

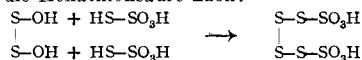
Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen und Odénsche Schwefelsole¹⁾

Von Prof. Dr. E. WEITZ, Dr. K. SPOHN, Dr. J. SINGER,
Dr. F. BECKER und Dipl.-Chem. K. GIELES

Aus den Chem. Instituten der Universität (jetzt Justus-Liebig-Hochschule) Gießen und der Universität Frankfurt/Main

Gelegentlich einer Mitteilung²⁾ über die Bildung der Hexathionsäure (bei der Zersetzung eines Gemisches von Thiosulfat und Nitrit durch konz. HCl) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß bei der Darstellung von Pentathionaten nach F. Foerster und C. Centner³⁾ (Zersetzung von Thiosulfat durch HCl bei Gegenwart von Arsenit) auch höhere Polythionate mit mehr als 5, bis hinauf zu mindestens 10 S-Atomen entstehen. Die nähere Untersuchung⁴⁾ zeigte, daß diese höheren Polythionate etwa 35 bis 40% der Gesamtausbeute betragen und im Durchschnitt etwa 6,3 bis 6,4 Atome S in der Molekel enthalten. Eine Zerlegung des Gemisches gelingt durch fraktionierte Fällung mit Benzidin-hydrochlorid; die höchste der dabei erhaltenen Fraktionen $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2S_nO_6$ enthielt beinahe 12 Atome S; den Hauptanteil machen die Salze mit etwa 6 bis 9 S-Atomen aus. Ähnlich ist die Fraktionierung auf dem Wege über die Tolidinsalze $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2S_nO_6$ oder die Cobalt(III)-praseo-dien-salze $(Co en_2 Cl_2)_2 S_nO_6$ möglich. Bis zu etwa $n = 10$ fallen die Fraktionen mehr oder weniger gut kristallisiert an. Da die einzelnen Fraktionen im allgem. keine ganzzahligen S-Werte zeigen, muß es sich dabei um Mischkristalle aus Salzen „homologer“ Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ handeln. Auch die letzten, rund 6 Atome S enthaltenden Fraktionen sind noch uneinheitlich; es gelingt, entgegen den Angaben von A. Kurt-nacker und K. Matejka⁵⁾, nicht, aus dem Gemisch ein reines, einheitliches Hexathionat zu isolieren.

M. Goehring und U. Feldmann⁶⁾ haben ein Verfahren zur Darstellung von Hexathionat angegeben, das auf der Zersetzung von Na-Thiosulfat durch konz. HCl bei Gegenwart von S_2Cl_2 beruht und bei dem die Hexathionsäure nach:



entstehen soll. Wie wir fanden, hat das so erhaltene Polythionat zwar etwa die Bruttozusammensetzung $K_2S_6O_6$, die fraktionierte Fällung mit Benzidin zeigte jedoch, daß ein kompliziertes Gemisch von Polythionaten, mit 5 bis zu etwa 15 Atomen S, vorlag. Ein einheitliches Hexathionat ließ sich daraus nicht gewinnen.

Nur das nach dem Nitrit-Verfahren²⁾ dargestellte, kristallisierte K-Hexathionat erweist sich auch gegenüber einer Benzidin-Fraktionierung als einheitlich.

Läßt man in Abänderung der Vorschrift von M. Goehring und U. Feldmann Kaliumthiosulfat mit S_2Cl_2 und konz. HCl reagieren, so scheidet sich fast sofort ein schwefel-ähnlicher Niederschlag in reichlicher Menge ab, der (neben freiem Schwefel) ein Gemisch von sehr hohen Polythionaten mit 20 bis 40 Atomen S enthält. Im Aussehen und im Verhalten zeigen die Lösungen der höchsten, so erhaltenen Polythionate weitgehende Ähnlichkeit mit den hydrophilen Schwefel-Solen, die bei der Zersetzung einer Na-thiosulfat-Lösung durch konz. H_2SO_4 entstehen und besonders eingehend von Odén⁷⁾ untersucht worden sind.

Die Fällungsreaktionen des Odénschen Sols (mit K-, Benzidin- oder Luteo-Co-salz) sind weitgehend denen der Polythionate analog. Übereinstimmende Analysen von Solen und Koagulaten ergaben, daß sie Polythionate mit etwa 40 bis über 60 Atomen S enthalten. Es besteht also eine kontinuierliche Reihe von Polythionsäuren, von $H_2S_3O_6$ bis über $H_2S_{60}O_6$.

Zur Deutung der Kolloid-Natur der Odénschen Sole ist die Annahme notwendig, daß die Polythionat-Anionen sich von einem bestimmten S-Gehalt an zu Micellen vereinigen. Da die Polythionsäuren wahrscheinlich einen fadenförmigen Molekelbau besitzen, ist diese, mit steigender Kettenlänge zunehmende Tendenz zur Bildung von Micellen (ähnlich dem Verhalten der Seifen) verständlich. Die Neigung zum Übergang in den kolloidalen Zustand, der von etwa 15 S-Atomen an einsetzt, ist anscheinend die Ursache für die relativ große Stabilität der höchsten Polythionat-Lösungen.

Die Entstehung der komplizierten Polythionat-Gemische bei Umsetzungen, die relativ niedrige Polythionate ergeben sollten,

¹⁾ Auszug aus einem Vortrag von F. Becker vor dem GDCh-Ortsverband Frankfurt a. M. am 28. 2. 1952.

²⁾ E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 399 [1928].

³⁾ Z. anorg. Chem. 157, 48 [1926].

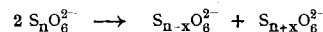
⁴⁾ K. Spohn, Dissertat. Universität Halle 1930.

