

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.
