in Natriummonosulfid verwandelt und zu demselben wurde die zur Bildung des Trisulfids erforderliche Menge Schwefel (14,3 Gr.) gefügt. Der Schwefel löst sich leicht auf,

wenn man den gut verschlossenen Cylinder, in welchem die Darstellung erfolgt, im Wasserbade auf etwa 90° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung bei Winterkälte (— 10° C.) dunkel goldgelbe, concentrisch gruppirte Krystalle aus, deren Analyse folgende Resultate ergab.

0,5037 Gr. der Substanz verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 190° 0,1461 Gr. = 26,6% Wasser. Die wasserfreie Verbindung lieferte alsdann 1,9167 Gr. SO^4Ba^2, woraus sich 0,2632 Gr. = 49,8% S berechnen. Endlich wurden aus derselben 0,3845 Gr. SO^4Na^2 erhalten, welche Menge 0,1247 Gr. = 23,5% Na entspricht. Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

		ber.	gef.
Na^2	= 46	23,4	23,5
S^3	= 96	48,9	49,8
$3\,OH^2$	= 54	27,7	26,6
	196	100,0	99,9.

Beim Erwärmen auf 100° verloren 0,5037 Gr. der Krystalle unter Schmelzen zu einer leberbraunen Masse 0,0941 Gr. = 17,7% Wasser, welcher Verlust 2 Mischungsgewichten entspricht.

Die Krystalle halten sich einige Zeit an der Luft unverändert. Später verwittern sie auch beim Aufbewahren im verschlossenen Glase und verändern dabei ihre Farbe.

4. Natriumtetrasulfid.

207 Gr. einer alkoholischen Natronlösung, welche 7,9% Na enthielt, wurden in Natriummonosulfid verwandelt, und in demselben sodann unter Anwendung der Hitze eines Wasserbades die berechnete Menge Schwefel (33,9 Gr.) gelöst. Aus der in der Kälte hellrothen Lösung schieden sich, auch bei einer Temperatur von — 23° keine Krystalle aus, und erst, nachdem die Lösung durch Abdestilliren der Hälfte des angewandten Alkohols concentrirt worden war, wurden bei — 15° orangerothe, gleichfalls concentrisch gruppirte Krystalle erhalten.

0,9042 Gr. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 120° 0,3977 Gr. = 46,0% Wasser. Ferner wurden aus der angewandten Substanzmenge 2,6132 Gr. SO^4Ba^2 und 0,3979 Gr. SO^4Na^2 erhalten, woraus sich 0,3589 Gr. = 39,7% S und 0,1289 Gr. = 14,2% Na berechnen.

Die Ergebnisse der Analyse führen zu der Formel $Na^2S^4 + 8\ OH^2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		ber.	gef.
Na^2 =	46	14,4	14,2
S^4 =	128	40,2	39,7
$8\ OH^2$ =	144	45,4	46,0
	318	100,0	99,9.

Die Krystalle des Natriumtetrasulfids verwittern sehr leicht über Schwefelsäure und verlieren schon bei 40° einen Theil des in ihnen enthaltenen Krystallwassers. Bei 100° sind sie im Wasserstoffstrom noch vollständig unzersetzbar; bei höherer Temperatur aber entweicht ein Theil ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff.

5. Natriumpentasulfid.

In dem aus 183 Gr. einer 8,2% Na haltigen alkoholischen Natronlösung bereiteten Natriummonosulfid wurden die zur Bildung des Pentasulfids erforderlichen 42,0 Gr. Schwefel gelöst. Aus der Lösung schieden sich nach einigen Tagen bei Winterkälte Krystalle von Natriumtetrasulfid ab, und erst, nachdem aus der Mutterlauge derselben die Hälfte des Alkohols durch Abdestilliren entfernt war, wurden bei einer durchschnittlichen Temperatur von — 5° dunkel orangegelbe Krystalle des Pentasulfids erhalten.

