VI. *Ueber die Schwefelverbindungen des Ur̄ens;*
von Dr. C. Voelckel,

Professor der Chemie und Physik am Lyceum in Solothurn.

In meiner vierten Abhandlung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure (dies. Ann. Bd. LXII S. 90) machte ich bereits aufmerksam, daß man an mehreren schwefelhaltigen Körpern ein eigenes Radical, das Ur̄en: $C_2 N_2 H_2$, annehmen, und diese Körper als verschiedene Schwefelungsstufen desselben betrachten könne, ähnlich wie dieß bei den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Säuren der Fall ist. Die Anzahl dieser Schwefelverbindungen des Ur̄ens ist vier, nämlich:
 Unterschwefelur̄en-Schwefelwasserstoffsäure:

Schwefelur̄en-Schwefelwasserstoffsäure:

Zweifachschwefelur̄en-Schwefelwasserstoffsäure:

Dreifachschwefelur̄en-Schwefelwasserstoffsäure:

Ich will nun hier das charakteristische Verhalten dieser vier Körper, da die einzelnen Abhandlungen darüber in verschiedenen Zeitschriften erschienen sind, kurz und gedrängt angeben, es wird sich hieraus ergeben, daß sie eine solche Aehnlichkeit zeigen, als man sie sonst bei verschiedenen Sauerstoffverbindungen eines und desselben Radicals selten findet.

I. Unterschwefelur̄en-Schwefelwasserstoffsäure.

Cyan-Schwefelwasserstoff; Flaveanwasserstoffsäure
 (Berzelius).

Formel: $C_4 N_4 H_6 S_3 = 2(C_2 N_2 H_2 S) + H_2 S.$

Die-

Dieser Körper wird, nach Gay-Lussac ¹⁾, in Gestalt von gelben durchsichtigen Nadeln erhalten, indem man 2 Vol. Cyan und 3 Vol. Schwefelwasserstoff über Quecksilber mit einander mischt; die beiden Gase vereinigen sich jedoch nur im feuchten Zustande (Porret, Vauquelin). Ferner erhält man ihn, nach Wöhler's und meinen Versuchen ²⁾, sehr leicht, wenn man die beiden Gase in Alkohol oder Aether leitet, jedoch so, daß das Cyan in Ueberschuß ist; beim Verdunsten der gelben Lösung wird jedoch der größte Theil in eine braune schwefelhaltige Substanz umgewandelt. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er beim Kochen unter Aufnahme der Bestandtheile von 6 At. Wasser in Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zersetzt.

$C_4 N_4 H_6 S_3 + H_{12} O_6 = 2 C_2 O_3 + 3 H_2 S + 2 N_2 H_6$,
von concentrirtem Kali, unter Abscheidung von 3 At. Wasser in Schwefelcyan - Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelkalium.

Mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt er sich in Schwefelsilber und Cyan; mit essigsauerm Bleioxyd scheidet sich nach einiger Zeit Schwefelblei ab; mit essigsauerm Kupferoxyd giebt er einen braungelben Niederschlag, der sich aber leicht zersetzt.

II. Schwefelurän-Schwefelwasserstoffsäure.

Cyan-Schwefelwasserstoff, Rubeanwasserstoffsäure (Berzelius).

Entsteht aus der vorhergehenden, wenn man derselben in Auflösung noch Schwefelwasserstoff zuführt;

1) *Ann. de chimie, T. XCIV* p. 136; auch Gilbert's Ann. Bd. LIII S. 164.

2) *Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVIII* S. 134.

Poggendorff's Annal. Bd. LXIII.

am einfachsten, indem man Cyan und Schwefelwasserstoff, letzteren beständig in Ueberschuß, zusammen in Alkohol leitet; sie scheidet sich dann nach und nach als kleine Krystalle von prächtig orangerother Farbe ab. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, in kochendem nur in geringer, in Alkohol und Aether dagegen in etwas größerer Menge löslich; die alkoholische Lösung fällt mehrere Metallsalze, jedoch nur solche, welche auch durch freies Schwefelwasserstoff gefällt werden. Diese Metallverbindungen: $C_2 N_2 H_2 S + MS$, zersetzen ¹⁾ sich ziemlich leicht besonders beim Kochen in sich abscheidendes Schwefelmetall (MS), während zugleich das Glied: $C_2 N_2 H_2 S$, da es im freien Zustande nicht bestehen kann, sich unter Entwicklung von Cyan in Unterschwefelurënschwefelwasserstoffsäure: $C_4 N_4 H_6 S_3$, und Schwefelurënschwefelwasserstoffsäure: $C_2 N_2 H_4 S_2$, umsetzt.

