

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 273—280

Aufsatzteil

15. Juni 1915

## Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate II.<sup>1)</sup>

Von Dr. Ing. A. SANDER.

(Mittellung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.)

### 4. Darstellung von reinem Tetrathionat.

Fordos und Gélis<sup>2)</sup> fanden im Jahre 1842, als sie Thiosulfat durch Einwirkung von Chlor und von Jod zu Sulfat zu oxydieren versuchten, daß beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Thiosulfats sofort ein Niederschlag von Schwefel entsteht, daß dagegen das Jod in der Lösung des Thiosulfats sich rasch auflöst, und daß diese Lösung nach dem Zusatz von Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung weder, wie erwartet, Schwefelsäure noch schweflige Säure enthielt, und daß sich auch kein Niederschlag von Schwefel bildete. Hieraus schlossen sie, „daß das Jod dem unterschwelligsauren Salz die Hälfte seines Natrons entreißt, während der Sauerstoff, welcher mit dieser Menge Metall verbunden ist, sich mit dem Rest der Elemente verbindet, um eine neue Säure  $S_4O_5$  zu bilden, die analog der von Langlois, aber reicher an Schwefel als die letztere ist“. Die von Langlois kurz vorher entdeckte Säure war die Trithionsäure, die er Schwefelunterschwefelsäure nannte; in Übereinstimmung mit dieser Bezeichnung nannten Fordos und Gélis die von ihnen entdeckte Säure, weil sie ein Atom Schwefel mehr enthielt, Doppelt-Schwefelunterschwefelsäure (Acide hyposulfurique bisulfurée). Es gelang ihnen, aus dem Bariumsalz durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Tetrathionsäure herzustellen. Keßler<sup>3)</sup> erhielt die freie Säure in besserer Ausbeute, indem er das Bleitetrathionat mit Schwefelsäure behandelte. Ferner stellte er verschiedene Tetrathionate her, darunter auch das Kalisalz, für dessen Bereitung er folgende Vorschrift gibt: „Tetrathionsaures Kali wird erhalten, wenn man Jod zu einer konzentrierten Auflösung von dithionichtsaurem<sup>4)</sup> Kali setzt, bis die jedesmal entstehende rotbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Fügt man das Jod so allmählich hinzu, daß die Flüssigkeit sich nicht freiwillig zu stark erwärmt, so wird nur ein sehr geringer Teil des tetrathionsauren Kalis in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt... Man löst darauf das tetrathionsaure Kali in warmem Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel ab und setzt zu der Auflösung... Alkohol...“

Keßler hat also schon beobachtet, daß das auf diesem Wege dargestellte Tetrathionat auch bei sehr langsamem Zusatz des Jods zu der Thiosulfatlösung infolge der mit der Reaktion verbundenen Wärmeentwicklung durch Zersetzungsprodukte verunreinigt ist, während Fordos und Gélis nur anführen, daß die Tetrathionatlösung bei längerem Stehen, sowie beim Erhitzen sich in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel zersetzt.

Auch Hertlein<sup>5)</sup> fand, daß bei Zusatz von festem Jod in kleinen Portionen zu einem wässrigen Brei von Kaliumthiosulfat stets eine starke Abscheidung von Schwefel stattfindet, und er ist ebenfalls der Meinung, daß diese Zersetzung, die auch bei guter Kühlung nicht zu vermeiden ist, infolge der bei der Reaktion plötzlich frei werdenden Wärme eintritt. Um diese Zersetzung soviel als möglich zu verringern, verfuhr er daher so, daß er zu einer bei Zimmertemperatur völlig gesättigten Lösung von Kalium-

thiosulfat unter guter Kühlung und unter stetem Umrühren eine konzentrierte wässrige Auflösung von Jod in Jodkalium tropfenweise zugab und nach jedem Jodzusatz bis zur vollkommenen Entfärbung wartete. Das ausfallende Kaliumtetrathionat filtrierte er von Zeit zu Zeit ab, um eine weitere Einwirkung des Jods zu vermeiden. Er empfiehlt ferner, die Umwandlung des Thiosulfats nicht bis zu Ende, also nicht bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung durchzuführen, weil sonst das Salz ebenfalls stark durch Zersetzungsprodukte verunreinigt wird.

N. v. Klobukow<sup>6)</sup> gibt für die Herstellung von Tetrathionaten folgende Vorschrift, wobei angeblich jegliche Zersetzung vermieden wird. Man vermischt äquivalente Mengen von fein zerriebenen Jod und Thiosulfat in trockenem Zustand in einer Schale, gibt möglichst wenig Wasser zu und zerreibt das Gemisch, bis Auflösung eingetreten ist. Dann setzt man von der einen oder anderen Verbindung kleine Portionen zu, bis der Sättigungspunkt erreicht ist, und bringt die sirupdicke Flüssigkeit in eine Flasche mit Alkohol hinein. Das sofort ausfallende tetrathionsaure Salz wird nach 2—3 stündigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert.

Klobukow schreibt die Zersetzung des Tetrathionats ebenso wie Keßler und Hertlein lediglich der bei der Bildung dieses Salzes frei werdenden Reaktionswärme zu und verwendet deshalb den Kunstgriff, die Auflösung des Thiosulfats, sowie die Umsetzung mit Jod gleichzeitig vorzunehmen. Die positive Reaktionswärme wird dann durch die negative Lösungswärme des Thiosulfats nicht nur kompensiert, sondern es tritt noch eine Temperaturerniedrigung von 5—8° ein.

