A TRICARBONSULFID SZERKEZETÉRŐL.

LENGYEL BÉLA r. t. székfoglaló értekezése.

A tek. Akadémia 1893. novemberi ülésén előterjesztettem a tricarbonsulfid képződési módját s ez új test fontosabb sajátságait.* Akkor még nem volt elegendő adat birtokomban, hogy e test chemiai szerkezetét is megállapíthattam volna; csupán analógia útján mondottam ki azt a nézetemet, hogy ha a tricarbonsulfidot úgy tekintjük mint allylent, melyben a négy hydrogén-atómot két atóm kétvegyértékű kén helyettesíti, akkor a tricarbonsulfid szerkezete vagy $S{=}C{=}C{=}C{=}S$, vagy $C{\equiv}C{-}C{=}S$ ($\diagdown S \diagup$) a szerint, a mint azt a symmetriás allylenből vagy pedig a methylacetylenből származtatjuk le. E kérdés megfejtésére irányultak újabb vizsgálataim s e vizsgálatok eredményét lesz szerencsém a jelen alkalommal előterjeszteni.

Fent idézett értekezésemben már megemlítettem, hogy a tricarbonsulfid brómmal igen könnyen egyesül s a $C_3S_2Br_6$ vegyületet adja, és hogy e vegyületben az SBr csoportnak meg kell lenni. A kérdés tehát az: vajjon mind a két kén úgy van-e jelen a molekulában mint SBr vagy pedig csupán az egyik. E kérdés megoldásával a tricarbonsulfid szerkezete is meg van állapítva, mert világos, hogy a tricarbonsulfidnak a symmetriás allylennel hasonló szerkezete esetén a két atóm kén egy és ugyanazon módon, ellenben a methylacetylenéhez hasonló szerkezet esetén különböző módon van megkötve. Más szavakkal: Ha a tricarbonsulfibromidban az SBr csoport kétszer van meg, akkor a tricarbonsulfid szerkezete a symmetriás allylenéhez, ha pedig egyszer van meg, a methylacetylenéhez hasonló.

---

* Math. és Természettud. Ért. XII. k., 2—3. füzet.

A tricarbonsulfid bromidja ezüstoxyddal és vízzel könnyen elbontható. A brómid ezüstoxyddal keverve és a keveréket egy-két csepp vízzel megnedvesítve, rövid idő alatt fellobban. Ha a bromidot vízzel leöntjük s a folyadékot, abba ezüstoxydot hintve, összerázzuk: a folyadék megmelegszik, brómezüst s vele együtt a tricarbonsulfibromid egyik bomlási terméke válik ki. E reakczió alkalmával igen erős ozonszag érezhető s a gázba tartott keményítős jodkalium-papiros erősen megkékül; tehát vagy hydrogenhyperoxyd képződik, a minek az ozonszag és az a körülmény, hogy a meg nem savanyított jodkaliumoldatból is jód válik ki, ellent mond; vagy valóban ozonizált oxygen keletkezik, mert azt lehetetlen feltenni, hogy az ezüstoxyd hatására bróm szabadulhatna ki. Az, hogy a thallohydroxydos papiros is azonnal megbarnul a gázban, ozon keletkezése mellett bizonyít. A folyadékot leszűrjük s a csapadékot azon nedvesen tiszta ætherrel többször kirázzuk. Az ætheres oldatot megolvasztott calciumchloriddal megszárítjuk s közönséges hőmérsékleten az æthert elpárologtatjuk. Sárgás színű, erősen fénylő, hosszú, tűalakú kristályok maradnak vissza, melyek vízben nem, de borszeszben, ætherben, benzolban oldhatók. A borszeszből többször kristályosított test elemzéséből a $C_3S_2Br_2O$ alkat adódik ki.

	számolt	talált
C	13·04%	13·16
S	23·19	23·27
Br	57·96	57·92
O	5·81	—

A talált értékek mindenkor három jól egybevágó analizis középértéke.