In verdünntem Kali löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf, indem sich $C_2 N_2 HS + KS$ bildet; beim Kochen aber mit verdünntem Kali sowohl, als mit verdünnten Säuren zerlegt sie sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 At. Wasser in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff:

Sie entspricht der urënigen Säure (Oxamid):

1) Die Ursache dieser Zersetzung liegt, wie ich in meiner vierten Abhandlung angegeben habe, in den geringen negativen Eigenschaften des Gliedes: $C_2 N_2 H_2 S$, und den geringen positiven der meisten Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelsilber). Die beiden Glieder vereinigen sich zwar unter günstigen Umständen, werden auch durch die geringste bewegende Kraft (Temperaturerhöhung) getrennt.

III. Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure.

Urēnsulfid (Berzelius).Formel: $C_2 N_2 H_4 S_3 = C_2 N_2 H_2 S_2 + H_2 S$.

Diese Verbindung wurde von Zeise ¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Alkohol zugleich mit der Schwefelkohlen-Schwefelwasserstoffsäure: $CS_2 + H_2 S$, beide als Ammoniakverbindungen erhalten. Im freien Zustande ist sie ein ölartiger Körper, der sich aber nach kurzer Zeit zersetzt. Sie entsteht, indem sich 2 At. Schwefelkohlenstoff mit einem Doppelatom Ammoniak zersetzen in 1 Atom Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure und 1 At. Schwefelwasserstoff:

Dieser freie Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einem andern Atom Schwefelkohlenstoff zu Schwefelkohlen-Schwefelwasserstoffsäure: $CS_2 + H_2 S$, und diese beiden wieder mit Ammoniak zu Ammoniaksalzen. Bei einem Ueberschuß von Ammoniak erleidet das Schwefelkohlen-Schwefelammonium: $CS_2 + N_2 H_8 S$, dieselbe Zersetzung wie freier Schwefelkohlenstoff, so daß man nach und nach allen Schwefelkohlenstoff in Zweifachschwefelurēn-Schwefelammonium und freies Schwefelammonium umwandeln kann (Zeise).

Zeise betrachtet diese Verbindung nicht, wie hier angenommen wird, als eine Schwefel- und Schwefelwasserstoffverbindung eines eigenen Radicals, des Urēns: $C_2 N_2 H_2$, welches mit der Blausäure isomerisch ist, sondern stellt darüber zwei Ansichten auf: Man kann, nach ihm, dieselbe betrachten entweder als Schwefelblausäure ²⁾,

1) Schweigger's Journal, Bd. XXXXI S. 98.

2) Es geht hieraus hervor, daß Zeise zuerst die Ansicht aufstellte, die Schwefelblausäure als eine Sulfosäure nach der Formel $C_2 N_2 S + H_2 S$ zu betrachten. Ich ergreife mit Vergnügen diese Gelegenheit, das Unrecht, das ich diesem ausgezeichneten Chemiker, freilich ohne Wissen, gethan, indem ich seine Ansicht in den früheren Abhandlungen nicht anführte, wenigstens einigermaßen wieder gut zu machen.

die noch einmal so viel Schwefelwasserstoff enthält, als die gewöhnliche, also $= \text{C}_2\text{N}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S}$, wo dann das eine Atom Schwefelwasserstoff sowohl in der Säure als in den Salzen die Stelle des Krystallwassers in den Sauerstoffverbindungen vertritt, oder als eine Verbindung von doppeltgeschwefeltem Cyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. Diese letztere Ansicht weicht nur in sofern von der hier aufgestellten ab, als das darin angenommene Radical mit der Blausäure zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. In neuester Zeit betrachtet Zeise ¹⁾ diese Säure zwar noch nach der Formel: $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S}$, hält jedoch das Glied: $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2$, für identisch mit der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $\text{C}_2\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$.

Diese Ansicht, dafs darin fertig gebildete Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure enthalten sey, scheint mir nicht richtig, indem ich bei meinen Untersuchungen über die Zersetzungsproducte derselben immer Gelegenheit hatte zu bemerken, dafs beide im Entstehungsmoment sich umsetzen in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

Auch müfste nach dieser Ansicht bei der Sättigung dieser Säure mit Basen, da die darin supponirte Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure in Berührung mit Oxyden den Wasserstoff austauscht, aller Wasserstoff durch Metall ersetzt werden, was nach den Untersuchungen von Zeise nicht stattfindet, indem die Salze nach der Formel: $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2 + \text{MS}$, wo M Metall bezeichnet, zusammengesetzt sind. Es geht daraus hervor, dafs das Glied: $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2$, etwas anders als Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $\text{C}_2\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$, ist.