Die Reaktionswärme ist nun aber nicht die einzige Ursache, die eine Zersetzung des Tetrathionats herbeiführt, was von den genannten Autoren offenbar nicht genügend berücksichtigt wurde. Zwar bemerkt schon v. Klobukow: „Konzentrierte wässrige Lösungen von tetrathionsauren Alkalisalzen sind besonders bei Gegenwart von Basen und fremden Salzen höchst unbeständig“, er führte aber dennoch die Zersetzung im wesentlichen auf die bei der Umsetzung auftretende Erwärmung zurück, die er durch den oben beschriebenen Kunstgriff zu verhindern suchte. Desgleichen suchen Keßler und Hertlein die Erwärmung des Reaktionsgemisches zu vermeiden, indem sie das Jod sehr allmählich bzw. tropfenweise der konzentrierten Thiosulfatlösung zuzusetzen empfehlen. Beide Autoren fügen aber hinzu, daß auch in diesem Falle stets ein Teil des Tetrathionats zersetzt wird. Als Produkte dieser Zersetzung fand Keßler Schwefel und Trithionat, Klobukow dagegen stellte fest, daß die Zersetzung noch weiter geht, und daß neben Schwefel stets auch schweflige Säure entsteht. Wie es scheint, haben beide Autoren das Verhalten der Tetrathionatlösung gegen Chlorbarium nicht näher untersucht, sonst hätten sie gefunden, daß die Lösung stets auch mehr oder weniger Sulfat enthält. Man erhält also stets ein unreines Produkt, und gerade die Trennung des Tetrathionats von dem beigemengten Sulfat ist recht mühevoll und langwierig.

Den nämlichen Mangel besitzt die in dem Handbuch der analytischen Chemie von Rose-Finkener<sup>7)</sup> angegebene Methode zur Darstellung von Natriumtetrathionat, die folgendermaßen lautet: „Man schüttelt in einer Flasche 100 g sehr fein zerriebenes Natriumthiosulfat mit 50 g Jod und 100 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, setzt etwas Jod zu, bis die Färbung bleibt, und dann 200 ccm Alkohol.

<sup>1)</sup> Wegen des I. Teiles vgl. Angew. Chem. 28, I, 9—12 [1915].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 15, 920 [1842] und J. prakt. Chem. 28, 471—479 [1843].

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. 47, 32 f. [1849] und Pogg. Ann. 74, 255 [1849].

<sup>4)</sup> = thioschwefelsaurem.

<sup>5)</sup> Z. physikal. Chem. 19, 289 [1896].

<sup>6)</sup> Ber. 18, 1869 [1885].

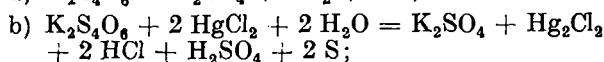
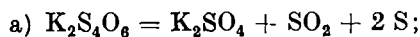
Das abgeschiedene Salz wird mit Alkohol-Äther gewaschen, bis die ablaufende Lösung nach Zusatz von Wasser und Ammoniak durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, an der Luft getrocknet und in wenig Wasser in der Kälte unter Umrühren schnell gelöst. Die Lösung färbt man durch etwas in Alkohol gelöstes Jod, fällt das Salz durch Alkohol und Äther und wäscht es mit etwas Äther nach.

Nach dieser Vorschrift wurden größere Mengen Natrium- und Kaliumtetrathionat hergestellt, die aber stets durch ziemlich beträchtliche Mengen von Sulfat verunreinigt waren, wie die im folgenden Abschnitt angeführten Analysen zeigen. Führt man die Umsetzung bei niedriger Temperatur aus, so wurde die Sulfatbildung zwar verringert, aber niemals ganz beseitigt. Die Reaktionswärme konnte also nicht allein an der Zersetzung des Tetrathionats schuld sein, und es wurde daher versucht, die wahre Ursache dieser Zersetzung ausfindig zu machen. Meine Untersuchungen über die Einwirkung von Thiosulfat auf Tetrathionat, über die in einem der folgenden Abschnitte eingehender berichtet wird, führten mich zu der Erkenntnis, daß die Zersetzung des Tetrathionats schon durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Thiosulfat außerordentlich befördert wird, und daß die Zersetzung auch bei Zimmertemperatur verhältnismäßig rasch verläuft, wenn die Tetrathionatlösung zugleich auch Thiosulfat enthält. Dies ist aber bei sämtlichen oben angegebenen Vorschriften zur Herstellung des Tetrathionats der Fall. Will man also die Zersetzung des Tetrathionats verhüten, so muß man in erster Linie dafür Sorge tragen, daß in keinem Stadium der Umsetzung Thiosulfat neben Tetrathionat in der Lösung enthalten ist. Man erreicht dies in höchst einfacher Weise, indem man nicht, wie sämtliche oben genannten Autoren verfahren, das Jod zu der Thiosulfatlösung zugibt, sondern indem man umgekehrt die Thiosulfatlösung der Jodlösung zusetzt. In diesem Falle wird das Thiosulfat im Moment des Zusammentreffens mit dem überschüssigen Jod in Tetrathionat umgewandelt, und es kann infolgedessen keinerlei Zersetzung eintreten.

