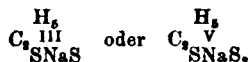


## III. Einwirkung von Schwefel auf Natriummercaptid;

von Denselben.

Der folgende Versuch hatte den Zweck, zu erforschen, ob eine directe Anlagerung des divalenten Schwefels an das Natriummercaptid möglich sei, in welchem Falle alsdann durch den Nachweis einer Verbindung



ein positiver Beweis für die drei-, resp. fünfwerthige Natur des Natriums erbracht wäre.

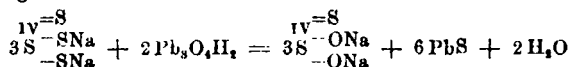
Einige Vorversuche sollten zu einer bequemerem Darstellungsweise des Natriummercaptids, als die gewöhnliche aus metallischen Natrium und Mercaptan ist, führen. Es sind die folgenden :

a) *Schwefeläthyl und Natriummonosulfid.* — Beide Substanzen wurden in dem nach der Gleichung :

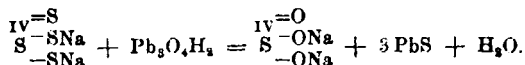


geforderten Gewichtsverhältniss zusammengebracht \*) und im

*schwefligsaures* Salz gebildet worden sein nach folgenden Gleichungen :



oder



Da nun aber thatsächlich dies *nicht* der Fall ist, so ist auch die Voraussetzung, es habe eine theilweise Auswechslung des Schwefels stattgefunden, *nicht* richtig.

Geuther.

\*) Hier, wie bei den folgenden drei Versuchen wurde der von der Erzeugung des Schwefelnatriums herrührende Alkohol vor der Einwirkung nicht aus dem Rohre entfernt.

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 :

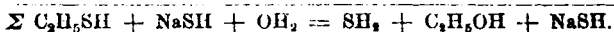
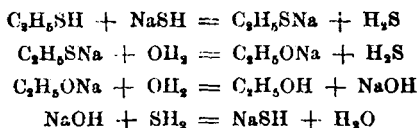
$C_2H_5SH + NaSH + 1\frac{1}{2} H_2O = C_2H_5SNa + SH_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$   
folgenden Gewichtsverhältniß zusammengebracht und im verschlossenen Rohr nach einander auf 100°, 180° und 210° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck, das entweichende Gas war Schwefelwasserstoff. Der Inhalt der Röhre bestand zum geringen Theil aus unzersettem Mercaptan, während der feste Rückstand die Zusammensetzung des Natriumhydrosulfids  $Na_2S_2H_2 + 3 H_2O$  hatte.

0,4325 g Substanz gaben 1,1815 BaSO<sub>4</sub> und 0,3676 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0,3814 g „ verloren beim Erhitzen 0,1258 Wasser.

	Berechnet für $Na_2S_2H_2, 3 H_2O$	Gefunden
Na	27,7	27,5
S	38,5	37,5
H <sub>2</sub> O	32,0	33,0.

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



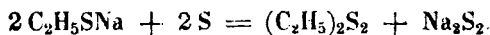
Die Endproducte der Einwirkung sind somit Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulfid und Alkohol, deren Vorhandensein durch den Versuch auch in der That constatirt wird.

c) *Schwefeläthyl 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. Diese Darstellung wurde in einem mit Rückfluschkühler in Verbindung gesetzten Glasrohr ausgeführt, wobei das Natrium nur in kleinen Stückchen hinzugefügt 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 g Mercaptan 1,1 g Natrium in Mercaptid verwandelt und hierzu nach Zusatz von 10 g absolutem Alkohol die sich auf 1 Mgt. Natriummercaptid berechnende Schwefelmenge (1,5 g) gefügt. Beim Erwärmen auf 100° trat theilweise Lösung der festen Bestandtheile ein. Der flüssige Röhreninhalt, von dem festen durch Destillation aus dem Wasserbad im Wasserstrom getrennt, enthielt neben Alkohol nur Aethyldisulfid. Der feste Rückstand endlich bestand aus Natriumpolysulfiden und einer geringen Menge von höheren Schwefelverbindungen des Aethyls.

Natriummercaptid und Schwefel vermögen sich daher nicht direct mit einander zu vereinigen, vielmehr zersetzen sie sich gegenseitig, und zwar nach der Gleichung :



#### IV. Zur Kenntniss des Schwefeläthyls;

von Demselben.

##### 1) Einwirkung von Schwefel auf Einfach-Schwefeläthyl.

Nach Müller\*) vereinigen sich Schwefel und Schwefeläthyl selbst beim viertägigen Erhitzen auf 150° nicht. Die

\*) Journ. f. prakt. Chemie 4, 39.