

ÚJ SZÉNSULFID.

Dr. LENGYEL BÉLA 1. tagtól.

A szénnek voltaképen csak egyetlen vegyülete van kénnel, a széndisulfid, a melyet jól ismerünk. A szén többi sulfidjairól alig tudunk valamit. Az irodalomban a jól ismert széndisulfidon kívül még meg vannak említve a szénmonosulfid, CS , melyet O. Löw fedezett fel,¹ és a mely Sidor szerint² a széndisulfidból fény hatására keletkezik. A szénsesquisulfidot, C_2S_3 szintén O. Löw fedezte fel,³ míg a penta-szénsulfidot C_5S_2 RAAB⁴ állította elő. Mind e vegyületekkel alig foglalkozott a felfedezőkön kívül valaki, a minek talán az is lehet egyik oka, hogy e vegyületek szilárd, alaktalan, a szokásos oldószerekben oldhatlan testek lévén, előállításuk és megtisztításuk kétséges és nincs kellő biztosíték a buvár kezében, hogy valóban homogén testekkel dolgozik-e.

A szén és kén chemiai karakterét, nevezetesen vegyértékűségöket tekintve, alig kételkedhetni abban, hogy e két elem a jól ismert széndisulfidon kívül még több, jól karakterizálható vegyületet is alkothat egymással. Ezt bizonyítják a fentebb elősorolt vegyületek is, a melyek, noha kétséges, hogy mindannyian chemailag homogén testek-e, mégis arra utalnak, hogy a szén és kén többféle stabil vegyületet adhat. Egyfelől ez a gondolat, másfelől az a törekvés, hogy előadásaimat lehetőleg instruktív kísérletekkel illusztráljam, adta meg az impulsust, hogy e kérdéssel foglalkozzam. Nem kívánom hosszasan fejtegetni, hogy miként

¹ Zeitschr. f. Chem. 1868.

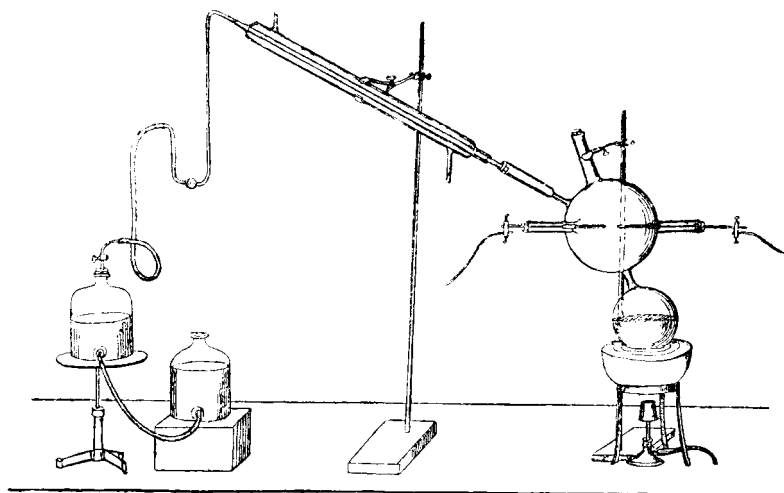
² Jahresb. 1872.

³ Jahresb. 1866.

⁴ Chem. Centr. 1870.

tereltettem az alább előadandó kísérleti irányba; elég annyit megjegyezni, hogy a széndisulfidnak synthesisét kívántam előadási kísérlettel hallgatóságomnak bemutatni. A tervezett előadási kísérlet kidolgozása közben olyan tényeket tapasztaltam, a melyeknek tovább kutatása eléggé érdekesnek és fontosnak látszott előttem.

BERTHELOT szerint* a széndisulfid nem sokkal magasabb hőmérsékleten, mint a melyen képződik, ismét alkatrészeire bomlik. H. BUFF és A. W. HOFMANN** úgy találták, hogy a széndisulfid izzó platinadróttól lassan, izzó vasdróttól gyorsan bomlik.