0,5392 Gr. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren beim Erwärmen auf 100° 0,2239 Gr. = 41,6% Wasser. Ferner gab die angewandte Substanzmenge 1,7780 Gr. SO^4Ba^2 und 0,2129 Gr. SO^4Na^2, woraus ein Schwefelgehalt von 0,2442 Gr. = 45,3% und ein Natriumgehalt von 0,0689 Gr. = 12,8% sich berechnet.

Diese Ergebnisse führen zu folgender Formel:

		ber.	gef.
Na^2 =	46	41,1	41,6
S^5 =	110	13,1	12,8
$8\ OH^2$ =	144	45,7	45,3
	350	100,0	99,7.

Das Natriumpentasulfid verliert bereits bei 100° im Wasserstoffstrom einen Theil seines Schwefelgehaltes; bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Das Natriumpentasulfid vermag, wie schon Berzelius[1]) be-

[1]) Pogg. Ann. CXXXI, 404.

merkt überschüssigen Schwefel aufzulösen, welcher sich beim Erkalten in kleinen Krystallen wieder ausscheidet.

Der Krystallwassergehalt des Natriummono- und des Natriumtetrasulfids stimmt mit demjenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen überein, welche Schöne dargestellt hat. Durch Kochen der wässerigen Lösung des Natriummonosulfids mit überschüssigem Schwefel erhielt Schöne nach dem Eindampfen bis zur Syrupconsistenz auf nachherigen Zusatz von absoluten Alkohol das Natriumtetrasulfid in Gestalt hellgelber Warzen, welche 6 Mischungsgewichte Krystallwasser enthielten. Der Unterschied im Krystallwassergehalt scheint durch die Verschiedenheit der Temperatur, bei welcher die Krystalle in beiden Fällen erhalten wurden, mitbedingt zu sein.

II. Zur Constitution der Alkalipolysulfide.

Die Anhänger der Monovalenztheorie erklären die Constitution der Alkalipolysulfide durch eine kettenförmige Aneinanderreihung mehrerer Atome zweiwerthigen Schwefels, welche sich unter einander mit je einer Affinität binden, während die zuletzt übrig bleibenden zwei Affinitäten durch 2 Atome des einwerthigen Alkalimetalls beschäftigt werden. Nach dieser Ansicht ist z. B. die Constitution des Natriumpentasulfids:

$$Na^2S^5 = \overset{I}{Na}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{I}{Na}.$$

Gegen diese Auffassuug lassen sich alle Einwürfe geltend machen, welche gegen die constante Valenz der Elemente überhaupt erhoben worden sind[1]).

Unter den Vertretern der wechselnden Valenz der Elemente sind die Ansichten, über die Constitution der in Frage stehenden Verbindungen getheilt. Die Einen lassen die Valenz des Schwefels in denselben ungeändert, und nur diejenige des Alkalimetalls variiren; nach den Andern ist in den Polysulfiden die Werthigkeit des Metalls constant, dagegen diejenige des Schwefels veränderlich. Zu den Anhängern der erstern Ansicht gehört Geuther. Nach demselben[2]) ist die Constitution der den Natriumpolysulfiden ganz analogen Kaliumpolysulfide in folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht:

$$K^2S = \overset{I\ II}{K^2S};\ KS = \overset{II\ II}{KS};\ K^2S^3 = \overset{III\ II}{K^2S^3};\ K^2S^4 = \overset{IV\ II}{K^2S^4}$$

$$K^2S^5 = \overset{V\ II}{K^2S^5}$$

---

[1]) Vgl. hierzu Geuther in

[2]) Lehrb. d. Chemie pag. 222.

indessen ist die Annahme eines bi- und tetravalenten Kaliums unnöthig, man kann vielmehr auch die folgenden Formeln schreiben:

$$K^2S = \left.\begin{matrix} K \\ \overset{I}{K} \end{matrix}\right\} \overset{II}{S};\quad K^2S^2 = \overset{III}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ - \overset{III}{K}\text{-}\overset{II}{S} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \overset{III}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ - \overset{II}{S}\text{-}\overset{I}{K} \end{matrix};$$

$$K^2S^3 = \overset{III}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ - \overset{II}{S} - \overset{III}{K} = \overset{II}{S} \end{matrix};\quad K^2S^4 = \overset{V}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ = S \\ - \overset{V}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ = \overset{II}{S} \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{oder}$$

$$\overset{V}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ = \overset{II}{S} \\ - \overset{II}{S} - \overset{III}{K} = \overset{II}{S} \end{matrix};\quad K^2S^5 = \overset{V}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ = S \\ - S - \overset{V}{K} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ = S \end{matrix} \end{matrix}$$