Die Verbindungen des Zweifachschwefelurëns mit Schwefelbasen sind ebenfalls sehr unbeständig, die meisten zersetzen sich schon für sich bei gewöhnlicher Tem-

1) Journal für praktische Chemie, XXX, S. 292; auch Annalen der Chemie und Pharmacie.

peratur, wenn sie mit Wasser in Berührung sind, noch leichter aber beim Kochen. Es sind daher auch nur wenige, und zwar nur von Zeise, untersucht.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelkalium: $C_2 N_2 H_2 S_2 + K.S.$ Wird nur schwierig durch Zersetzung der Ammoniakverbindung mittelst verdünnten Kalis erhalten. Zersetzt sich beim Kochen (bei Zutritt von Luft? *V.*) in Schwefelcyan-Schwefelkalium und eine sich abscheidende schwefelartige Masse.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelammonium:

Ist bei Ausschluss von Luft ziemlich beständig; kommt es aber in Auflösung damit in Berührung, so verwandelt es sich, unter Aufnahme von Sauerstoff, in Schwefelcyan-Schwefelammonium und sich in Krystallen abscheidenden Schwefel.

Zweifachschwefelurēn-Schwefelkupfer: $C_2 N_2 H_2 S_2 + Cu.S.$ Gelber Niederschlag, der durch Vermischen einer Auflösung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd ¹⁾ erhalten wird; diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser dagegen zerlegt sie sich in Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure. Beim Erwärmen mit Kali erhält man Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelkalium.

Die Blei-, Silber-, Quecksilber-, Zink-Salze werden auf dieselbe Weise erhalten, und verhalten sich ganz wie die Kupferverbindung.

Betrachtet man das Verhalten der Schwefelverbindungen des Zweifachschwefelurēns, so findet man die

1) Wäre, nach der Ansicht von Zeise, die Zweifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure nichts anderes als eine Verbindung von Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff, worin dieses letztere die Stelle des Hydratwassers in den Sauerstoffverbindungen vertritt, so hätte man hierbei ein Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefelcyan-Schwefelkupfer erhalten müssen.

größte Aehnlichkeit mit dem der Schwefelverbindungen des (einfach) Schwefelurëns; sie sind wieder dadurch charakterisirt, dafs sie sich beim Kochen mit Wasser zersetzen, das Zweifachschwefelurën: $C_2 N_2 H_4 S_2$, das hierdurch frei wird, setzt sich sogleich in die Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2 N_2 S + H_2 S$, um. Auch das Verhalten zu Kali ist wieder ganz analog dem der früheren; man erhält hierbei eine Schwefelverbindung und Schwefelcyan-Schwefelkalium. Bei den vorübergehenden erhielt man aufer diesen beiden noch Cyankalium, weil der Schwefel nicht hinreichend war alles Cyan in Schwefelcyan umzuwandeln.

IV. Dreifachschwefelurën-Schwefelwasserstoffsäure ¹⁾.

Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan (Zeise).

Formel: $C_2 N_2 H_4 S_4 = C_2 N_2 H_2 S_3 + H_2 S$.

Die Dreifachschwefelurën - Schwefelwasserstoffsäure ist ebenfalls von Zeise bei seiner früheren Untersuchung ²⁾ über die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff entdeckt, und von ihm neuerdings ³⁾ näher untersucht worden. Man erhält sie, indem man eine Auflösung von Zweifachschwefelurën-Schwefelammonium entweder mit Salzsäure und Eisenoxydsalzen oder mit Chlorwasser vermischt, welche letztere Methode Zeise vorzieht. Man verfährt, nach ihm, am besten, wenn man das Salz in 5 bis 6 Theilen Wasser auflöst, und sogleich unter fleissigem Umschütteln allmählig Chlorwasser hinzufügt, bis sich eine ziemlich grofse Menge dieses Körpers in weifsen krystallinischen Flocken abgeschieden hat. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit

1) Diese Verbindung werde ich, da sie in diesen Annalen noch nicht beschrieben wurde, ausführlicher abhandeln als die vorhergehenden.

2) Schweigger's Journal, Bd. XXXXI S. 98.

3) Journal für praktische Chemie, Bd. XXX, S. 292; auch Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXVIII S. 95.

wird sogleich abgossen, der Niederschlag sogleich auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, und am besten unter der Luftpumpe getrocknet. Man muß sich bei dieser Darstellung sorgfältig hüten, einen Ueberschuß an Chlorwasser anzuwenden, indem man den Körper sonst mit Schwefel verunreinigt erhält.