Minthogy azonban a széndisulfid endothermikus vegyület, remélhető volt, hogy magas hőmérsékleten, a melyet elektromos ívfényben elérhetni, nem dissocziál teljesen, ha arról gondoskodunk, hogy az ívfény hatásának kitett részletek a hőforrásból kellő gyorsasággal eltávolíttassanak. E kísérleti feltételt úgy valósítottam meg, hogy élénk forrásban lévő széndisulfid gőzében az ívfényt széncsúcsok között előállítottam s a gőzt megsűrösítvén a folyadékot a forraló lombikba visszafolyattam. Az egyszerű készülék szerkezete a mellékelt rajzból könnyen megérthető.

* Bull. soc. chim. 11. 450.

** Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII. 129.

A vízfürdőre állított kettős lombikban széndisulfid élénken forr s gőze a felső gömbben az izzó szénecsúcsok között halad a felfelé fordított hűtőbe, honnan a folyadék ismét visszacsurog a lombikba. A hűtő végére gázvezető cső van illesztve, hogy a képződő gáz is felfogható legyen.

A kísérletre szánt széndisulfidot gondosan megtisztítottam. Az árubeli széndisulfid több napig előbb rézreszeléssel, azután megolvasztott calciumchloriddal állott s ekkor vízfürdőről átpárolva phosphorpentoxydot tettem bele és ezzel együtt volt eltéve. Fontos, hogy a széndisulfid teljesen száraz legyen, mert a nedveség az ívfényben sok gázképződésre szolgál okul.

A használt elektromos áramokra nézve megjegyzem, hogy az áramot 105 Schenek-Farbaky-féle nagy accumulator szolgáltatta. Vannak kísérleteim 70 voltos s 10—30—40 ampères áramokkal: használtam 140 sőt 210 voltos áramokat is kevés ampèrrel. E kísérleteket azért tettem, hogy kipuhátoljam: melyek a kedvezőbb feltételek az alább leírandó új vegyület keletkezésére. Kitűnt, hogy a vegyület jobban képződik kis feszültség és sok ampère mellett mint megfordítva.

Itt még a tölem észlelt, de tudtommal az irodalomban meg nem említett sajátos tűneményről teszek említést. Ha széndisulfid gőzében az elektromos ívet előállítjuk, akkor a szénecsúcsokból kiinduló ívfény közepén sötét, mondhatnám fekete fonal mutatkozik, a mely maga csak kevésbé vagy éppen nem világít, de körül van véve a vakítóan világító aureolával. A szénnek az a pontja, a melyből a fekete fonal kiindul, a legizzóbb. A tűnemény különösen szépen látható, ha 140 vagy 200 voltos árammal állítjuk elő az ívet s képét lencsével fehér ernyőre vetítjük. E képről megkísérlettem fotografiát készíteni, a mi talán azért nem sikerült kellőképen, mert egyfelől az ív nagyon nyugtalan s ezért csak moment felvétel lehetséges, másfelől a fény zöld és így az érzékeny lemezre nem eléggé hat. Én e tűneménnyel és annak okával — legalább egyelőre — tovább nem foglalkoztam s csak azért említem meg, hogy a fizikusok figyelmét felhívjam rá.

Az új vegyület előállítása a következő módon történik: A lombikba mintegy 100—120 cm³ tiszta, száraz széndisulfidot öntünk s vízfürdön felforraljuk; e közben a szénecsúcsokat össze-