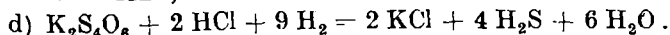
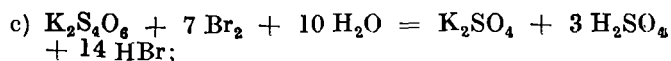
Zur Herstellung von chemisch reinem Tetrathionat wurde nun folgendermaßen verfahren: 26 g Jod wurden in Alkohol gelöst, und in die gekühlte Lösung wurde aus einem Tropftrichter eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von 50 g Natriumthiosulfat bzw. von 39,5 g Kaliumthiosulfat in Wasser allmählich einlaufen gelassen. Es findet momentan eine Umsetzung des Thiosulfats mit dem überschüssigen Jod statt, und das gebildete Tetrathionat, das in Alkohol unlöslich ist, scheidet sich in kleinen Krystallen aus. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit frei von Jod und Jodid ist. Die Krystalle werden bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Wasser gelöst, aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt, abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und schließlich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das nach diesem Verfahren hergestellte Tetrathionat ist, wie die folgenden Zahlen zeigen, chemisch rein und infolgedessen sehr lange unzersetzt haltbar. Versucht man jedoch, ein nicht vollkommen reines Salz aufzubewahren, so tritt sehr bald eine Zersetzung ein, die rasch weiter fortschreitet und schon durch den charakteristischen Geruch, den das Salz annimmt, leicht zu erkennen ist.

##### 5. Reinheitsbestimmung des Tetrathionats.

Die Prüfung des Tetrathionats auf seinen Reinheitsgrad wurde nach folgenden vier Methoden vorgenommen: a) Glühen des Salzes, b) Oxydation mit Quecksilberchlorid, c) Oxydation mit Brom und d) Reduktion mit naszierendem Wasserstoff. Die hierbei vor sich gehenden Reaktionen sind folgende:



<sup>7)</sup> Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch der organ. Chemie 2, 1, S. 341



Von diesen Methoden sind die erste und dritte gewichtsanalytische, die zweite und vierte maßanalytische. Alle vier liefern gute Resultate, es empfiehlt sich jedoch, stets zwei von diesen Methoden nebeneinander zur Untersuchung des Tetrathionats zu verwenden.

a) Glühanalyse: Beim Erhitzen des Tetrathionats im offenen Tiegel findet bekanntlich die oben formulierte Zersetzung statt, d. h. von den vier Atomen Schwefel entweichen drei in Form von Schwefeldioxyd bzw. von Schwefel, der an der Luft verbrennt, während das vierte Atom Schwefel in Form von Sulfat zurückbleibt. Das Tetrathionat färbt sich beim Erhitzen zuerst gelb, dann rotbraun; gleichzeitig schmilzt es und bläht sich auf. Der Schwefel verbrennt mit blauen Flämmchen, Schwefeldioxyd entweicht aus dem Inneren der erweichten Masse, und schließlich bleibt ein rein weißer Kuchen von Sulfat zurück. Das Verhalten des Salzes läßt sich, wie man sieht, mit dem Verhalten von Steinkohle bei der Verkokungsprobe vergleichen.

Die Glühanalyse wurde mit zwei verschiedenen Proben von Tetrathionat ausgeführt, einmal mit Kaliumtetrathionat, das nach der neuen Methode dargestellt war (1), ferner mit Natriumtetrathionat, das nach der oben angegebenen Vorschrift von Rose-Finkener bereitet worden war (2). Beide Salze waren frisch hergestellt, enthielten also keine Zersetzungsprodukte, die etwa durch längeres Aufbewahren hätten entstehen können. Das Ergebnis war folgendes:

Probe 1	angew.	0,2210 g	0,2302 g $K_2S_4O_6$ ,
	erh.	0,1275 g	0,1320 g $K_2SO_4$ ,
	ber.	0,1274 g	0,1326 g $K_2SO_4$ ,
	Diff.	$\pm 0\%$	— 0,26%,
Probe 2	angew.	0,6820 g	0,8027 g $Na_2S_4O_6$ ,
	erh.	0,3355 g	0,3904 g $Na_2SO_4$ ,
	ber.	0,3586 g	0,4221 g $Na_2SO_4$ ,
	Diff.	— 6,44%	— 7,5%

Die Probe 1 war also chemisch rein, wogegen die Probe 2 keine befriedigenden Werte gab; sie wurde deshalb näher untersucht, wobei die im folgenden angegebenen Werte erhalten wurden.

b) Oxydation mit Quecksilberchlorid. Die Ausführung dieser von W. Feld angegebenen Methode wurde schon im ersten Teile dieser Abhandlung<sup>8)</sup> näher besprochen, worauf hier verwiesen sei. Es sei hier nur nochmals betont, daß man einen Überschuß von Quecksilberchlorid anwenden muß, um die Bildung von Quecksilbersulfid zu vermeiden, und daß man die Lösung nach Zusatz des Quecksilberchlorids einige Zeit stehen lassen muß, da die Oxydation des Tetrathionats je nach seiner Konzentration, sowie je nach der angewandten Menge Quecksilberchlorid erst nach 20—45 Minuten vollständig ist. Hierauf setzt man Chlorammonium zu, wodurch einmal das Ausfallen von gelbem Mercurioxyd bei der nachfolgenden Titration verhindert, ferner aber das Absetzen des aus Kalomel und Schwefel bestehenden Niederschlags befördert wird, und titriert in der trüben Flüssigkeit die gebildete Säure nach Zusatz mehrerer Tropfen Methylorange mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Wie aus der oben unter b) angegebenen Reaktionsgleichung ersichtlich ist, geht die Umsetzung des Tetrathionats mit dem Quecksilberchlorid in der Weise vor sich, daß aus 1 Mol. Tetrathionat 1 Mol. Sulfat und 1 Mol. freie Schwefelsäure entstehen, während die restlichen zwei Atome Schwefel als solche abgeschieden werden; weiter entstehen noch 2 Mol. freie Salzsäure, im ganzen also auf 1 Mol. Tetrathionat vier Äquivalente freie Säure.

Probe 1. Es wurde eine  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Kaliumtetrathionat hergestellt, d. h. 3,0254 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten nach

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 28, I, 9 [1915].

Umsetzung mit Quecksilberchlorid jeweils 19,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (ber. 20,0 ccm).