Zu den Anhängern der letzteren Ansicht gehört Drechsel[1]). Nach demselben ist das Tetra- und das Pentasulfid analog dem Sulfit und dem Sulfat des Natriums constituirt. Er schreibt

$$Na^2S^4 = \overset{IV}{S} \begin{matrix} = \overset{II}{S} \\ - SNa \\ - SNa \end{matrix} \quad \text{analog} \quad Na^2(SO^3) = \overset{IV}{S} \begin{matrix} = O \\ - ONa \\ - ONa \end{matrix}$$

$$Na^2S^5 = \overset{VI}{S} \begin{matrix} \equiv \overset{II}{S^2} \\ - SNa \\ - SNa \end{matrix} \quad \text{analog} \quad Na^2(SO^4) = \overset{VI}{S} \begin{matrix} \equiv O^2 \\ - ONa \\ - ONa \end{matrix}$$

Um über die Zulässigkeit dieser Ansicht ein Urtheil zu gewinnen, wurde die Einwirkung von Blei-Hydroxyd auf das Natriumtetra- und Pentasulfid untersucht. Bei der grossen Verwandtschaft des Bleies zum Schwefel liess sich nach der Ansicht von Drechsel eine Auswechselung des gesammten zweiwerthigen Schwefels gegen Sauerstoff erwarten, so dass z. B. bei Anwendung von Natriumpentasulfid die Reaction unter Bildung von Natriumsulfat nach der Gleichung

$$3Na^2S^5 + 4Pb^3O^4H^2 = 3SO^4Na^2 + 12PbS + 4OH^2$$

verlaufen würde.

In einer tubulirten Retorte, welche mit einem Rückflusskühler verbunden war und durch welche ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet wurde, wurden die nach obiger Gleichung sich berechnenden Mengen Natriumpentasulfid und Bleihydroxyd (1 Gr.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie IV, 20.

$Na^2S^5 + 8\,OH^2$ und 3 Gr. $Pb^3O^4H^2$) bei Gegenwart von Wasser zusammengebracht und längere Zeit bis zum Kochen erhitzt. Der entstandene schwarze Rückstand wurde durch Filtration von der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit getrennt. Das neutral reagirende Filtrat enthielt keine Schwefelsäure, sondern nur unterschweflige Säure; der schwarze Rückstand bestand nur aus Bleisulfid. Das Natriumpentasulfid verhielt sich daher, Bleihydroxyd gegenüber, wie Natriummonosulfid plus Schwefel. Letzterer welcher zu Beginn der Reaction abgeschieden wird, wirkt auf das gleichzeitig mitentstehende Natriumhydroxyd ein unter Bildung von Natriumdithionit, wie dies bekannt ist und die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$\begin{array}{rcl} 3\,Na^2S^5 + Pb^3O^4H^2 + 2\,OH^2 & = & 3\,PbS + 6\,NaOH + 12\,S \\ 6\,NaOH + 12\,S & = & 2\,Na^2S^5 + S^2O^3Na^2 + 3\,OH^2 \\ \hline \Sigma Na^2S^5 + Pb^3O^4H^2 & = & 3\,PbS + S^2O^3Na^2 + OH^2 \end{array}$$

Wie das Natriumpentasulfid verhält sich auch das Natriumtetrasulfid, nur dass die hierbei entstehende Flüssigkeit, wegen des gleichzeitig mitentstehenden Natriumhydroxyds nicht neutral, sondern alkalisch reagirt. Die Einwirkung verläuft also nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{rcl} 30\,Na^2S^4 + 10\,Pb^3O^4H^2 + 20\,OH^2 & = & 30\,PbS + 90\,S + 60\,NaOH \\ 54\,NaOH + 90\,S & = & 18\,Na^2S^4 + 9\,S^2O^3Na^2 + 27\,OH^2 \\ \hline \Sigma 12\,Na^2S^4 + 10\,Pb^3O^4H^2 & = & 30\,PbS + 6\,NaOH + 9\,S^2O^3Na^2 + 7\,OH^2. \end{array}$$

Nach den Ergebnissen dieser Einwirkungen muss es daher als unstatthaft erscheinen, das Natriumtetra- und pentasulfid als den Sauerstoffsalzen des Schwefels analog constituirt aufzufassen.