toljuk, hogy egymást érintsék s az áramot önként érhetőleg csak akkor zárjuk, ha a készülékből a levegőt széndisulfidgőzzel már teljesen kiüztük. E végett czélszerű a hűtőbe a hűtővizet csak akkor bebocsátani, mikor már a hűtő is megtelt egészen széndisulfid gőzzel. Az áram zárása után a széncsúcsokat néhány millimetryire széthuzzuk s ügyelünk, hogy a keletkezett ív a kísérlet folyamában meg ne szakadjon. A szénsulfidnak élénken kell fornia, nehogy az elektromos ív közelében a gőzök pangása álljon elő. Két-három óra múlva a műveletet félbeszakítjuk. Ennyi idő múlva az egész készülék belseje megfeketedik; a szénsulfid is fekete színű lett s benne szénhez hasonló fekete test uszkál. A folyadék szaga nagy mértékben erős, könnyezésre ingerlő elannyira, hogy a további műveleteket csak igen szellős helyen lehet vele végezni. A folyadékot átszűrjük, a fekete maradékot tiszta széndisulfiddal kimossuk s a leszűrt folyadékba, a mely most élénk vörös színű, rézforgácsot teszünk, hogy a benne feloldott kén eltávolítsuk. Az elektromos ív hatása alatt ugyanis kén is válik ki, s ez a széndisulfidban oldva marad. Miután a folyadék rézforgácsos 6—8 napig állott, ismét leszűrjük s a széndisulfidot száraz levegőáramban, alacsony hőmérsékleten elpárologtatjuk. A levegő megszáritására igen nagy gondot fordítottam, nehogy nedvesség juthasson az oldatba. Az új vegyület keletkezési módjánál fogva ugyanis nem lehetett előre kizártnak tekinteni, hogy az hydrogént alkatrészül tartalmazhat. Igaz, hogy a kísérletre használt széndisulfid mindenkor száraz volt, de a szén, a melyek között az ívfény előállott, hydrogéntartalmú. Biztosan eldönteni azt, hogy az új vegyületben van e hydrogén, csak a vegyület elégetése révén lehet s ezért kellett az oldat elpárlásakor a legnagyobb gondot fordítani arra, hogy az anyagba nedvesség ne juthasson. A párologtató légáramot e végett először kénsavon, azután darabos kálium hydroxyddal telt csövön, majd három U-alakú chlorcalciumos csövön és végre összesen mintegy két méter hosszú csőrendszeren vezettem keresztül, mely phosphorpentoxyddal volt megtöltve. Az ekként megszáritott levegő az oldatot tartalmazó lombikba jutott, mely kétszer átfűrt, gázvezető csövekkel felszerelt dugóval volt ellátva. A légáram megindítása után a lombik tartalma csakhamar lehül s nemsokára jégkéreg képződik a lombik körül. Ez a jégkéreg állandóan meg-

marad addig, míg a széndisulfid egészen el nem párolgott; ekkor azonban el kezd olvadni s ez jelzi azt, hogy a művelet vége felé közeledik.

Ekkor a lombikban két-három köbcentiméternyi sötét-vörös folyadék van, melyet még egy negyedóraig a száraz lég-áramban hagyunk, hogy, a mennyire lehet, a széndisulfid utolja is elpárologjon.

Ez a visszamaradó, sötét-vörös színű folyadék az új vegyület, melyet — minthogy három atom szenet és két atom ként tartalmaz — *tricarbondisulfid*-nak nevezek.

A tricarbondisulfid élénk vörös színű folyadék, mely az üveghez eleintén nem tapad, csak ha benne hosszabb ideig áll. A levegőn már közönséges hőmérsékleten is, noha rendkívül lassan, elpárolog; gőze felette nagy mértékben könnyezésre ingerlő; e tekintetben a tricarbondisulfid jóval túltesz a mustárolajon, mert ha gőzéből egy kevés az orrba és szembe jut, több óráig tartó erős náthát és könnyezést okoz. Úgy látszik azonban, hogy a vegyület nem felette mérges, ámbar erről személyes tapasztalatom után határozottsággal azért nem nyilatkozhatom, mert a levegőbe elegyedett legcsekélyebb mennyiségű gőz is a töle okozott erős és fájdalmas könnyeztetéssel azonnal elűzi közeléből az embert. Ilyen csekély mennyiség beszívása azonban az említett erős náthán kívül egyéb következményekkel soha sem járt. A bőrre kenve nem éget s a bőrt nem igen marja meg, de fekete foltot hagy rajta, melyet lemosni nem lehet.

A folyadék fajsúlya 1·27389 tehát kisebb mint a széndisulfidé (1·2923), forráspontja nem határozható meg, mert melegítésre szilárd, fekete tömeggé alakul, mely minthogy ugyanazon alkatrészeket ugyanolyan súlyviszonyban tartalmazza, a vegyületnek valószínűleg polymerje. Ha a vörös folyadékot lassan melegítjük, az átalakulás simán megy végbe: de ha a felmelegítés gyors, akkor 100°—120° közelében egyszerre, explóziószerűleg megy végbe az átalakulás s a készülék egészen bevonódik a fekete módosulással. Légtől üres térben, mint azt egy-két gramm folyadékkal megkísértettem, 60—70°-nál lepárolható, de a folyadék egy része így is megszilárdul. Egyébiránt a folyadék néhány hét alatt közönséges hőmérsékleten is átmegy a szilárd módosulásba. Az átalaku-

laskor úgy közönséges, mint magasabb hőmérsékleten kevés széndisulfid keletkezik, de gáz nem képződik.

