

420. José Casares Gil und José Beato: Über die Existenz der freien Thioschwefelsäure in Gegenwart von rauchender Salzsäure und über die Herstellung alkoholischer Lösungen von Thioschwefelsäure.

(Eingegangen am 16. Oktober 1923.)

Die Unbeständigkeit der Thioschwefelsäure ist so beträchtlich, daß ihre Existenz im freien Zustande zweifelhaft erscheint. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat irgend eine Säure, so fällt nach Ablauf einer gewissen Frist, die von der Art der angewandten Säure, sowie von der Temperatur und der Konzentration der Säure abhängt, Schwefel aus, und es entwickelt sich schweflige Säure. Verwendet man eine starke Mineralsäure und fügt gleich nach deren Zusatz genügend Ätznatron-Lösung hinzu, um die Säure zu neutralisieren, so findet die Zersetzung gleichwohl statt, wenigstens teilweise. Die Erscheinung erklärt sich durch die große Unbeständigkeit der Thioschwefelsäure, die bei Anwesenheit einer stärkeren Säure sofort zerfällt; daß es eine Zeit lang dauert, bis der Schwefel ausfällt, liegt daran, daß die feinen Schwefelteilchen sich erst zusammenballen müssen, um sichtbar zu werden.

Rose glaubte eine bis zu 5 Monaten beständige Lösung von Thioschwefelsäure durch Einwirkung einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure auf eine Mischung von Cadmiumpulver, Schwefelcadmium und mit Alkohol angefeuchtem Schwefel erhalten zu haben¹⁾, es wird indessen angenommen, daß die Rosesche Säure nicht Thioschwefelsäure, sondern Pentathionsäure ist. Flückiger wollte die Thioschwefelsäure durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr erhalten, seine Resultate werden aber von Debus bezweifelt²⁾. Die Beobachtung von Aloy³⁾, daß man durch Sättigung einer Aufschwemmung von neutralem Schwefel in 95-gradigem Alkohol mit SO_2 die Thioschwefelsäure in Lösung erhalten kann, hat keine Bestätigung gefunden. Da die Thioschwefelsäure in enger Beziehung zu den Thiosäuren steht, deren Studium gegenwärtig wegen der industriellen Verwertung des in den Kohlenarten enthaltenen Schwefels vielfach bearbeitet wird, so scheint es mir interessant, die nachfolgenden Versuche zur Kenntnis zu bringen.

Setzt man in einem Reagensglas zu 3—4 ccm rauchender Salzsäure 3 oder 4 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat, so entsteht eine Trübung, man sieht aber schon bei oberflächlicher Prüfung, daß es sich nicht um Schwefel handelt. Der Niederschlag ist körnig, kristallinisch, setzt sich schnell zu Boden und erweist sich unter dem Mikroskop als aus Würfeln bestehend, kurz, es ist Chlornatrium, das in der rauchenden Salzsäure unlöslich ist. Die überstehende Flüssigkeit wird binnen kurzem vollständig klar und hält sich längere Zeit unverändert, bei mäßiger Temperatur, z. B. 15°, etwa 1 Stde. Einzelne Tropfen der Lösung geben folgende Reaktionen: 1. Zusatz von Wasser bewirkt Trübung und schließlich Abscheidung von Schwefel. 2. Ätznatron-Lösung gibt ebenfalls Schwefelfällung. 3. Silbernitrat erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich schwärzt. 4. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung gibt einen schwarzen Niederschlag. 5. Kaliumquecksilbercyanid erzeugt nach und nach einen weißen Niederschlag.

Foerster und Hornig machen in ihrer Arbeit »Zur Kenntnis der Polythiousäuren«⁴⁾ über die Beziehungen der Thioschwefelsäure zur Pentathionsäure folgende Bemerkung: Setzt man zu einer angesäuerten Thiosulfat-Lösung rasch, ehe

¹⁾ Gmelin-Kraut, I. Bd., Abt. 1, S. 571.

²⁾ Gmelin-Kraut, I. c.

³⁾ C. r. 137, 51 [1903].

⁴⁾ Z. a. Ch. 125, 93 [1922].

noch die Schwefel-Abscheidung sichtbar wird, eine zur Neutralisation genügende Menge Alkalilösung, so tritt die Schwefel-Abscheidung schneller ein, als es ohne den Alkalizusatz geschehen würde. Hieraus schließen die genannten Autoren, daß die in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure sich zuerst in Pentathionsäure umwandelt und die letztere Säure die Eigenschaft besitzt, bei Alkalizusatz Schwefel abzuscheiden.

In der Arbeit von H. Bassett und R. G. Durrant⁵⁾ wird die schon von Valetton erwähnte Schwierigkeit besprochen, die Pentathionsäure von den Lösungen des kolloidalen Schwefels zu unterscheiden. Indessen scheint mir in Anbetracht des Gesamtbildes der oben aufgeführten Reaktionen die Annahme berechtigt, daß die untersuchten stark sauren Lösungen Thioschwefelsäure enthalten und nicht kolloidalen Schwefel oder Pentathionsäure. In der Tat geben ja weder die Lösungen des kolloidalen Schwefels, noch die der Pentathionsäure auf Wasserzusatz eine Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel, noch mehr aber scheint mir für die Anwesenheit der freien Thioschwefelsäure in der rauchenden Salzsäure der folgende Versuch zu sprechen: Zu 3—4 ccm rauchender Salzsäure fügt man 3—4 Tropfen der gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat und gibt die nach dem Absetzen klare Flüssigkeit tropfenweise zu einigen Kubikzentimetern einer mit etwas Methylorange gefärbten Lösung von NaOH in starkem Alkohol, bis zu annähernder Absättigung. Es fällt ein reichlicher Niederschlag von NaCl aus, den man nach einigen Stunden abfiltriert, mit Alkohol auswäscht und in Wasser auflöst. Säuert man diese Lösung an, so trübt sie sich erst nach Verlauf einiger Zeit — vermutlich wegen der Anwesenheit des Alkohols —, und auf Zusatz von Mercuronitrat bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit schwärzt; der in der alkoholischen Lösung erzeugte Niederschlag enthält also außer dem Chlornatrium auch Thiosulfat.

