

mirenden Eingriffes bedürfen. So fern es mir liegt, den eminent fördernden Einfluss der physikalischen Chemie auf die chemische Gesamtwissenschaft zu erkennen, so wenig kann ich mich der Ansicht anschliessen, dass sie oder, enger gefasst, die Elektrochemie an die Stelle der anorganischen Chemie zu treten vermöchte. Die Chemie gliedert sich eben nicht mehr wie früher in zwei, sondern in drei Hauptzweige, die physikalische, die anorganische und die organische Chemie. Jeder derselben umfasst ein so grosses Gebiet, dass er besondere und auch besonders geschulte Vertreter braucht; solche für die anorganische Chemie heranzuziehen, muss eine der nächsten Aufgaben sein, dann aber wird dieselbe auch wieder erstarken und in die Lage kommen, erfolgreich in den Wettbewerb um Leistung und Verdienst einzutreten.

Freiberg i. S., den 3. Februar 1901.

56. Alfred Stock und Otto Poppenberg: Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid.

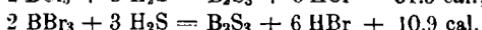
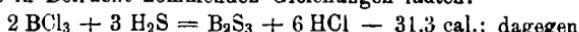
[I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

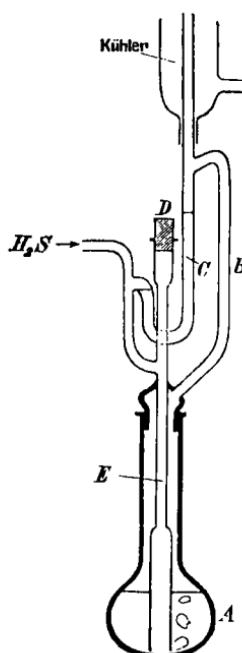
Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Borchlorid ein, so verflüchtigt sich Letzteres, ohne dass die beiden Körper mit einander in Reaction treten. Auch Erwärmen des Gemenges beider Gase bis auf 250° veranlasst noch nicht ihre Verbindung. Erst beim Durchleiten durch ein dunkelrothglühendes Rohr findet eine theilweise Vereinigung statt, und es bildet sich, stets durch wechselnde Mengen Chlorid verunreinigtes, Bortrisulfid.

Ganz anders verhält sich das Borbromid. Es reagirt, wie sich übrigens aus den thermochemischen Daten voraussehen liess¹⁾), bereits in der Kälte glatt mit Schwefelwasserstoff. Bromwasserstoff geht fort, und es bilden sich schön krystallisirte weiße Körper. Leider gelang es uns noch nicht, auf diesem Wege einheitliche Verbindungen zu fassen, da der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes durch die Krystallisation der ganzen Masse ein Ziel gesetzt wird und daher die entstehenden Producte stets Gemenge verschiedener Verbindungen sind.

¹⁾ Die in Betracht kommenden Gleichungen lauten:



Bessere Resultate erzielten wir, als wir den Schwefelwasserstoff auf Lösungen des Borbromids wirken liessen. Wir verwendeten Benzol und Schwefelkohlenstoff mit gleich gutem Erfolge als Lösungsmittel. Anfangs machte es uns grosse Schwierigkeiten, dass das Einleitungsrohr, durch welches der Schwefelwasserstoff zugeführt wurde, sich gegen Ende der Einwirkungszeit durch die gebildeten Krystalle regelmässig in wenigen Minuten verstopfte. Später vermieden wir diesen Uebelstand mit Hülfe des beistehend abgebildeten Apparates, der uns



vorzügliche Dienste leistete und in vielen ähnlichen Fällen zur Anwendung gelangen kann. Wir arbeiteten bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels; bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff befand sich der Kolben A in einem auf 50° gehaltenen Bade von concentrirter Schwefelsäure. Die Einrichtung des Apparates selbst geht aus der Zeichnung hervor. Der durch das Rohr E in die Flüssigkeit geleitete Schwefelwasserstoff gelangt mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen durch B in den Küller. Hier condensirt sich der Schwefelkohlenstoff und sammelt sich, zurückfliessend, in dem U-förmigen Verbindungsstück C an. Zunächst steigt er, dem inneren Drucke im Apparate das Gleichgewicht haltend, im rechten Schenkel empor, bis dann der Ueberschuss aus dem linken Schenkel in das Einleitungsrohr E stetig hinabfliest und jede Krystallbildung in demselben verhindert. Natürlich muss man, um das Rohr C zu verschliessen, bei Beginn des Versuches etwas Schwefelkohlenstoff durch das

obere Ende des Kühlers eingesen. Auf demselben Wege ersetzt man den verdampfenden Schwefelkohlenstoff¹⁾. Die Verlängerung des Einleitungsrohres E bleibt durch den Kork D verschlossen und dient nur dazu, um bei einer doch etwa eintretenden Verstopfung des Rohres E mit Hülfe eines Drabtes das Hinderniss beseitigen zu können. Als Dichtungsmittel für den Glasschliff diente syrupöse Phosphorsäure.