A tricarbondisulfid vízzel nem keveredik, abban alásüllyed; alkohol, æther, chloroform, benzol és széndisulfid könnyen oldják. Az alkoholos és ætheres oldat kevésbé tartható el, de a többi folyadékkal készült oldat, ha eléggé híg, hosszú ideig eltartható. A kissé töményebb oldatokból lassanként a fekete módosulás válik ki.

A tricarbondisulfid meggyújtva világító, erősen kormozó lánggal széndioxyddá és kéndioxyddá ég el. Lúgok, nevezetesen kalilug és nátronlúg sötét, csaknem fekete színű oldatot adnak vele, melyből hígított savakkal fekete csapadék keletkezik. Alkoholos káli felette hevesen hat reá, erősen megmelegsik vele és sötétbarna színnel oldja. Tömény kénsavat reá cseppentve heves sisetgés áll elő s a folyadék fekete s szilárd tömeggé alakul; tömény salétromsav explosíószerű hatású, tőle a folyadék meggyúl; 70%-os salétromsavval melegítve feloldódik s e közben oxydálódik, de úgy látszik nem a végső termékek széndioxyd és kénsav keletkeznek, hanem az oxydáció termékét valószínűleg a folyadék tartalmazza.

A tricarbondisulfid chemiai alkatának megállapítása végett elsőben is a szén és kén viszonyos súlymennyiségét határoztam meg. A szén meghatározása a vegyületnek ólomchromáttal való elégetése révén történt, a ként pedig CARIUS módszere szerint határoztam meg. Az elégetések alkalmával vízképződést nem észleltem. Az e végből különös gonddal végzett elégetés a következő eredménynyel járt: 1. Az elégetett anyag súlya 0.5076 gr. a $CaCl_2$ -cső súly szaporodása 0.0055. A szén valamint a kén meghatározását úgy a vörös folyadékkal, valamint a fekete, polymer módosulással is végeztem.

Az eredmény ez:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	C_3S_2 képletből számítva
C	33.99	34.26	34.39				37.75	37.95	35.96
S				65.18	65.8	65.05	61.77	62.39	64.04

E számokból a C_3S_2 -képlet adódik ki, s hogy az első hat elemzésben, melyet a vörös folyadékkal végeztem, a talált és számolt százalékos mennyiségek között mindig olyan értelemben

mutatkozik eltérés, hogy a szén kevesebbnek, a kén pedig többnek adódik ki, az arra vall, hogy a vegyületet a széndisulfidtól teljesen megszabadítani nem sikerült. Igen kis mennyiségű széndisulfid jelenléte a szénszázalékot csökkenti, ellenben a kén százalékat növeli. A VII. és VIII. analisis a fekete, szilárd módosulással készült; ebben ismét több a szén és kevesebb a kén, mint a mennyi a C_2S_3 képletnek megfelel, de e számokból sem vezethető le más képlet. Valószínű, hogy a C_3S_2 -ből, mikor a szilárd módosulásba melegítéskor átnegy, kevés széndisulfid is képződik, a mely elillanván, a széntartalmat relative növeli, a kén mennyiségét pedig csökkenti.

Egyébiránt, hogy a vegyületnek alkatát a C_3S_2 képlet fejezi ki, bizonyítja a molekulasúly meghatározása. Minthogy a folyadék gőzzé nem alakítható, mivel melegítésre a szilárd módosulásba megy át, a molekulasúly meghatározására a RAOULT-BECKMANN-féle módszert kellett használnom. A készülék legfontosabb alkatrésze, a Beckmann-féle hőmérő, a bonni Geissler utódjától, MÜLLER-től való. $\frac{1}{100}$ fokokra van osztva, a távcsővel az ezredfokok még jól megbecsülhetők. Oldószerül a benzolt használtam, mint a melyre a tricarbondisulfid hatástalan.

A benzolt vízfürdőről lepároltam és a $80-82^\circ$ között átment részletet előbb calciumchloriddal megszáritottam s azután nátriumról lepároltam.