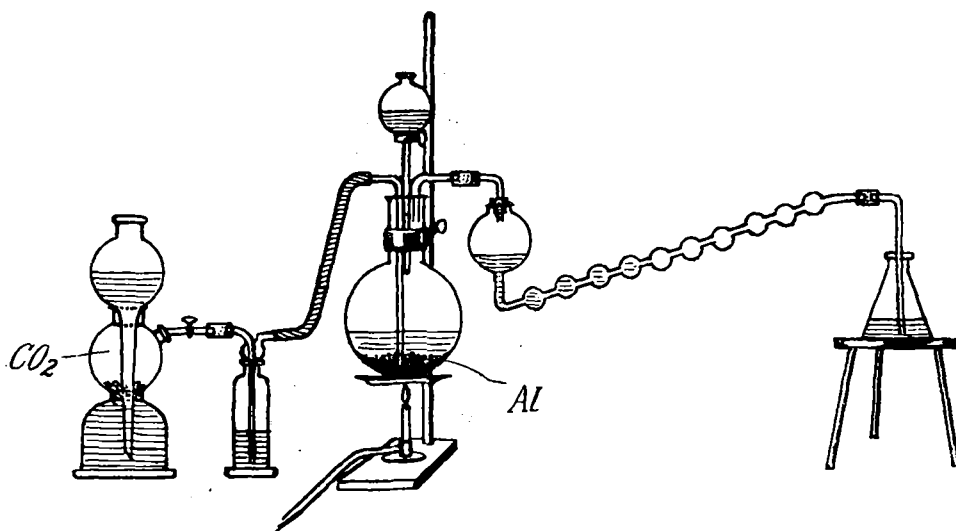
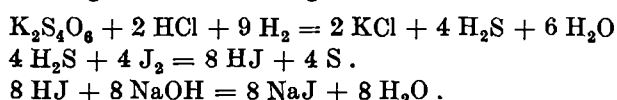
**Probe 2.** Es wurden 2,0806 g Natriumtetrathionat in 100 ccm Wasser gelöst und jeweils 10 ccm dieser Lösung mit Quecksilberchloridlösung behandelt. Zur Neutralisation der hierbei gebildeten Säure wurden 28,65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht. Hieraus berechnet sich die gefundene Menge Tetrathionat zu 0,1936 g, während die angewandte Menge 0,2080 g betrug. Ebenso wie bei der Glühanalyse zeigte sich also auch hier, daß das Salz nicht rein war. 10 ccm der gleichen Lösung verbrauchten 0,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod, was einer Verunreinigung des Tetrathionats durch etwa 3% Thiosulfat entspricht; daneben war auch noch etwas Sulfat vorhanden. Hieraus ergibt sich, daß nach der Vorschrift von Rose-Finkener kein chemisch reines Tetrathionat erhalten werden kann.

**c) Oxydation mit Bromwasser.** Hierbei wird sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxydiert, man erhält also aus 1 Mol. Tetrathionat 4 Mol. Sulfat. Es wurden 1,0510 g  $K_2S_4O_6$  in 100 ccm Wasser gelöst; 10 ccm dieser Lösung wurden so lange mit Bromwasser versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Das überschüssige Brom wurde durch Kochen der Lösung verjagt und die heiße Lösung mit Chlorbarium versetzt. Hierbei wurden erhalten 0,3275 g  $BaSO_4$ , berechnet 0,3246 g  $BaSO_4$ . Bei einem zweiten Versuch wurden aus 0,1002 g  $K_2S_4O_6$  0,3108 g  $BaSO_4$  erhalten, berechnet 0,3093 g  $BaSO_4$ . Das nach der Vorschrift von Rose-Finkener hergestellte Natriumtetrathionat wurde nicht in gleicher Weise analysiert, weil seine Unreinheit nach den beiden vorherbeschriebenen Methoden hinlänglich erwiesen war.

**d) Reduktion mit naszierendem Wasserstoff.** Über die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Polythionate wird in einem späteren Abschnitt noch ausführlicher die Rede sein; es sei hier nur vorweggenommen, daß diese Reduktion, wie auch schon von W. Feld<sup>9)</sup> festgestellt worden ist, ein sehr bequemes Mittel zur Analyse des Tetrathionats ist. Der gesamte Schwefel läßt sich auf diese Weise in Schwefelwasserstoff überführen, dessen Menge durch Auffangen in Jodlösung maßanalytisch bestimmt werden kann. Die hierzu benutzte Apparatur (s. Fig.) war folgendermaßen zusammengesetzt: Ein Rundkolben von 1 l Inhalt war mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wurde ein Tropftrichter eingeführt, durch die zweite ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Gaszuleitungsrohr, das mit einem Kippchen Apparat in Verbindung stand, und durch die dritte Bohrung ging ein Gasableitungsrohr, das dicht unter der Bohrung endete. An dieses Rohr schloß sich ein Zehnkugelrohr an und hieran ein Erlenmeyerkolben. In dem Kippchen Apparat wurde Kohlensäure entwickelt, die zur Entfernung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff durch eine Kupfersulfatlösung enthaltende Waschflasche geleitet wurde. Der Zersetzungs-kolben enthielt 10 ccm der zu untersuchenden Tetrathionatlösung, 40 ccm dest. Wasser und je nach der Konzentration des Tetrathionats 3–5 g feine Aluminiumspäne. Das Zehnkugelrohr wurde mit 30–50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und so viel Wasser gefüllt, daß die Hälfte der Kugeln gefüllt war. Der Erlenmeyerkolben am Schluß der Apparatur enthielt 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung und 20 ccm Wasser zur Bindung des aus dem Zehnkugelrohr von dem Gasstrom mitgerissenen Jods, dessen Menge jedoch stets sehr gering war (sie entsprach meist 0,2–0,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod). Nachdem die Apparatur auf ihre Dichtheit geprüft war, wurde die Luft aus der Apparatur durch Kohlensäure verdrängt und hierauf aus dem Tropftrichter Salzsäure in den Zersetzungs-kolben eintropfen gelassen. Indem man die Geschwindig-