III. Einwirkung von Schwefel auf Natriummercaptid.

Diese Einwirkung hatte den Zweck nachzuweisen, ob eine directe Anlagerung des Schwefels an das Natriummercaptid möglich sei, in welchem Falle alsdann durch den Nachweis einer Verbindung $C^2\begin{smallmatrix}H^5\\ \text{III}\\ SNaS\end{smallmatrix}$ oder $C^2\begin{smallmatrix}H^5\\ \text{V}\\ SNaS^2\end{smallmatrix}$ ein positiver Beweis für die drei-, resp. fünfwerthige Natur des Natriums erbracht wäre.

Einige Vorversuche sollten zu einer bequemern Darstellungsweise des Natriummercaptids, als die gewöhnliche aus metallischem Natrium und Mercaptan ist, führen. Es sind die folgenden:

a. Schwefelaethyl und Natriummonosulfid. Beide Substanzen wurden in dem nach der Gleichung

$$(C^2H^5)^2 + Na^2S = 2\,C^2H^5SNa$$

geforderten Gewichtsverhältniss zusammengebracht[1]) und im verschlossenen Rohr zuerst 4 Stunden lang auf 100°, sodann 8 Stunden lang auf 180° und zuletzt noch längere Zeit auf 210° erhitzt. Es ergab sich beim Oeffnen des Rohres, dass beide Substanzen nicht auf einander eingewirkt hatten.

b. Mercaptan und Natriumhydrosulfid. Beide Substanzen wurden in dem aus der Gleichung

$$C^2H^5SH + NaSH = C^2H^5SNa + SH^2$$

folgenden Gewichtsverhältniss zusammengebracht und im verschlossenen Rohre nach einander auf 100°, 180° und 210° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck, das entweichende Gas war Schwefelwasserstoff. Der Inhalt der Röhre bestand zum geringen Theil aus unzersetztem Mercaptan, während der feste Rückstand bei der Analyse der Zusammensetzung des Natriumhydrosulfids entsprach.

0,4325 Gr. der angewandten Subtstanz gaben 1,1815 Gr. SO^4Ba^2 und 0,3676 Gr. SO^4Na^2, woraus sich 0,1623 Gr. = 37,5% S und 0,1191 Gr. = 27,5% Na berechnen. Ferner gaben 0,3814 Gr. der Substanz beim Erhitzen 0,1258 Gr. = 33,0% Wasser. Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Natriumhydrosulfids, wie folgende Zusammenstellung beweist:

	ber.	gef.
$Na^2 = 46$	27,7	27,5
$S^2 = 64$	38,5	37,5
$H^2 = 2$	1,2	—
$3\,OH^2 = 54$	32,0	33,0
166	100,0	—

Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die bei der Einwirkung von Mercaptan auf Natriumhydrosulfid stattfindenden Vorgänge:

$$\begin{array}{l}
C^2H^5SH + NaSH = C^2H^5SNa + SH^2 \\
C^2H^5SNa + OH^2 = C^2H^5ONa + SH^2 \\
C^2H^5ONa + OH^2 = C^2H^5OH + NaOH \\
NaOH + SH^2 = NaSH + OH^2 \\
\hline
\Sigma\; C^2H^5SH + NaSH + OH^2 = SH^2 + C^2H^5OH + NaSH.
\end{array}$$

[1]) Hier, wie bei den folgenden 3 Versuchen wurde der von der Erzeugung des Schwefelnatriums herrührende Alkohol vor der Einwirkung nicht aus dem Rohre entfernt.