A kísérleti adatok ezek:

(A fagyáspont mindig két észlelésnek középértéke.)

	I	II.	III.	IV.
A benzol súlya... ---	18·440	18·440	17·506	17·506
Fagyás pontja... ---	$3\cdot166^\circ$	$3\cdot166$	$3\cdot160$	$3\cdot16$
A feloldott tricarbonsulfid súlya	0·3762	0·3952	0·1296	0·1791
Az oldat fagyás pontja ---	$2\cdot143^\circ$	$2\cdot075$	$2\cdot76$	$2\cdot62$
Fagyáspont-csökkenés... ---	1·023	1·092	0·400	0·545
Talált molakulasúly... ---	103·1	102·4	97·2	98·4

A C_3S_2 képletnek 99·87 molekulasúly felel meg, melylyel a kísérletileg talált molekulasúly a kísérleti hibahatárokon belől összevág.

A tricarbondisulfid, mint már többször említettem, magától is lassan, de melegítésre gyorsan átmegy a fekete, szilárd módosulásba. A fekete módosulás üvegkemény, szemecskés törésű test; vízben, s a többi közönségesen használt oldószerekben nem oldható. Kálilúgban sötét színnel teljesen oldódik s az oldatból savakkal — úgy látszik változatlanul — kiválik. Hevítésre kén sublimál belőle, de e mellett kéntartalmú, gyúlékony gáz képződik, a mely nem széndisulfid. Úgy látszik, ugyanezen gáz képződik a széndisulfidtól is az elektromos ívben. Hogy micsoda gáz ez, arra nézve még nem nyilatkozhatom, mert megvizsgálása nem haladt eléggé előre.

A tricarbondisulfid igen könnyen egyesül brómmal. Ha a tricarbonsulfid chloroformos oldatába brómot csepegtetünk, azonnal sárga csapadék keletkezik s a folyadék megmelegsik. A képződött bromid chloroformban igen kevésbé oldható s ezért chloroformmal kimosható. A chloroformmal jól kimosott, előbb $70^\circ C$ -on, később közönséges hőmérsékleten exsiccatorban napokig szárított bromid tapasztalati alkatát a szokásos módon megállapítottam. A szén meghatározását az anyagnak ólomchromattal való elégetéssel, a kén és bróm meghatározását pedig CARIUS módszere szerint végeztem. Az alább felsorolt elemzési adatokból a vegyület alkata $C_3S_2Br_6$ -nak adódik ki.

	Kiszámítva	Talált		
		I.	II.	III.
C	6·21	—	—	6·65
S	11·03	—	11·52	—
Br	82·76	82·27	82·39	—

A bromid sárga, vízben, széndisulfidban chloroformban, benzolban, alkoholban, ætherben vagy éppen nem, vagy csak kevésbé oldható test; szaga gyenge, nem kellemetlen aromás; hevítve bróm lesz szabaddá.

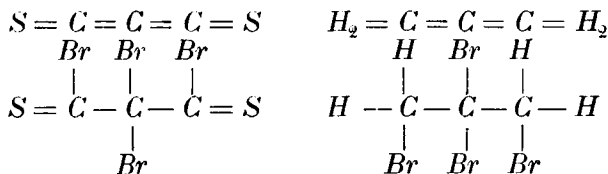
A tricarbonsulfid hasonló körülmények között, mint brómmal, chlórrel is egyesül. Ha chloroformos oldatába száraz chlor-

gázt vezetünk, a folyadék megmelegszik és belőle lassanként halvány-sárga színű csapadék válik le.

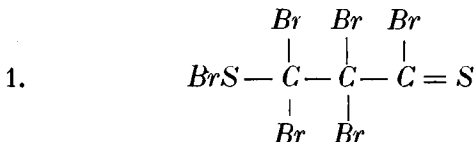
Olyan körülmények között mint chlórral és brómmal, a tricarbonsulfid jóddal nem egyesül.

A tricarbonsulfid chemiai szerkezetére következtetést vonhatni az allylen szerkezetéből. Tudvalevőleg kétféle allylen ismeretes: a symmetrikus allylen, $H_2C : C : CH_2$ és a nem symmetrikus allylen vagy methylacetylen, $HC : C . CH_3$. A tricarbonsulfidot úgy lehet tekinteni mint allylent, melyben a négy hydrogénatóm két atóm két vegyértékű kénnel van helyettesítve.