keit des Säurezuflusses regelt, hat man es in der Hand, die Temperatur in dem Zersetzungs-kolben allmählich bis auf etwa 70° ansteigen zu lassen, so daß erst gegen Schluß der Zersetzung, wenn schon alles Aluminium gelöst ist, eine Wärmezufuhr von außen erforderlich ist. Die vollständige Reduktion der Tetrathionsäure zu Schwefelwasserstoff erfordert 3–4 Stunden; zum Schluß verstärkt man den Kohlensäurestrom, um die letzten Reste des Schwefelwasserstoffs in das Zehnkugelrohr überzutreiben, und prüft nach Beendigung des Versuchs mit Hilfe von Bleipapier, ob in dem Zersetzungs-kolben kein Schwefelwasserstoff mehr zurückgeblieben ist. Hierauf gießt man den Inhalt des Zehnkugelrohrs in den Erlenmeyerkolben und titriert das überschüssige Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. Es ist zweckmäßig, in der entfärbten Lösung zur Kontrolle auch noch die gebildete Jodwasserstoffsäure durch Titration mit Natronlauge und Methylorange als Indicator zu bestimmen. Die Methode liefert bei Verwendung von reinem Aluminium sehr genaue Werte, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Die Reaktionen, die bei der Reduktion des Tetrathionats vor sich gehen, sind die folgenden:



Wenn man also von einer  $\frac{1}{10}$ -n. Tetrathionatlösung ausgeht, so ist der Verbrauch von Jod und Natronlauge bei der nachfolgenden Titration 8 mal größer als das Volumen der angewandten Tetrathionatlösung. 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Tetrathionat erfordern somit 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

Es wurden für 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $K_2S_4O_6$  verbraucht:

40,7, 40,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod; berechnet 40,0 ccm entspr. 0,1539, 0,1532 g  $K_2S_4O_6$ ; angew. 0,1513 g.

Auch für die qualitative Untersuchung der Tetrathionate steht uns eine Reihe von charakteristischen Reaktionen zur Verfügung. Da das Bariumtetrathionat in Wasser leicht löslich ist, läßt sich eine Verunreinigung des Tetrathionats durch Sulfat leicht feststellen, indem man der Lösung Chlorbarium zusetzt. Man darf die Lösung jedoch nicht erwärmen, da das Bariumtetrathionat leicht in  $BaSO_4 + SO_2 + 2 S$  zerfällt. Mit Mercuronitrat gibt Tetrathionat einen hellgelben Niederschlag, der beim Kochen braun und schließlich schwarz wird; bei Zusatz von Salzsäure färbt sich der gelbe Niederschlag grünlich. Ist jedoch das Tetrathionat durch Trithionat verunreinigt, so erhält man mit Mercuronitrat sofort einen dunkelbraunen bis schwarzen Niederschlag; dasselbe ist der Fall, wenn das Tetrathionat noch Thiosulfat enthält. Silbernitrat gibt in Tetrathionatlösungen ebenfalls einen hellgelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit, rascher am Licht, dunkel färbt. Wie Curtius und Henke<sup>10)</sup> fanden, wird dieser Niederschlag momentan schwarz, wenn das Tetrathionat nur geringe Mengen von Thiosulfat enthält. Erheblich

<sup>9)</sup> Chem. Industr. 21, 377 [1898].

<sup>10)</sup> J. prakt. Chem. 37, 144 [1888].

schärfer als diese Reaktion, bei der der Einfluß des Lichtes eine große Rolle spielt, ist der Nachweis von Thiosulfat mit Hilfe der von Pozzi-Escot angegebenen Reaktion<sup>11)</sup>. Hierzu bringt man 1–2 ccm der zu untersuchenden Lösung und die gleiche Menge einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung in ein Reagensglas und unterschichtet dieses Gemisch mit etwa 5 ccm konz. Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Thiosulfat färbt sich die obere Schicht der beiden Flüssigkeiten tiefblau. Diese Reaktion, die Sulfite und Polythionate nicht liefern, ist äußerst scharf, nach Angabe von Pozzi-Escot lassen sich so noch 0,000 05 g Thiosulfat nachweisen. Das nach dem oben angegebenen neuen Verfahren hergestellte Tetrathionat ergab bei dieser Prüfung auch bei längerem Stehen keine Blaufärbung, dagegen fiel die Probe bei Tetrathionaten, die nach den früheren in der Literatur angegebenen Verfahren, z. B. nach der Vorschrift von Rose-Finkener, hergestellt waren, stets positiv aus. Auch hiermit ist also bewiesen, daß man zur Herstellung von chemisch reinem Tetrathionat stets das Thiosulfat in die Jodlösung eintragen muß und nicht umgekehrt verfahren darf.