Die Pentathionsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Mercuronitrat einen gelben Niederschlag gibt, während die Thioschwefelsäure schwarz gefällt wird. Die stark saure Lösung von Thioschwefelsäure gibt, bevor sie sich trübt, mit Mercuronitrat zunächst einen weißen Niederschlag, weil die Menge von Quecksilberchlorür, die sich bildet, sehr beträchtlich ist. Aber wenn man zu einigen Tropfen rauchender Salzsäure etwas gesättigtes Natriumthiosulfat und gleich darauf Mercuronitrat zusetzt, so ist der entstehende Niederschlag schwarz.

Es ist bekannt, daß die Gegenwart von Alkohol bei der Zersetzung der Hyposulfite durch Säuren eine verzögernde Wirkung ausübt, woraus man schließen kann, daß die Thioschwefelsäure vermutlich in alkoholischer Lösung nicht so unbeständig wie in wäßriger ist. Das hat zu folgendem Versuch geführt: Es wurde zunächst nach der bekannten Methode Bleithiosulfat durch Fällung von Bleiacetat mit Natriumthiosulfat hergestellt, der Niederschlag im Trockenschrank bei 105° getrocknet, in einen Erlenmeyer-Kolben mit 95-gradigem Alkohol übergossen und etwa 10 Min. lang mit einem gewaschenen und getrockneten Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Abfiltrieren des schwarzen Niederschlages wurde aus der stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit der letztere durch einen starken Luftstrom vollständig entfernt. Die alkoholische Lösung ergab dann folgende Reaktionen:

1. Mit Wasser entsteht eine beträchtliche Trübung, und es scheidet sich Schwefel ab. 2. Mit Natronlauge entsteht ebenfalls ein Niederschlag, der

⁵⁾ Soc. 123, 1288 [1923].

aber nicht von Schwefel herrührt; denn er löst sich in Wasser auf, wenn man genug Natronlauge zugesetzt hat, um die saure Lösung zu neutralisieren. 3. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung, im Überschuß hinzugefügt, gibt einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht ändert. Hat man nur wenig Quecksilberchlorid zugesetzt, so wird der Niederschlag beim Erwärmen reduziert. 4. Quecksilbercyanid in alkoholischer Lösung gibt ebenfalls einen weißen Niederschlag. 5. Mercuronitrat gibt einen intensiv schwarzen Niederschlag. 6. Silbernitrat erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich von selber schnell schwärzt.

Alle diese Reaktionen der alkoholischen Lösung deuten auf die Anwesenheit von Thioschwefelsäure, aber am deutlichsten wird deren Gegenwart durch den Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid-Lösung nachgewiesen. Es erscheint sofort die prächtige violette Färbung des Ferrithiosulfats, und wenn sie auch nicht beständig ist, so hält sie sich zweifellos doch länger als in wäßrigen Thiosulfat-Lösungen.

Wenn man die auf die beschriebene Weise hergestellte alkoholische Lösung einige Tage stehen läßt, so zersetzt sie sich in der Sommerzeit, bei etwa 28° Tagetemperatur, unter Abscheidung von Schwefel. Mit Mercuronitrat-Lösung entsteht dann ein kanariengelber Niederschlag, der darauf hindeuten scheint, daß die Thioschwefelsäure sich in Pentathionsäure umgewandelt hat; ob das wirklich der Fall ist, sollen noch weitere Versuche lehren.

Madrid, Juli 1923.

421. Karl Ziegler und Fritz Thielmann: Bemerkung zu unserer Arbeit: »Über Alkalimetall als Reagens auf abgeschwächte Valenzen in organischen Verbindungen«¹⁾.

(Eingegangen am 22. Oktober 1923.)

In unserer in der Überschrift genannten Arbeit haben wir zu unserem Bedauern übersehen²⁾, daß ein Teil der dort beschriebenen Versuche schon früher von W. Schlenk und E. Marcus ausgeführt worden ist. Nach Durchsicht der Promotionsarbeit von E. Marcus³⁾, auf die sich die Veröffentlichung der fraglichen Versuche beschränkt, stellen wir fest, daß in dieser Arbeit schon 1914 die Spaltung des Triphenylmethyl-peroxyds und die der beiden Tetraphenyläthane durch Kalium beschrieben worden ist. Die Resultate entsprechen vollkommen den unserigen. Beim asymm. Tetraphenyläthan wurde außerdem die Bildung von Benzyl-Kalium als Spaltungsprodukt nachgewiesen, was uns früher nicht gelungen war. Im Anschluß an diese Versuche hat E. Marcus in seiner Dissertation dieselbe Auffassung von der Brauchbarkeit des Kaliums zum Nachweis freier Radikale entwickelt, die wir in unserer Veröffentlichung vertreten haben.

Marburg, Chem. Inst. der Universität.

¹⁾ B. 56, 1740 [1923].

²⁾ Wir möchten nicht versäumen, Hrn. Dr. Ernst Marcus, Görlitz, der uns brieflich auf unser Versehen aufmerksam gemacht hat, auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank auszusprechen.

³⁾ Beiträge zur Kenntnis der Triaryl-methyle, Jena 1914.