A molekulasúlyt, a Raoult-Beckmann-féle módszerrel meghatározva, egy esetben 263·8-nak, más esetben 269-nek találtam, mi a képletből számított értéktől 4·5%, illetőleg 2·6%-al tér el. Ez adatokból azt lehetne következtetni, hogy a $C_3S_2Br_6$ és ezüstoxid között a reakczió így megy végbe:

$$C_3S_2Br_6 + 2Ag_2O = C_3S_2Br_2O + 4AgBr + O.$$

Ez azonban nem áll, mert a csapadékról leszűrt vizes oldatban ezüst foglaltatik s így az ezüst valamely vízben oldható sójának

is kell keletkeznie. Ezt az ezüstsót tiszta állapotban előállítani nem sikerült, mert oldatából, akár közönséges hőmérsékleten, akár enyhe melegítés közben párolog el, barna csapadék válik le, mely ezüstből és brómezüstből áll. Ehez járul még, hogy a $C_3S_2Br_6$ és ezüstoxyd egymásra való hatásakor kevés kénsav és így ezüstsulfát is képződik, a melytől az ezüstsót megtisztítani a fent jelzett oknál fogva nem lehet. Ennélfogva arra kellett gondolnom, hogy az ezüstsóból más fémsót állítsak elő, hogy a sav természetéről tájékozást kapjak. Az eljárás, a melyet követtem, ez volt:

30—40 gr. tricarbonsulfibromidot háromszor annyi ezüstoxyddal és 200—300 cm^3 vízzel jól összeráztam. A hatás befejeződése után a vizes oldatot leszűrtem s belőle az ezüstöt higított sósavval pontosan kicsaptam, úgy, hogy inkább az ezüst csekély nyoma maradjon az oldatban, semmint sósav fölöslege. A chlorezüstről leszűrt folyadékot, mely erősen savanyú hatású, egyszer bariumcarbonáttal, másszor calcium-carbonáttal vagy ekkor készült ólomhydroxyddal telítettem. E fémek kénsavsói vízben nem lévén oldhatók, az ismeretlen sav sóját tiszta állapotban reménylettem így megkapni. Reményem nem teljesült egészen, a mennyiben e sók mindannyian bomlékonyak, habár nem olyan mértékben, mint az ezüstsó. Bomlékonyságukat az bizonyítja, hogy vizes oldatuk bepárolva olyan maradékot ad, a mely ujból vízben oldva, ezüstnitráttal brómezüstöt választ ki, jeléül annak, hogy a bepárlás alatt kevés fémbromid képződik. Mindamellett e sók elemzését megcsináltam, noha előre látható volt, hogy az elemzés adatai az anyag bomlékonyságánál fogva nem lesznek egybevágók. Az elemzés adataiból azt kell következtetni, hogy a tricarbonsulfibromid ezüstoxyddal és vízzel elbontva egyik termékül monobrompropylendisulfinsavat $C_3H_5Br(SO_2H)_2$ ad.

Az ólomsó elemzése a következő eredménynyel járt:

	talált	számolt
C	7·80	7·80
H	1·12	1·09
S	—	14·03
Br	19·11	17·50
O	—	14·16
Pb	46·29	45·42

Ezen adatokból, noha azok a theoretikus számoktól, mint azt a vegyület bomlékonyságából előre lehetett várni, a megengedettnél jobban eltérnek, más képlet mint a $C_3H_5Br(SO_2)_2Pb$ nem vezethető le. E képlet mellett szól a tricarbonsulfid alkata is. $C_3S_2Br_6$-nak két molekulája vesz részt a chemiai átalakulásban úgy, hogy a képződő két termék mindenikében a C_3 atómcsoport megmarad. Ezek szerint a reakció (az Ag_2O+H_2O-t úgy tekintve mint $AgOH$-t) ekként folyna le:

$$2C_3S_2Br_6+11AgOH=C_3S_2Br_2O+C_3H_5Br(SO_2)_2Ag_2+ \\ +9AgBr+3H_2O+O_3$$

E mellett bizonyít az, hogy tényleg sok ozon keletkezik, különösen pedig az, hogy a képződő savnak több sóját előállítottam és bennök a fémet meghatároztam. Így

	talált	számolt
a bariumsóban *Ba*	35·0%	35·4%
a calciumsóban *Ca*	13·13	13·83
az ólomsóban *Pb*	26·29	45·42.

E sók mindannyian bomlékonyak; hevítve gyorsan bomlanak, sőt az ólomsó gyorsan felhevítve ellobban; vizes oldatok elpárolásakor is bomlanak s a mi el nem bomlik, az rosszul kristályosodik.

Úgy látszik, hogy e savnak az alkalifémsói még bomlékonyabbak. Erre vall az, hogy a kalium sóját nem sikerült megkapnom. Ha a szabad savat calciumcarbonattal telítjük s az oldatot elpároljuk, olyan sótömeg marad vissza, a mely igen erős brómkalium reakcziót ad, de a melyben egy ízben 31·91%, másodszor 32·71% kaliumot találtam, holott a szóban forgó disulfinsav kaliumsójában 23·85% kaliumnak kellene lenni, a brómkaliumban pedig 32·77% kalium van. Az tehát bizonyos, hogy ez a só nem a kérdéses disulfinsav sója, de nem is tiszta kaliumbromid, noha a kaliumtartalom ezéhez közel áll, mert hevítve megszenesedik. Itt a kaliumbromid és egy organikus kaliumsó keverékével, még pedig valószinűleg a propylendisulfonsavas kalium és brómkalium keverékével állunk szemben.