### 6. Beständigkeit der Tetrathionate.

Die tetrathionsauren Alkalisalze sind weit beständiger, als man in der Regel annimmt. Die festen Salze, namentlich das Kalisalz, können viele Monate im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden, vorausgesetzt, daß sie chemisch rein und völlig trocken sind. Dagegen erleidet ihre wässrige Lösung im Laufe der Zeit eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:  $K_2S_4O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + 2 S$ . Bei einer  $\frac{1}{10}$  n. Lösung von Kaliumtetrathionat begann die Zersetzung nach 14 Tagen, was an der Rosafärbung der mit zwei Tropfen Methylorange versetzten Lösung zu erkennen war. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten nach 14 Tagen bei der Umsetzung mit Quecksilberchlorid zur Neutralisation der gebildeten Säure nur noch 19,7 ccm NaOH gegen 20,0 ccm bei der frischen Lösung. Weitere 5 ccm verbrauchten 0,25 ccm Jodlösung und danach 0,20 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH. Nach 6 Wochen nahm die saure Reaktion der Lösung zu, derart, daß zur Neutralisation von 5 ccm der Lösung 0,9 ccm  $\frac{1}{10}$  n. NaOH verbraucht wurden. Bei der Umsetzung mit Quecksilberchlorid waren zur Neutralisation der gebildeten Säure jetzt nur noch 18,20 ccm NaOH erforderlich gegen 20,0 ccm bei der frischen Lösung; es waren also etwa 10% des Tetrathionats bereits zersetzt. Weitere 5 ccm der Lösung verbrauchten 0,35 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Jod und danach zur Neutralisation 1,10 ccm NaOH. Die Lösung gab mit Chlorbarium einen geringen Niederschlag, der sich in Salzsäure nicht löste. Aus diesen Reaktionen ergibt sich, daß die Zersetzung des Tetrathionats in bekannter Weise erfolgt nach der Gleichung:  $K_2S_4O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + 2 S$ ; das Schwefeldioxyd oxydiert sich jedoch zum größten Teile sofort weiter zu Schwefelsäure. Neben diesen Zersetzungsprodukten wurde aber stets auch die Bildung von Thiosulfat beobachtet, wie schon aus den genannten Zahlen für den Jodverbrauch, sowie aus dem positiven Ergebnis der Reaktion nach Pozzi-Escot hervorgeht.

Weiter wurde die Beständigkeit von Tetrathionatlösungen bei höherer Temperatur untersucht, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden.

Versuch 1. 10 ccm einer frischen  $\frac{1}{10}$  n.  $K_2S_4O_6$ -Lösung wurden mit 50 ccm Wasser versetzt und 1 Stunde lang zu gelindem Sieden erhitzt. Die Lösung war nach Verlauf dieser Zeit auf etwa 10 ccm eingedampft, sie war vollkommen klar und zeigte keine Schwefelabscheidung. Bei Zusatz von Quecksilberchlorid erschien der Niederschlag nicht wie sonst momentan, sondern erst nach einigen Minuten. Zur Neutralisation der gebildeten Säure wurden 40,0 ccm NaOH verbraucht, es war also nicht die geringste Zersetzung eingetreten.

Versuch 2. 10 ccm der nämlichen Lösung wurden ohne Verdünnung mit Wasser längere Zeit erhitzt; auch hierbei trat keine Zersetzung des Tetrathionats ein.

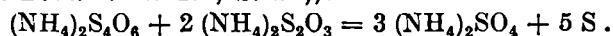
Versuch 3. Während die wässrige Lösung der reinen Alkalitetrathionate, wie die beiden vorhergehenden Versuche zeigen, sich ziemlich weit eindampfen läßt, ohne daß Zersetzung eintritt, zersetzt sich die Lösung ziemlich rasch, wenn noch andere Salze zugegen sind. So ergibt z. B. eine Tetrathionatlösung, die durch Zusatz von Jod zu Natriumthiosulfatlösung erhalten wurde und somit neben Natriumtetrathionat noch Natriumjodid enthält, beim Erwärmen auf 80° schon nach kurzer Zeit eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, und die Lösung reagiert sauer. Noch schneller verläuft die Zersetzung von Bariumtetrathionat, das auf entsprechende Art hergestellt wurde.

Versuch 4. Um die Zersetzung des unreinen Tetrathionats quantitativ zu verfolgen, wurden 5 ccm einer  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumtetrathionatlösung mit 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung (= 10%), sowie mit 50 ccm Wasser versetzt und 1 Stunde lang gekocht. Die Lösung blieb zwar klar, doch waren nach der Umsetzung mit Quecksilberchlorid zur Neutralisation der gebildeten Säure nur noch 17,0 ccm NaOH erforderlich gegenüber der berechneten Menge von 21 ccm NaOH. Es war also nach einstündigem Kochen etwa ein Fünftel des vorhandenen Tetrathionats beim Kochen zersetzt worden.

Versuch 5. Um ferner den Einfluß zu bestimmen, den die Menge der Verunreinigungen auf die Zersetzung des Tetrathionats ausübt, wurde bei diesem Versuch nur 1% Thiosulfat dem Tetrathionat zugesetzt, und zwar wurden 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumtetrathionatlösung mit 0,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung, sowie mit 40 ccm Wasser versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Die Lösung blieb klar und wurde nach dem Kochen in Quecksilberchloridlösung gegossen. Zur Neutralisation der hierbei gebildeten Säure waren 39,35 ccm NaOH erforderlich gegenüber einer berechneten Menge von 40,2 ccm. Es genügt also schon eine Verunreinigung von 1% Thiosulfat, um die Zersetzung des Tetrathionats einzuleiten. Noch deutlicher trat dies bei folgender Ausführung des Versuches zutage. 10 ccm derselben Tetrathionatlösung wurden mit Wasser verdünnt und mehrere Stunden lang gekocht, ohne daß eine Zersetzung eintrat. Als dann aber einige Tropfen Thiosulfatlösung zugesetzt wurden, trat beim Weiterkochen alsbald Schwefelabscheidung und Sulfatbildung ein.