Wir verarbeiteten in einer Portion etwa 50 g Borbromid. Dieselben wurden mit dem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff gemischt und der gut getrocknete Schwefelwasserstoff langsam hindurchgeleitet.

¹⁾ Will man die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes im Apparate vermeiden, so lässt man den zur Verwendung gelangenden Schwefelwasserstoff zuvor eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff passiren.

Zu Beginn verlassen Ströme Bromwasserstoffgases den Apparat durch das obere mit einem Chlorcalciumrohr verbundene Kühlerende. Nach 48-stündigem Einleiten bildete das entweichende Gas kaum noch Nebel. Trotzdem muss man aber mit dem Durchleiten längere Zeit fortfahren, um das Brom vollständig auszutreiben; nach 6 Mal 24-stündiger Einwirkung hörten wir mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes auf und verdampften die Lösung im Vacuum. Es hinterbleibt in theoretischer Ausbeute ein hübsch krystallisirter Körper von der Zusammensetzung B_2S_3 , H_2S , der für die meisten Zwecke bereits hinlänglich rein ist und höchstens ein Procent des ursprünglichen Bromides noch enthält. Durch einmaliges Umkristallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff erhält man die Krystalle gänzlich frei von jeder Verunreinigung.

Der neue Körper ist, wie die unten mitgetheilten Analysen zeigen, die der Metaborsäure entsprechende Sulfoverbindung B_2S_3 , H_2S .

Er krystallisiert in langen weissen Nadeln, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen. Durch Wasser wird er unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff äusserst heftig zersetzt. Er löst sich unverändert in Benzol und Schwefelkohlenstoff und lässt sich daraus umkristallisiren. Ein Theil erfordert etwa 5 Theile warmen Benzols zu seiner Lösung; die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist ungefähr die gleiche, wird aber beim Abkühlen auf -20° sehr gering. Gegen die Feuchtigkeit der Luft sind die Krystalle äusserst empfindlich; so kommt es, dass sie beim Wiederauflösen stets einen unbedeutenden, sehr leichten, flockigen Rückstand von Borsäure hinterlassen. Der Körper gleicht dem Bortrisulfid¹⁾ darin, dass er mit vielen organischen Verbindungen reagiert. Auf Alkohol wirkt er unter starker Erwärmung und Schwefelwasserstoffentwicklung ein, auch mit Aether scheint er sich, wenigstens theilweise, zu verbinden. Wir hoffen, über diese Reactionen später Näheres mittheilen zu können.

Wie die Metaborsäure leicht das Wasser, so giebt unsere Sulfoverbindung leicht ibren Schwefelwasserstoff ab. Langsam erfolgt das beim Aufbewahren unter gewöhnlichem Druck und Temperatur, schneller im Vacuum über Schwefelsäure, am raschesten beim Erhitzen.

Wir erwärmen eine grössere Menge des Körpers im Schwefelsäurebade. Bei 100° begann die Schwefelwasserstoffentwicklung kräftig zu werden. Erhöht man die Temperatur nur allmählich, so findet dieser Schwefelwasserstoffverlust statt, ohne dass die Krystalle ihre äussere Form ändern; sie blassen nur ihren Glanz ein und färben sich gelblich. Der gesammte Schwefelwasserstoff entweicht auf diese Weise unterhalb 150° ; steigert man die Erhitzung bis 300° , so

¹⁾ Vergl. Moissau, Compt. rend. 115, 207

hinterbleibt reines Bortrisulfid, in Wasser völlig klar löslich (s. u. die Analyse). In etwas anderer Form vollzieht sich der Uebergang in das Trisulfid, sobald man die Krystalle rasch erhitzt. Sie schmelzen dann, der Schwefelwasserstoff entweicht in Blasen, und es bleibt schliesslich Trisulfid als blasige, geschmolzene Masse zurück. Das Trisulfid ist im Gegensatze zu dem Sulfhydrat in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Es sei hier bemerkt, dass auch schon beim Eindampfen der Benzollösung bei 60° ein Theil der Substanz ihren Schwefelwasserstoff abgibt und in das unlösliche Trisulfid übergeht. Ebenso bildet sich bei der Darstellung, sobald man Benzol als Lösungsmittel für das Borbromid anwendet, allmählich ein Niederschlag des Trisulfids; wir empfehlen daher die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes, bei dem die Lösung völlig klar bleibt.