A sulfinsavak tudvalevőleg könnyen oxydálhatók sulfonsavakká. Tekintve, hogy a szóban forgó disulfinsavban egy atóm

bróm is van, a mely a sav sóiban könnyen átalakul fémbromiddá, igen valószinű, hogy a kaliumsó így bomlik:

$$2C_3H_5Br(SO_2)_2K_2+2H_2O=C_3H_6(SO_2)_2K_2+2KBr+ \\ +C_3H_6(SO_3H)_2$$

E mellett szól az is, hogy két molekulasúly *KBr* és egy molekulasúly propylendisulfinsavas kaliumból álló keverék kaliumtartalma 32·1%, tehát a talált kaliumtartalommal megegyező.

Egyébiránt ez, jelen dolgozatom czélját tekintve, mellékes. Az tény, hogy a tricarbonsulfibromid vízzel és ezüstoxyddal úgy bomlik, hogy az egyik atóm kén a $C_3S_2Br_2O$ vegyületbe, a másik atóm kén pedig egy sulfinsavba, minden valószinűség szerint a monobrompropylendisulfinsavba megy át. E tényből következik, hogy a tricarbonsulfibromidban a két atóm kén nem egyformán van megkötve, hanem az egyik mind a két vegyértékével szénhez van kötve, a másik pedig mint *SBr* csoport van jelen. E szerint a tricarbondisulfibromid szerkezetét ez a képlet fejezi ki:

$$\begin{matrix} & Br & Br & \\ S= & C- & C- & C-SBr \\ & Br & Br & Br \end{matrix}$$

Minthogy pedig a tricarbonsulfibromid tricarbonsulfidból és brómból additio útján keletkezik, világos, hogy a tricarbonsulfidban is a két atóm kén különböző módon van megkötve, azaz a tricarbonsulfid nem a symmetriás allylennel, hanem a methyl-acetylennel analog szerkezetű; tehát képlete:

$$\begin{matrix} S= & C- & C\equiv & C \\ & & \diagdown S \diagup & \end{matrix}$$

Ezt a képletet támogatja a tricarbonsulfid képződési módja is. A széncsúcsok között előállított ívfényben tudvalevőleg könnyen képződik az acetylen, a melyben a két szén-atómot szintén háromszoros kapcsolódásban tételezzük fel. A mi esetünkben is valószinű, hogy az ívfény hatása alatt belépő két atóm szén háromszorosan kapcsolódik egymáshoz.

Az előadottokkal nem kívánom apodictice bebizonyítottnak tekinteni a tricarbonsulfid szerkezetét; de másfelől részemről nem

kételkedem abban, hogy e test egyéb chemiai reakcziói szintén e szerkezet mellett fognak bizonyítani.

A tricarbonsulfid képződési módjából és abból a tényből, hogy benne — bármilyen is szerkezete — az egyik atóm kén másként van megkötve mint a másik, felfogásom szerint a szén atóm chemiájára igen fontos következtetést lehet levonni.

Általánosan el van fogadva, hogy a szén-atóm négy vegyértékű és hogy vegyértékei egyenértékűek egymással. A széndisulfidban ez a négy vegyérték két atóm kénnel van telítve s mivel a szén-atóm vegyértékei egyenértékűek, a két kén-atóm helyzetének a molekulában symmetrikusnak kell lennie. Ha ez alapon megkisértjük a tricarbonsulfid képződésének magyarázatát, meglehetős nehézségekbe ütközünk. A széndisulfidban a két atóm kén identikus lévén, hogyan van az, hogy ugyanazon körülmények között az elektromos energia hatására csak az egyik atóm kén válik más jellegűvé? Hogyan van az, hogy a széndisulfid molekulájába belépő két szénatóm csupán az egyik kén jellemét változtatja meg?