### 7. Einwirkung von Thiosulfat auf Tetrathionat.

Aus den soeben mitgeteilten Versuchsergebnissen könnte man den Schluß ziehen, daß Thiosulfat mit Tetrathionat in Reaktion tritt. In der Tat ist Feld der Ansicht, daß diese beiden Salze in folgender Weise miteinander reagieren (vgl. D. R. P. 272 475, S. 4<sup>12)</sup>):



Wenn diese Gleichung zuträfe, so wäre damit auch in sehr einfacher Weise die Beobachtung erklärt, daß bei der Herstellung von Tetrathionat durch Eingießen von Jodlösung in Thiosulfatlösung stets Sulfat gebildet wird, bei umgekehrtem Arbeiten, Eingießen von Thiosulfatlösung in überschüssiges Jod, jedoch ein sulfatfreies Tetrathionat erhalten wird. Wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, findet eine Umsetzung zwischen Thiosulfat und Tetrathionat weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur statt, vielmehr wirkt das Thiosulfat nur katalytisch, indem es den Zerfall des Tetrathionats in Sulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel beschleunigt.

Versuch 1. 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Natriumthiosulfatlösung und 10 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumtetrathionatlösung (entsprechend den Mengenverhältnissen in obenstehender Gleichung) wurden auf 100 ccm aufgefüllt und das Meßkölbchen in einem mit einem Thermoregulator versehenen Wasserbad mehrere Tage hindurch ruhig stehen gelassen. Alle 24 Stunden wurden zwei Proben von je 10 ccm herausgenommen, von denen die eine zur Bestimmung des Thiosulfats mit Jod titriert wurde, während in der zweiten Probe das Tetrathionat und das Thiosulfat zusammen durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid bestimmt wurden (1 ccm Tetrathionat erfordert hierbei 4 ccm NaOH, 1 ccm Thiosulfat dagegen 2 ccm NaOH).

<sup>11)</sup> Bll. Soc. Chim. 13, 401 [1913].

<sup>12)</sup> Angew. Chem. 26, II, 267 [1913], 27, II, 337 [1914].

	frische Lösung	nach 24 Std.	nach 48 Std.	nach 72 Std.	nach 96 Std.
Temp. °C. . . . .	20	20	20	35	35
Farbe . . . . .	klar	klar	klar	opalis.	opalis.
verbr. Jod . . . . .	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1
„ NaOH n. Um- setzg. m. HgCl <sub>2</sub> .	8,0	8,0	—	8,2	—

Versuch 2. 20 cem Thiosulfatlösung und 10 cem Tetrathionatlösung (wie oben) wurden auf 100 cem verdünnt und 3 Stunden lang gekocht. Es trat starke Schwefelabscheidung ein. Die Lösung wurde nach dem Erkalten wieder auf 100 cem aufgefüllt und jeweils Proben von 10 cem in derselben Weise wie oben untersucht.

10 cem verbrauchten . . . . . 2,10, 2,08 cem Jod,  
nach Umsetzung mit HgCl<sub>2</sub> . . . 5,80, 5,80 cem NaOH.

10 cem des Gemisches  
verbrauchten vor dem Kochen . 2,00 cem Jod,  
nach Umsetzung mit HgCl<sub>2</sub> . . . 8,00 cem NaOH.

Der Gehalt an Thiosulfat erfuhr also hier ebenso wie bei Versuch 1 keine Änderung, dagegen wurde das Tetrathionat, das beim Erwärmen auf etwa 35° (Versuch 1) kaum angegriffen wurde, beim Kochen weitgehend zersetzt. Von den angewandten 0,3025 g Tetrathionat waren nach dem Kochen nur noch 0,1210 g vorhanden; es waren also 60% des Tetrathionats zersetzt worden, ohne daß das Thiosulfat an dieser Zersetzung im geringsten teilgenommen hat.

Versuch 3. Um festzustellen, ob die bei den beiden vorhergehenden Versuchen angewandte starke Verdünnung auf den Verlauf der Reaktion etwa von Einfluß ist, wurden bei diesem Versuch 20 cem Thiosulfatlösung und 10 cem Tetrathionatlösung (wie oben) ohne Zusatz von Wasser miteinander gemischt. Beim Stehen über Nacht trat eine schwache Trübung der Lösung auf, beim nachfolgenden Kochen schied sich reichlich Schwefel ab, und die Lösung nahm saure Reaktion an. Nach dem Abkühlen wurde sie mit Wasser verdünnt und mit Jod titriert. Es wurden verbraucht: 21,10 cem Jod, danach 2,30 cem NaOH. Wie man sieht, ist auch hier die gesamte angewandte Thiosulfatmenge unzersetzt geblieben, denn das Gemisch verbrauchte nach dem Kochen 20 cem Jod für die angewandten 20 cem Thiosulfat, sowie 1,1 cem Jod für aus dem Tetrathionat gebildete schweflige Säure, wie schon aus dem nachfolgenden Verbrauch an Natronlauge hervorgeht. Aus der Menge des abgeschiedenen Schwefels war bereits zu ersehen, daß das Tetrathionat wiederum zum größten Teil zersetzt worden war, so daß eine besondere Bestimmung des unzersetzten Anteils überflüssig erschien.

Bemerkung. Von Herrn Dr. W. Grob in Stolberg wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß von Herrn Prof. Dr. Bosshard in Zürich und ihm das Verhalten von Bisulfid gegen Quecksilberchlorid bereits zur Titration von schwefliger Säure benutzt worden ist<sup>13)</sup>. Hierzu möchte ich bemerken, daß mir diese Arbeit zwar bekannt war, daß ich sie aber in meiner früheren Publikation deshalb nicht erwähnte, weil über den Mechanismus der genannten Reaktion in der Arbeit von Bosshard und Grob keine näheren Angaben gemacht werden. [A. 40.]