Im geschlossenen Rohr erhitzt, beginnen die Krystalle bei 120° zu schmelzen und bilden bei $135-140^{\circ}$ eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Eine Sublimation findet bis 250° im geschlossenen Rohr nicht statt. Beim Erhitzen in offenen Gefässen verflüchtigt sich stets eine minimale Menge Trisulfid mit den Schwefelwasserstoffdämpfen und setzt sich an kälteren Stellen in Form haarfeiner Nadelchen an.

Zur Analyse wurde eine entsprechende Menge Substanz in einem langen, engen Wägeröhrchen abgewogen. Dasselbe wurde dann nach Entfernung des Stopfens in einen 500 ccm Messkolben, in welchem sich etwas Kalilauge befand, an einem Platindraht hinabgelassen. Durch vorsichtiges Neigen des gut verschlossenen Kolbens mit dem Röhrchen liess man langsam Tröpfchen der Kalilauge zur Substanz treten und bewirkte so eine allmähliche Zersetzung derselben. Sobald alles gelöst war, wurde bis zur Marke (unter Berücksichtigung des Volums des angewandten Wägeröhrchens) aufgefüllt und in einzelnen Portionen die Borsäure und der Schwefelwasserstoff bestimmt. Erstere wurde mit Barytlösung unter Mannitzusatz¹⁾ titirt, Letzterer mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, das gebildete Schwefelsilber im Wasserstoffstrom reducirt und als metallisches Silber zur Wägung gebracht. Diese Methode gab uns bessere Resultate als die Oxydation der alkalischen Lösung mit Bromwasser und die Fällung als Baryumsulfat, welche wir zuerst anwandten. Es schied sich dabei öfters Schwefel ab, der durch kein Mittel mehr zu oxydiren war.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes wurde eine gewogene Probe der Krystalle im Schwefelsäurebade bis 300° erhitzt, der entwickelte Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom verdrängt

¹⁾ Vergl. Jones, Amer. Journ. of Science 7, 147 und Stock, Compt. rend. 130, 516. Wir hatten uns vorher überzeugt, dass die Gegenwart von Schwefelwasserstoff die Bortitration garnicht beeinflusst.

und in einer ammoniakalischen Silberlösung absorbirt. Aus den Zahlen für Schwefelwasserstoff sind die unten mit aufgeföhrten Werthe für den Gehalt an Wasserstoff berechnet. Das Material für Analyse I war in Schwefelkohlenstofflösung, das für Analyse II in Benzollösung dargestellt worden.

| Gefunden: | | Berechnet für B_2S_3, H_2S : |
|-----------|--------|--------------------------------|
| I. | II. | |
| S | 84.27 | 84.21 pCt. |
| B | 14.64 | 14.47 " |
| H | 1.26 | 1.32 " |
| | 100.17 | 100.00 pCt. |
| H_2S | 21.48 | 22.36 " |

Eine Analyse des beim Erhitzen auf 300° zurückbleibenden Bortrisulfids ergab:

| Gefunden: | | Berechnet für B_2S_3 : |
|-----------|-------|--------------------------|
| S | 81.11 | 81.36 pCt. |
| B | 18.75 | 18.64 " |
| | 99.86 | 100.00 pCt. |

Die Löslichkeit des Sulfhydrates in Benzol ermöglichte es uns, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode vorzunehmen. Wir stellten, da die Substanz, wie oben erwähnt, beim Wiederauflösen einen kleinen Rückstand von Bortrioxyd gab, eine grössere Menge filtrirter Lösung in Benzol her. Während ein Theil zur Bestimmung des Gefrierpunktes Verwendung fand, bestimmten wir den Gehalt an Sulfoverbindung in einem anderen, der mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Benzols auf dem Wasserbade wurde die Borsäure titrimetrisch bestimmt.

Eine Lösung, welche 1.505 g Substanz in 100 g des Lösungsmittels enthielt, ergab eine Depression von 0.518°. Es berechnet sich daraus das Molekulargewicht 145; der Formel B_2S_3, H_2S kommt das Molekulargewicht 152 zu.

Ueber einige weitere Eigenschaften und Reactionen des neuen Körpers werden wir später berichten.