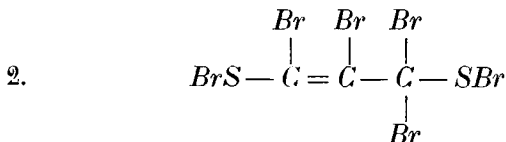
A kérdés csak az, hogy a tricarbondsulfid melyik allylenből származtatható le. Eddigélé nincs elég kísérleti tény, a melyek alapján a kérdésre választ lehetne adni. Az a tény, hogy a symmetrikus és nem symmetrikus allylen négy atóm brómmal egyesül, ellenben a tricarbonsulfid hat atóm brómot köt meg, bizonyítja, hogy a tricarbonsulfid brómvegyületében az SBr atómcsoportnak meg kell lenni; mert ha felteszszük, hogy a tricarbonsulfidban mind a két atóm két két vegyértékű és vegyértékeivel a brómvegyületben is szénhez van kapcsolva, akkor a tricarbonsulfid csak négy atóm brómmal egyesülhetne, épen úgy mint az allylen, melyben a hydrogén atóмок a bromidban is csak szénhez lehetnek kapcsolódva.



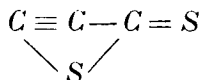
Az tehát, hogy a tricarbonsulfid hat atóm brómmal egyesül, igazolja, hogy a brómvegyületben az SBr csoportnak is meg kell lenni s ennél fogva a vegyület szerkezetét e képletek egyike fejezi ki:



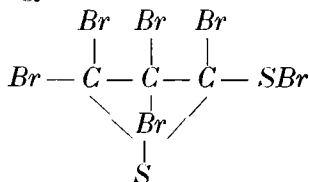
vagy pedig :



Ha pedig azt vesszük fel, hogy a tricarbondisulfid a nem symmetrikus allylennel vagyis a methylacetylennel analog szerkezetű, akkor szerkezetét e képlet állítja elő:



és brómidja akkor vagy



vagy a 2-nek megfelelő.

E képletek mindegyikének lehetséges még egy-egy isomerje is, ha t. i. az *SBr* csoport a közbeeső szénatómhoz volna kapcsolva.

Hogy a molekulában kétszeres kapcsolódásnak egyszer elő kell fordulnia, a fenti képletekből is kitűnik; kitűnik továbbá abból, hogy három atóm szénből és két atóm kénből álló vegyület, ha brómmal egyesülve telített vegyületet adna, akkor a molekulát alkotó atómszámának 13-nak kellene lenni, holott a tricarbonsulfid brómvegyületét csak 11 atóm alkotja.

Ezek szerint kétségtelen, hogy a brómvegyületben az *SBr* atómcsoport megvan, minélfogva a fentebb közölt képletek vagy azok isomerjei közül az egyik a brómvegyület szerkezetét kifejezi. Vajjon mind a két atóm kén kapcsolódik-e brómmal vagy csak az egyik; azt továbbá, vajjon *SBr* csoport szélső vagy közbeeső szénatómhoz van-e kapcsolva, az eddigi kísérleti adatokból eldönteni nem lehet; e végből szükséges, hogy a brómvegyület bomlási termékei tüzetesen megvizsgáltassanak. Általában a tricarbonsulfid kémiai karakterét még nem tanulmányozhattam behatóan; most

azonban mikor chemiai alkata meg van állapítva, ez oldalról fogom az új vegyületet vizsgálódás tárgyává tenni.

A rendelkezésemre álló nagyon is szűk laboratorium nem engedi meg a gyors tempóban való haladást, és hogy e dolgozatom a nyári hónapok alatt ennyire is elkészült, azt annak köszönhetem, hogy ERNSZT KÁLMÁN gyógyszerésznövendék úr a dolgozat kísérleti részében segítségemre volt. Noha a helyszűke miatt nagy nehézségekkel kell küzdenem, mégis reménylem, hogy a tricarbondisulfid behatóbb tanulmányozásáról nemsokára szerencsés leszek a tek. Akadémiának jelentést tehetni.