## Die Gerbereichemie 1914.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 272.)

Meunier und Seyewetz<sup>86)</sup> haben vergleichende Gerbeversuche mit Benzochinon, mit Chlor-, Brom- und Sulfoderivaten desselben und mit Toluchinon angestellt, wobei anstatt Haut Gelatineplatten verwendet wurden. Das Chinon ist der stärkste von allen bis jetzt bekannten Gerbstoffen, in sehr verdünnter Lösung übt es aber seine wasserunlöslichmachende Wirkung auch nur allmählich aus. Die substituierten Chinone wirken anscheinend

noch rascher, aber nur oberflächlich, denn je rascher die Gerbwirkung, desto schwächer ist das Durchdringungsvermögen. Toluchinon gerbt schwächer als Benzochinon.

Schon Nierenstein nahm an, daß in den vegetabilischen Gerbstoffen die CO-Gruppe die „tannophore“ Gruppe darstelle. Weiter geht G. Powarnin<sup>87)</sup> mit seiner „Oszillationstheorie“. Er nimmt an, daß die vegetabilische Gerbung auf „aktives Carbonyl“ zurückzuführen sei, indem die betreffenden Sauerstoffatome der Gerbstoffmoleküle in ständiger Bewegung seien, so daß diese Moleküle nicht nur als Phenole, sondern auch als Ketone, Peroxyde, Chinone, Lactone usw. reagieren können. Gegen die vom Ref. vertretenen Anschauungen<sup>88)</sup> bringt Powarnin eine Reihe von Einwendungen, die aber als nicht stichhaltig erwiesen wurden, vielmehr konnte gezeigt werden, daß die neue Theorie sich zwanglos der allgemeineren „Kondensationstheorie“ unterordnet<sup>89)</sup>. Experimentelles Material hat Powarnin nur wenig beigebracht, und es ist nicht recht ersichtlich, wie dieses Material die neue Theorie beweisen soll. Erwähnt mag hier nur die zweifellos interessante Feststellung sein, daß die Haut aus Acetonlösung weder Tannin, noch Quebrachogerbstoff aufnimmt. Bezüglich der Chromgerbung ist Powarnin mit Stiasny darin nicht einverstanden, daß diese Gerbung ein reiner Adsorptionsprozeß sei. Auch beim Neradol hält er das „aktive Carbonyl“ für die wirksame Gruppe. Die Meuniersche Gerbung mit Halogenen hält Powarnin für keine echte Gerbung, das Hautmolekül werde dabei zerstört. Auch die Ansichten von Sommerhoff haben nicht seinen Beifall, weil derselbe die Oxydation des Hautmoleküls für wesentlich halte (s. dagegen oben) und bemüht sei, die allgemeine Chemie und ihre Begriffe in den Rahmen des Besonderen, der Kolloidchemie und ihrer Begriffe, einzuziehen. Die neue Theorie dagegen soll „die physikochemischen Vorgänge der Assoziation und der Adsorption mit den bekannten Erscheinungen der organischen Chemie vereinigen und dadurch die natürliche Fortsetzung der physikalisch-chemischen Hypothese darstellen; auf der Annahme eines Gleichgewichtszustandes basierend, zeichnet sie sich durch große Elastizität aus.“

### VII. Zurichtung.

J. B. Salomon<sup>90)</sup> glaubt nicht, daß beim Lickern des Chromleders die aus der Seife hydrolytisch abgespaltene Fettsäure sich mit dem basischen Chromsalz zu einer Seife umsetzt. In diesem Falle müßte eine Fettsäure dieselbe Wirkung ausüben, ob sie als Kern- oder Schmierseife angewendet wird, tatsächlich wirken aber beide Seifenarten verschieden auf die Eigenschaften des Leders. Auch die Wirkung des Öles kann keine rein mechanische sein, durch Lickern und nachheriges Entfetten wird das Leder weicher, als wenn man es lediglich mit Fett behandelt und dieses nachher wieder entfernt. Auch G. Hugonin<sup>91)</sup> glaubt nicht an die Bildung einer Chromseife. Er stellte eine solche dar und fand, daß sie in Benzol ziemlich löslich ist. Dem gelickerten Chromleder konnte er aber durch Benzol nichts entziehen, andererseits konstatierte er, daß das Leder aus dem Fettbad überhaupt keine Seife aufnimmt. E. D. van Tassel jr.<sup>92)</sup> empfiehlt an Stelle von Seife Stearamid zum Emulgieren der Fette. Es soll mit etwas Wasser und einem Schutzkolloid zu einer Paste angerieben und diese als „Duron“ in den Handel gebracht werden. (In Deutschland sind sämtliche Versuche, dem Stearamid eine technische Verwendung zu verschaffen, fehlgeschlagen. D. Ref.) Th. Hansen<sup>93)</sup> will Felle zurichten, indem er sie mit einem Gemisch von Fettstoffen, salicylsaurem Natron und Borsäure bestreicht. Krug und Böllert<sup>94)</sup> machen das Leder kerniger durch Imprägnieren mit Harz-

<sup>87)</sup> Collegium 1914, 633.

<sup>88)</sup> Vgl. Angew. Chem. 16, 665 [1903]; 22, 2083 [1909].

<sup>89)</sup> Collegium 1914, 707.

<sup>90)</sup> Collegium 1914, 56.

<sup>91)</sup> Collegium 1914, 716.

<sup>92)</sup> Collegium 1914, 685; nach: J. Am. Leath. Chem. Assoc.

<sup>93)</sup> D. R. P. 276 637; Angew. Chem. 27, II, 569 [1914].

<sup>94)</sup> D. R. P. 276 553; Angew. Chem. 27, II, 648 [1914].

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 37, 465 [1913].

<sup>86)</sup> Collegium 1914, 523.