Die Endproducte der Einwirkung sind somit Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulfid und Alkohol, deren Vorhandensein durch den Versuch auch in der That constatirt wurde.

c. **Schwefelaethyl und Natriumhydrosulfid,** sowie

d. **Mercaptan und Natriummonosulfid** sind ohne Einwirkung auf einander.

Das Natriummercaptid wurde nun, da diese Versuche negative Resultate ergeben hatten, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Mercaptan dargestellt. Das dazu verwandte Mercaptan war auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Chloräthyl auf Natriumhydrosulfid als eine zwischen 35 und 37° siedende farblose Flüssigkeit erhalten. Die Darstellung des Natriummercaptids wurde in einem mit Rückflusskühler in Verbindung gesetzten Glasrohr ausgeführt, wobei das Natrium nur in kleinen Stückchen hinzugegefügt werden darf, weil bei Anwendung grösserer sich dieselben mit gebildetem Natriummercaptid überziehen und durch Verhinderung der Berührung des metallischen Natriums mit der Flüssigkeit auch die weitere Einwirkung unmöglich machen. Auf diese Weise wurden bei Anwendung von 7 Gr. Mercaptan 1,1 Gr. Natrium in Mercaptid verwandelt und hierzu wurde nach Zusatz von 10 Gr. absoluten Alkohol die sich auf 1 Mischungsgewicht Natriummercaptid berechnende Schwefelmenge (1,5 Gr.) gefügt. Beim Erwärmen auf 100° trat theilweise Lösung der festen Bestandtheile ein. Der flüssige Röhreninhalt, von dem festen durch Destillation aus dem Wasserbade im Wasserstrome getrennt, enthielt neben Alkohol nur Aethylbisulfid. Der feste Rückstand endlich bestand aus Natriumpolysulfiden und einer geringen Menge von höhern Schwefelverbindungen des Aethyls.

Natriummercaptid und Schwefel vermögen sich daher nicht direct miteinander zu vereinigen, vielmehr zersetzen sie sich gegenseitig, welche Zersetzung in der Gleichung

$$2\,C^2H^5SNa + 2\,S = (C^2H^5)^2S^2 + Na^2S^2$$

ihren einfachsten Ausdruck findet.

IV. Zur Kenntniss des Schwefelaethyls.

Das zu den Versuchen verwandte Schwefeläthyl war auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von Chloräthyl auf Natriummonosulfid als eine bei 91° siedende Flüssigkeit erhalten worden.

1. Einwirkung von Schwefel auf Einfach-Schwefelaethyl.

Nach Müller[1]) vereinigen sich Schwefel und Schwefeläthyl selbst beim viertägigen Erhitzen auf 150° nicht. Die Wiederholung des Versuchs ergab indessen, dass eine, wenn auch nur theilweise Vereinigung beider Substanzen doch stattfindet.

Es wurden, um dies nachzuweisen, im verschlossenen Rohre 20 Gr. Einfach-Schwefeläthyl mit 4,0 Gr. Schwefel (1 Mgte entspr.) eingeschlossen und das Rohr mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt, bei welcher Temperatur der Schwefel sich zwar löste, beim Erkalten sich aber wieder krystallinisch ausschied. Nach 24stündigem Erhitzen auf 180° schied sich beim Erkalten kein Schwefel mehr aus, sondern blieb mit weingelber Farbe in der Flüssigkeit gelöst. Beim nunmehrigen Destilliren des Röhreninhaltes ging mit den Wasserdämpfen anfangs ein farbloses, später ein hellgelbes, zuletzt ein braungelbes Oel über, während im Kolben ein braunschwarzer Rückstand blieb. Es wurde nun so lange das Destilliren fortgesetzt, als mit den Wasserdämpfen noch Spuren jenes braungelben Oeles überdestillirten. Dasselbe setzt sich zum grossen Theil in kleinen Tröpfchen auf dem Boden des das Destillat enthaltenden Gefässes ab; nur ein kleiner Theil bleibt im Wasser suspendirt und bildet eine gelbgrüne Emulsion. Da sich das Oel in Aether leicht löst, so kann man diese Eigenschaft zum Sammeln desselben mit Vortheil benutzen. Es wurde der Schwefelgehalt desselben bestimmt. (An. I).