⁵⁾ Z. anorg. Chem. 229, 19 [1936].

⁶⁾ Ebenda 257, 223 [1948].

⁷⁾ Sven Odén: D. kolloidale Schwefel, Upsala 1913.

ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die höheren Polythionsäuren Disproportionierungsreaktionen nach dem Schema



erleiden, wobei X ganz verschiedene Werte annehmen kann, so daß immer ein ganzes Polythionat-„Spektrum“ entsteht. Das eine Ende des Spektrums ist das Tetra- oder Penta-thionat, das andere sind die S-reichsten Polythionate, die kaum mehr löslich sind.

Auch das Hexathionat, als höchstes einheitlich faßbares Polythionat, ist gegenüber dem Spektrum instabil und unterliegt einer irreversiblen Disproportionierung, sobald seine Lösung nicht mehr genügend sauer ist oder zu stark erwärmt wird.

Bei all diesen Disproportionierungen ist wenigstens vorübergehend Schwefel in besonders reaktionsfähiger Form vorhanden. Dies zeigt sich z. B. daran, daß die meisten Metalle, auch V 2 A-Stahl, bei Berührung mit höheren Polythionaten sich schnell mit einer Sulfid-Schicht überziehen.

Die ausführliche Veröffentlichung folgt demnächst an anderer Stelle. Eingeg. am 4. März 1952 [Z 18]

Über die Behandlung von Verätzungen mit hochprozentigem Fluorwasserstoff

Von Prof. Dr. H. BODE, Hamburg

Beim Arbeiten mit reinem bzw. hochprozentigem Fluorwasserstoff läßt sich eine Einwirkung auf die Haut nicht immer vermeiden. Als erste Hilfe wird kräftiges Abspülen unter fließendem Wasser und nachträgliche Behandlung mit Magnesiumoxyd- bzw. Zinkoxydpaste empfohlen.

Trotzdem ist es bei uns einige Male zu tiefergreifenden Verätzungen gekommen. So hatte versehentlich reine Flußsäure durch einen defekten Gummihandschuh auf die Haut eingewirkt. Bei anderen Versuchen hatte die Flußsäure Verätzungen unter den Fingernägeln oder an den Fingerkuppen hervorgerufen. Nach wenigen Stunden tritt stets ein heftiger Schmerz verbunden mit Klopfen an den Ätzstellen auf, nach etwa 12 h haben sich gelbe Eiterstellen gebildet, die das Aussehen von Lost-Verätzungen haben. In diesem vorgeschrittenen Stadium hat es sich bewährt, die Haut herunterzuziehen bzw. aufzuschneiden. Der Schmerz läßt sofort nach. Nach dem Abtupfen des Eiters wird die Wunde in der üblichen Weise, etwa mit Lebertransalbe, behandelt und heilt schnell und gutartig ab. Ohne diese radikale Entfernung des Eiters sind die Ätzstellen sehr schmerzhaft und heilen sehr schwer, wie ich selbst an einem Parallelversuch festgestellt habe.

Eingeg. am 28. Februar 1952 [Z 19]

Tierversuche mit ¹⁴C-radioaktivem Mescaline und sein Einbau in das Eiweiß der Leber

Von Dr. WOLFRAM BLOCK und KATHARINA BLOCK

Aus dem Max-Planck-Institut für Hirnforschung, Abt. Konstitutionsforschung, Marburg/Lahn. (Leiter: Dr. Bernh. Patzig).

Die eigenartige Rauschwirkung des Mescalins, die beim Menschen in Halluzinationen, besonders optischen, zum Ausdruck kommt, ist von vielen Seiten zum Gegenstande psychologischer und physiologischer Forschungen gemacht worden. Von chemischer und physiologischer Seite wurden Stoffwechseluntersuchungen ausgeführt, die sich in der Hauptsache auf Harnanalysen stützten, aber trotz größter Exaktheit wegen der Aufarbeitungsschwierigkeiten nur Teilergebnisse liefern konnten¹⁾. Von psychiatrischer Seite wurden die teilweise ähnlichen klinischen Bilder beim schizophränen Krankheitsgeschehen und bei der akuten Mescaline-Vergiftung wiederholt gegenübergestellt und diskutiert²⁾. B. Patzig wies darauf hin³⁾, daß infolge der Entwicklung der biochemischen Forschung die Wirkungsweise des Mescalins, im Hinblick auf die cerebrale Auswirkung dieser wichtigen Droge, als Grundlagenforschung bearbeitet werden müßte. Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich eine Gemeinschaftsarbeit, die von der biochemischen Seite her zu folgenden Ergebnissen führte.

¹⁾ K. H. Slotta u. J. Müller, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 238, 14 [1936]; D. Richter, Biochemic. J. 32, 1763 [1938]; J. H. Quastel u. Wheatley, ebenda 27, 1609 [1933]; G. Steensholt, Acta physiol. Scand. 14, 356 [1947]; Bernheim u. Bernheim, J. biol. Chemistry 123, 317 [1938]; E. Werle u. E. v. Pechmann, Z. Vit., Horm. u. Ferment-Forsch. 2, 433 [1948/49].

²⁾ K. Beringer: Der Mescaline-Rausch. Springer-Verlag Berlin 1927; R. Fischer, F. Georgi u. R. Weber, Schw. Med. Wschr. 34, 817 [1951]; J. Delay u. H. P. Gérard, L'Encephale 37, 196 [1948]; J. Delay, H. P. Gérard u. D. Allais, Presse Médicale 25, X11 [1949].

³⁾ B. Patzig, unveröffentlichte Arbeiten u. Handb. d. Erbbiologie des Menschen Bd. V. Jul. Springer Verlag 1939.