E kérdésre a választ két szempontból lehet megkisérleni: az egyik az, hogy az elektromos energia az egyik kén-atóm vegyértékét változtatja magasabbra s a két belépő szén-atóm e kénhez kapcsolódik talán így:

$$S=C=S\begin{array}{l}\text{—}\,C\\ \text{—}\,|||\\ \text{—}\,C\end{array}$$

Ennek azonban a tricarbonsulfibromid bomlása ezüstoxyddal és vízzel ellentmond; mert világos, hogy a fenti vegyületnek bromidja alig bomolhatnék úgy, hogy csak két bomlási termék képződnék, melyek mindenikében három atóm szén és két atóm kén lenne, hanem inkább úgy, hogy az egyik bomlási termékben három atóm szén három kénnel, a másikban három atóm szén egy kénnel foglaltatnék. De legvalószinűbb, hogy a bomlásnak kettőnél több terméke lenne és disulfinsav semmikép sem képződne. Egyébiránt a tricarbonsulfidnak képződését a kén vegyértékváltozásával már azért sem lehet magyarázni, mert ha a két kén a széndisulfidban identikus, akkor a vegyértékváltozásnak mind a kettő egyformán van alávetve.

A másik álláspont, a melyből kiindulva, a magyarázat meg-

kisérelhető, az, hogy a széndisulfidban a két atóm kén helyzete nem symmetrikus, azaz a szén vegyértékei nem egyenértékűek. E nézetet a hatvanas években már KOLBE is nyilvánította több ízben.* Ha vele felteszszük, hogy a szén vegyértékei közül kettő egymással szemben egyenértékű és a másik kettő is egymással egyenértékű, de a két pár értéke egymástól különböző is lehet, akkor a tricarbonsulfid keletkezését jobban megérthetjük.

Ez alapon megmagyarázhatjuk, hogy a belépő két atóm szén miért alterálja a széndisulfidban csupán az egyik és nem mind a két kén-atómot. E feltevésből ugyanis az következik, hogy a széndisulfidban a két kén-atóm nem egyformán van megkötve s így az elektromos energia hatásával szemben nem egyformán viselkednek. Ha HELMHOLTZ-czal az atómok különböző nagyságú elektromos töltését veszszük fel, a melylyel egyenértékiségük is változik, akkor nem olyan távol áll a gondolat, hogy a szén-atóm két pár vegyértéke között is lehet különbség.

Tudom, hogy jogosulatlan volna ezt már most mint tényt kimondani, de egészen elzárkózni e gondolat elől véleményem szerint még sem lehet. Az a körülmény, hogy eddig nem sikerült olyan isomer vegyületeket előállítani, a melyekben csak egy atóm szén van, nem közvetetlen bizonyítéka annak, hogy a szén vegyértékei egyenlő értékűek; sőt e feltevést az egy atóm szenet tartalmazó vegyületek képződése és sajátságai nem is nagyon támogatják.

A szénmonoxyd létezése és az a körülmény, hogy ennek képződési melege nem fele a széndioxyd képződési melegének, hanem ennél kisebb,** a szén két vegyértékének a másik kettőtől való különbségére utal.

A szénsav kétbázisu sav, de benne a két hidroxyl nem egyértékü, minélfogva a szénsav inkább a tejsavsorozat és nem a kétbázisú ozolsavsorozat első tagjának tekintendő.***

A chloroform oxydáczió útján szénoxydchloridot ad:

---

* «Constitution der Nitrile» Zeitsch. f. Chemie 1868, 30.

Ueber die Constitution der elementaren Molekule, J. f. pr. Chemie, VII, 119.

** Thomsen «Thermische Unters.»

*** Erdélyi Izidor doktori értekezése a carbonatok constitutiójáról 1889.

$$CHClCl_2 + O = COCl_2 + HCl.*$$

A széndisulfidban chlórral való telítés útján csak az egyik atóm kén helyettesíttetik.**

$$CS_2 + Cl_4 = CSCl_2 + SCl_2.$$

A széndisulfid hydrogénnel a kiválás pillanatában csak az egyik ként bocsátja el.***

$$CS_2 + 2H_2 = CSH_2 + H_2S.$$

A cyanidok és isocyanidok reakcióiból, nevezetesen abból, hogy az isocyanidok aminra és hangyasavra bomlanak, míg a cyanidok a nitrogént mint ammoniát adják ki, szintén arra lehet következtetni, hogy a szén vegyértékei nem egyenértékűek.

Mind e reakciók (és még többet is lehetne felhozni) arra vallanak, hogy a szén négy vegyértéke nem egyenértékű. Erre utal a tricarbonsulfid létezése és keletkezése is; úgy, hogy már is sok tapasztalati tényünk van, melyek a szén vegyértékének különbözőségére utalnak. Erre nézve azonban direkt bizonyítékot csak az fog szolgáltatni, ha sikerül a chlormethylchloridnak, vagy carbonylsulfidnak, vagy -chloridnak isomerjét előállítani.

---

* Emmerling und Lengyel. Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. VII. 101.

** Kolbe. Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV. 41.

*** A. Girand. Compt. rend. XLIII. 396.
Ann. Chem. u. Pharm. C. 306.