Aus dem zuerst übergegangenen farblosen bis schwach gelb gefärbten Destillat schied sich beim weitern Zusatz von Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche zum grössten Theile aus bei 91—94° siedendem Einfach-Schwefeläthyl und nur zum geringern Theil aus bei 150—160° siedendem Zweifach-Schwefeläthyl bestand, welches indessen immer schwach gelb gefärbt war, wahrscheinlich von beigemengtem Dreifach-Schwefeläthyl. Endlich blieb bei der ersten Destillation ein schwarzer Rückstand im Destillirkölbchen, dessen Schwefelgehalt in An. II bestimmt wurde[2]).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie IV, 39.

[2]) Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes oxydirt man die Substanz mittelst conc. Salpetersäure, welcher man, unter gelindem Erwärmen, einige Tropfen Salzsäure zufügt. Man verjagt die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand mit Wasser und Salpetersäure wieder auf, neutralisirt mit Soda, fügt die gleiche Menge Natriumcarbonat, welche zur Neutralisation verwandt war, hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Trockenrückstand über freiem Feuer, bis

An. I. 0,1630 Gr. des braungelben, in Aether löslichen Oeles gaben 0,8192 Gr. SO^4Ba^2, woraus sich 0,1124 Gr. oder 69,0% S berechnen. Das Aethyltetrasulfid enthält 68,8% S.

An. II. 0,5449 Gr. des beim Fractioniren erhaltenen braunschwarzen Rückstandes gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,5449 Gr. SO^4Ba^2, woraus sich 0,4666 Gr. oder 90,7% S berechnen. Das Aethylpentasulfid enthält nur 73,4% S. Die vorliegende Substanz ist daher wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefel mit einem höhern Schwefeläthyl.

Seinem physikalischen Verhalten nach stimmte der in An. II untersuchte braunschwarze Rückstand mit demjenigen überein, welcher beim ersten Destilliren mit Wasserdämpfen im Destillationsgefäss zurückgeblieben war. Der Schwefelgehalt desselben wurde zu 87,1% bestimmt (0,2891 Gr. gaben 1,8329 Gr. SO^4Ba^2). Es gelang indessen nicht, die höhere Schwefelverbindung des Aethyls von dem beigemengten Schwefel zu trennen. In Aether war der Rückstand fast ganz unlöslich, in Alkohol ebenso, Benzol löste einen Theil desselben auf, allein nach dem Abdestilliren des Benzols und Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure gaben 0,2287 Gr. der Substanz 1,4482 Gr. SO^4Ba^2, woraus sich 0,1989 Gr. oder 86,9% S berechnen.

Schwefel wirkt demnach auf Schwefeläthyl nur z. Th. ein, wobei sich Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und wahrscheinlich auch Fünffach-Schwefeläthyl bildet.

2. Einwirkung von Schwefelchlorür auf Schwefelaethyl.

In einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte wurden zu 25 Gr. Einfach-Schwefeläthyl die sich auf 1 Mischungsgewicht berechnende Menge (37 Gr.) bei 138° siedenden Schwefelchlorürs (S^2Cl^2) langsam tropfen gelassen. Die Einwirkung ist, anfangs wenigstens, sehr heftig und von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet. Es scheidet sich, unter Gasentwickelung, gelber Schwefel ab, welcher die Wände der Retorte bedeckt; das entweichende Gas, von Wasser begierig absorbirt, charakterisirt sich durch sein Verhalten zu Argentinitratlösung als Salzsäure. Die Flüssigkeit in der Retorte bleibt, bis etwa die Hälfte des anzuwendenden

---

er ganz weiss geworden ist. Nunmehr löst man in Wasser, fügt Salzsäure bis zur sauern Reaction hinzu, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen und fällt nunmehr die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Das Baryumsulfat wird stark geglüht, mit Salzsäure-haltigem Wasser digerirt, filtrirt und dann erst gewogen.