In reinem Zustand ist die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure farb- und geruchlos. In Wasser ist sie beinahe unlöslich, und wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon verändert; beim Kochen aber wird sie zersetzt, indem geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entweichen, während die rückständige Flüssigkeit, aus welcher sich Schwefel abschied, Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, so wie geringe Mengen von Ammoniak enthält. Von Alkohol wird sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgelöst, erhitzt man jedoch die Lösung bis zum Kochen, so zersetzt sie sich wieder in Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, so wie in Schwefel, der beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen sich abscheidet. In größerer Menge wird sie von Aether und Aceton gelöst; beim Verdunsten krystallisirt sie daraus in großen Schuppen, zum Theil zersetzt sie sich aber wie beim Wasser und Alkohol. Von verdünntem Kali wird sie beim Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst, die Schwefelkalium und Schwefelcyan-Schwefelkalium enthält. Beim Behandeln mit Bleioxyd giebt sie Schwefelblei und Schwefelcyan-Schwefelblei. Beim Erhitzen für sich erleidet sie eine Zersetzung, der Anfang derselben ist bei 125° C.; es destillirt bei dieser Temperatur, unter Entwicklung einer höchst geringen Menge Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff über, welches noch fortdauert, bis die Temperatur auf 180° C. gestiegen ist, wo zugleich ein wenig von einem gelblichweißen Körper sublimirt. Der Rückstand ist dann eine zusammengeschmolzene Masse von zum Theil braungelber, zum Theil hochgelber Farbe.

Bei stärkerer Hitze erhält man nun viel Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium, so wie geringe Mengen von Schwefel. Es bleibt eine grauschwarze Masse zurück, die einer stärkeren Hitze widersteht, aber nicht näher untersucht worden ist.

Alle diese Angaben sind von Zeise, welcher aber diesen Körper nicht, wie hier angenommen ist, als Dreifachschwefelurän-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2 N_2 H_2 S_3 + H_2 S$, sondern als Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan: $C_2 N_2 S_2 + 2.H_2 S$ betrachtet. Dieser Körper würde sich hiernach von der Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure: $C_2 N_2 S_2 + H_2 S$, nur durch 1 At. Schwefelwasserstoff, das er mehr als diese letztere enthält, unterscheiden. Diese Ansicht ist jedoch wenig wahrscheinlich, denn es müßte sich darnach dieser Körper auch bilden, wenn man Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff in Berührung bringt. Ich habe nun bei meinen Untersuchungen über die Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure häufig Gelegenheit gehabt, diese unter sehr verschiedenen Umständen mit Schwefelwasserstoff in Berührung zu bringen, aber nicht bemerkt, daß dieselbe in obigen Körper übergeht.

Vergleicht man das Verhalten dieses Körpers mit dem der vorhergehenden, so ist die große Aehnlichkeit nicht zu verkennen; es findet hier wieder dieselbe leichte Umsetzung in eine Schwefelcyan-Schwefelverbindung statt, wie bei den früheren. So z. B. beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt er sich in Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel:

$C_2 N_2 H_2 . S_3 + H_2 S = (C_2 N_2 S + H_2 S) + H_2 S + S$.
Der Schwefelwasserstoff entweicht zum Theil, zum Theil zersetzt er sich wieder mit einem Theil der Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, wodurch die Bildung dieser Körper, die Zeise beobachtet hat, leicht erklärt wird.

Gegen Kali verhält sich dieser Körper wieder wie

die vorhergehenden, es entsteht wieder Schwefelcyan-Schwefelkalium und Schwefelkalium; jedoch muß sich hier, da Schwefel in Ueberschuß vorhanden ist, etwas unterschwefligsaures Kali bilden.

Auch die Entstehung dieses Körpers läßt sich sehr leicht nach obiger Ansicht erklären; er bildet sich nämlich aus der Zweifachschwefelurēn - Schwefelwasserstoffsäure, indem aus 2 At. derselben entweder durch 2 At. Chlor oder durch 1 At. Sauerstoff des Eisenoxyds 2 At. Wasserstoff entzogen werden, und die hiernach noch zurückbleibende Verbindung sich in 1 At. Dreifachschwefelurēn - Schwefelwasserstoffsäure und 1 At. Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure zerlegt:

Bei der Einwirkung des Chlors auf 2 At. des Ammoniaksalzes verband sich das eine Atom gebildeter Salzsäure mit einem Doppelatom Ammoniak, so wie die Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure mit dem andern Doppelatom, wodurch die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure, da sie kein Ammoniak mehr vorfand, im freien Zustand abgeschieden wurde. Es ist nun auch leicht einzusehen, warum bei der Darstellung derselben kein Ueberschuß an Chlor angewandt werden darf, und warum Zeise die Darstellung mittelst Chlor der Darstellung durch Salzsäure und einem Eisenoxydsalz vorzieht; denn in letzterem Falle wird durch die freie Salzsäure das Schwefelcyan-Schwefelammonium wieder zersetzt, es wird Schwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure frei, welche leicht durch die überschüssige Säure in Ueberschwefelcyan-Schwefelwasserstoffsäure sich umsetzen kann, durch welche letztere dann die Dreifachschwefelurēn-Schwefelwasserstoffsäure verunreinigt wird.