Schwefelchlorürs zugetropft ist, durchsichtig; dann wird sie plötzlich missfarbig und nach kurzer Zeit braunschwarz und undurchsichtig. Wird nunmehr zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so schwärzt sich der Retorteninhalt mehr und mehr, während gleichzeitig seine Consistenz zäher wird. Alsdann lässt sich ein ganz dickflüssiger, fast fester Theil von einem leichter flüssigen, aber ebenfalls schwarz gefärbten unterscheiden und durch Abgiessen von demselben trennen. Ersterer besteht fast nur aus Schwefel, dem eine geringe Menge organischer Substanz beigemischt ist. Der grösste Theil des letzteren dagegen ist unverändertes Einfach-Schwefeläthyl, welchem indessen auch Zweifach-, sowie Dreifach-Schwefeläthyl beigemengt ist. Der beim Ueberdestilliren des leichter flüssigen Theiles in der Retorte bleibende Rückstand von tiefschwarzer Farbe und starkem Glasglanz war, wie seine theilweise Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, sowie das Verhalten des unlöslichen Rückstandes beim Erhitzen auf dem Platinblech bewies, ebenfalls nur ein Gemisch von Schwefel mit Kohle.

Das Schwefelchlorür wirkt demnach auf eine höchst eigenthümliche Weise auf Schwefeläthyl ein, indem der Chlorgehalt desselben in die Aethylgruppen des Schwefeläthyls anfangs vielleicht substituirend eintritt, späterhin dieselben aber unter Salzsäurebildung und Abscheidung von Kohle gänzlich zersetzt. Der gleichzeitig abgeschiedene Schwefel verbindet sich z. Th. mit unzersetztem Schwefeläthyl und bildet Aethylpolysulfide. Die Einwirkung wird demzufolge etwa in folgender Gleichung einen Ausdruck finden:

$$5\,S^2Cl^2 + (C^2H^5)^2S = 10\,ClH + 4\,C + 11\,S.$$

3. Einwirkung von Thionylchlorür auf Schwefelaethyl.

Zu 9 Gr. Einfach Schwefeläthyl wurde die auf 1 Mischungsgew. desselben sich berechnende Menge Thionylchlorür (12 Gr.) in der bei 2. angegebenen Weise tropfen gelassen. Es erfolgt anfangs keine Einwirkung; ist dieselbe aber durch gelindes Erwärmen einmal eingeleitet, so setzt sie sich unter Gasentwicklung von selbst fort. Die dabei entweichenden Gase sind, wie ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilberlösung zeigt, Chlorwasserstoff und schweflige Säure. Die Flüssigkeit in der Retorte, welche bei Beginn der Einwirkung eine Zeit lang farblos bleibt, bräunt sich später und es scheidet sich späterhin aus derselben ein schwarzer Körper aus, welcher dasselbe Verhalten zeigt, wie der bei 2. erhaltene und mithin ebenfalls als ein Gemisch von Schwefel mit Kohle

zu betrachten ist. Das noch flüssig Bleibende in der Retorte ist zum grössten Theile Einfach-Schwefeläthyl, welchem indessen auch hier wiederum etwas Zweifach- und Dreifach-Schwefeläthyl beigemengt ist.

Abgesehen von dem Auftreten der schwefligen Säure ist diese Einwirkung ganz analog der vorigen. Sie lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$10\ SOCl^2 = 5\ SO^2 + 5\ SCl^4.$$
$$5\ SCl^4 + 2\ (C^2H^5)^2S = 20\ ClH + 8\ C + 7\ S.$$
$$\Sigma 10\ SOCl^2 + 2\ (C^2H^5)^2S = 5\ SO^2 + 20\ ClH + 8\ C + 7\ S.$$

Dieser Gleichung würde die folgende ganz analog sein:

$$10\ SSCl^2 = 15\ S + 5\ SCl^4$$
$$5\ SCl^4 + 2\ (C^2H^5)^2S = 20\ ClH + 8\ C + 7\ S$$
$$\Sigma 10\ S^2Cl^2 + 2\ (C^2H^5)^2S = 20\ ClH + 8\ C + 22\ S.$$

4. Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf Schwefeläthyl.

12 Gr. Einfach-Schwefeläthyl werden mit der 1 Mischungsgewicht entsprechenden Menge Sulfurylhydroxylchlorid (15 Gr.) in der bekannten Weise zusammengebracht. Anfangs erfolgt keine Einwirkung; später färbt sich die Flüssigkeit unter schwachem Erwärmen gelb, während gleichzeitig eine Gasentwickelung beginnt. Die entweichenden Gase sind schweflige Säure und Salzsäure. Beim Erwärmen färbt sich der Inhalt der Retorte, wie bei den vorigen Versuchen, bald dunkler; indessen scheidet sich kein fester Körper aus. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade die bei der Einwirkung entstandene Salzsäure und schweflige Säure verjagt war, wurde der Retorteninhalt zu kaltem Wasser gegossen, wobei eine Erwärmung desselben zu bemerken war. Zugleich schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen Siedepunkt von 91° besass und mithin unzersetztes Einfach-Schwefeläthyl war. Die durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Flüssigkeit enthielt nur Schwefelsäure und eine geringe Menge Salzsäure, keinesfalls aber Aetherschwefelsäure, wie dies durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Untersuchung des darnach erhaltenen Filtrates constatirt wurde. Der oben erwähnte schwarze Rückstand in der Retorte bestand aus Kohlenstoff.

Wir können demgemäss die bei der Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf Einfach-Schwefeläthyl stattfindenden Vorgänge in folgenden Gleichungen darstellen:

$$10\,SO^3HCl = 5\,SO^2Cl^2 + 5\,SO^4H^2$$
$$5\,SO^2Cl^2 = 5\,SO^2 + 10\,Cl.$$
$$10\,Cl + (C^2H^5)^2S = 10\,ClH + 4\,C + S.$$
$$2\,SO^4H^2 + S = 3\,SO^2 + OH^2$$

$$\Sigma 10\,SO^3HCl + (C^2H^5)^2S = 3\,SO^4H^2 + 8\,SO^2 + 10\,ClH + 2\,OH^2 + 4\,C.$$

5. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefelaethyl.

Dieselbe bestätigte die bei Erklärung der vorigen Einwirkung gemachte Annahme, dass sich das Sulfurylchlorid wie schweflige Säure + Chlor verhält. Zu 10 Gr. Einfach-Schwefeläthyl werden 15 Gr. Sulfurylchlorid tropfen gelassen. Anfangs ist die Einwirkung sehr heftig und es entweichen schweflige Säure und Salzsäure. Unterstützt man im weitern Verlaufe die bald schwächer werdende Einwirkung, so sieht man, wie der Retorteninhalt erst hell-, dann dunkelroth und zuletzt, unter fortwährender Gasentwickelung ganz schwarz wird. Bei der Destillation der Flüssigkeit bleibt in der Retorte wieder der schon erwähnte schwarze Rückstand, während die destillirende Flüssigkeit sich in Einfach-Schwefeläthyl, welches bei 91° siedet, und in Zweifach-Schwefeläthyl zerlegen lässt, welches bei 150—160° siedet und von beigemengtem Schwefeläthyl mit höherem Schwefelgehalt gelb gefärbt ist.

0,3345 Gr. dieser bei 150—160° siedenden Flüssigkeit gaben 1,3125 Gr. SO^4Ba^2, woraus 0,1809 Gr. oder 54,1 % S sich berechnen. Das Aethylbisulfid enthält 52,4 % S.

Der bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefeläthyl stattfindende Vorgang findet mithin einen Ausdruck in den Gleichungen:

$$5\,SO^2Cl^2 = 5\,SO^2 + 10\,Cl.$$
$$10\,Cl + (C^2H^5)^2S = 10\,ClH + 4\,C + S$$

$$\Sigma 5\,SO^2Cl^2 + (C^2H^5)^2S = 5\,SO^2 + 10\,ClH + 4\,C + S.$$

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Geuther ausgeführt. Ich fühle mich dem Letzteren für die freundlichen Rathschläge, welche er mir dabei zu Theil werden liess, zum wärmsten Danke verpflichtet.

Jena, Juli 1876.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: NF_6

Autor(en)/Author(s): Böttger Heinrich

Artikel/Article: Ueber Schwefelverbindungen. 76-91