

Übersicht über die hergestellten 3.4.6-Tribenzoyl-D-glucosaminide

-3.4.6-tribenzoyl-D-glucosaminid-hydrobromid	Rohausb. in % d. Th.	Schmp. ^{a)} °C (Zers.)	[α] _D (Lösungsm.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
					C	H	N
β-Methyl-	71	220 ^{b)}	—	C ₂₈ H ₂₇ NO ₈ ·HBr (586.4)	Ber. 57.34 4.81 2.39 Gef. 57.29 4.69 2.62		
β-Äthyl-	45	219 ^{b)}	—7.9° (Äthanol)	C ₂₉ H ₂₉ NO ₈ ·HBr (600.4)	Ber. 58.00 5.04 2.33 Gef. 58.07 4.92 2.34		
β-n-Propyl-	90	207—208 ^{c)}	—7.0° (Äthanol)	C ₃₀ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (614.5)	Ber. 58.63 5.25 2.28 Gef. 58.55 5.21 1.95		
β-Isopropyl-	80	232 ^{b)}	—6.5° (Methanol)	C ₃₀ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (614.5)	Ber. 58.63 5.25 2.28 Gef. 58.61 5.22 2.42		
β-n-Butyl-	90	228 ^{d)}	—8.8° (Methanol)	C ₃₁ H ₃₃ NO ₈ ·HBr (628.5)	Ber. 59.23 5.45 2.22 Gef. 59.31 5.33 2.18		
β-Benzyl-	68	218 ^{e)}	—31° (Methanol)	C ₃₄ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (662.5)	Ber. 61.60 4.87 2.10 Gef. 61.19 4.89 2.16		
α-Benzyl-	—	239	+61.5° (Methanol)	C ₃₄ H ₃₁ NO ₈ ·HBr (662.5)	Ber. 61.60 4.87 2.10 Gef. 61.15 5.02 2.05		

^{a)} Unkorrigiert. ^{b-e)} Aus Acetonitril ^{b)}, n-Butanol/Äthanol ^{c)}, n-Butanol ^{d)} oder Äthylacetat/Acetonitrile ^{e)} umkristallisiert.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, XVII¹⁾

Solvatfreie Thioschwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. März 1959)

Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeltrioxyd ohne Lösungsmittel oder in Frigen liefert bei —78° nur ein weißes Addukt, das im Vakuum wieder quantitativ in seine Bestandteile zerfällt. — Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Chlorsulfinsäure bei —78° ergibt solvatfreie Thioschwefelsäure H₂S₂O₃, die dabei als in flüssiger Luft glasig erstarrendes Öl anfällt. — Die gleiche Verbindung kann durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Methylenchlorid, Methylbromid und Aceton dargestellt werden. Sie ist thermisch unbeständiger als das durch Oxoniumsalzbildung stabilisierte Ätherat H₂S₂O₃·2R₂O. — Die Ursachen der Bildung von Trithionsäure neben Thioschwefelsäure aus Na₂S₂O₃ und HCl bei Feuchtigkeitsausschluß in Äther werden unter Annahme der Mitwirkung saurer Thiosulfate diskutiert.

Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich in wäßriger Lösung sofort nach dem Freisetzen aus ihren Salzen, im wesentlichen unter Bildung von Schwefel und schwefliger

¹⁾ XVI. Mitteil.: M. SCHMIDT und G. TALSKY, Z. analyt. Chem. 166, 274 [1959].

Säure. 1957 gelang es erstmalig, beständige Lösungen dieser Säure in Äther herzustellen, woraus die Verbindung als Diätherat $H_2S_2O_3 \cdot 2 R_2O$ isoliert werden konnte²⁾.

Um nun zu klären, ob Thioschwefelsäure auch ohne Äther beständig ist, ob also die stabilisierende Wirkung der Oxoniumsalzbildung für die Existenz dieser Verbindung unbedingt erforderlich ist, haben wir drei verschiedene Darstellungsverfahren für solvatfreie Thioschwefelsäure experimentell untersucht:

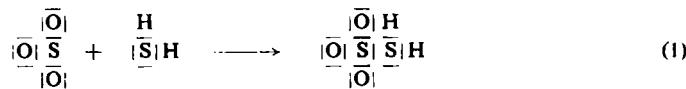
1. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeltrioxyd bei Abwesenheit von Äther,
2. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeltrioxyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und
3. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Natriumthiosulfat in ätherfreiem Medium.

EINWIRKUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AUF SCHWEFELTRIOXYD

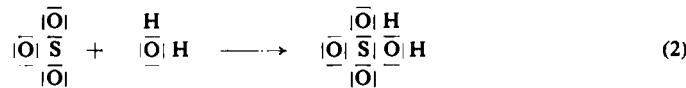
Bereits W. BILTZ und W. KEUNECKE³⁾ hatten festgestellt, daß sich trockenes Schwefeltrioxyd gegenüber trockenem Schwefelwasserstoff „bemerkenswert inaktiv“ verhält. Eigene Versuche brachten ähnliche Ergebnisse. Kondensiert man auf festes SO_3 bei -78° H_2S , so löst sich bei genügendem Schwefelwasserstoffüberschuß das SO_3 klar auf. Nach Abziehen des Schwefelwasserstoffs bei -78° scheidet sich zwischen durch ein weißes, kristallines Addukt von H_2S an SO_3 aus. Zuletzt verbleibt reines Schwefeltrioxyd, frei von H_2S . Thioschwefelsäure bildet sich dabei nicht.

Läßt man auf flüssigen Schwefelwasserstoff bei -78° eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Frigen (CF_2Cl_2) einwirken, so tritt je nach der Konzentration entweder klare Lösung oder wieder die Abscheidung eines weißen Adduktes ein. Wird das Reaktionsgemisch dann bei ca. -50° auf $1/10$ seines Volumens im Vakuum eingengegt und der Rückstand mit frischem, vorgekühltem Frigen verdünnt, so enthält diese Lösung keine Thioschwefelsäure, sondern neben Spuren von Schwefelwasserstoff nur das gesamte eingesetzte Schwefeltrioxyd. H_2S wurde also auch hier praktisch quantitativ wieder abgezogen; das zurückbleibende SO_3 bildet während der Analyse in wäßriger Lösung mit Spuren H_2S etwas Sulfit.

Sowohl ohne Lösungsmittel als auch bei Gegenwart eines inerten Lösungsmittels ist es also nicht möglich, aus SO_3 und H_2S Thioschwefelsäure zu synthetisieren. Die beiden Komponenten bilden lediglich ein Addukt, das im Vakuum bereits bei tiefen Temperaturen wieder in die Ausgangsmaterialien zerfällt. Schwefeltrioxyd weist ja eine Elektronenlücke auf, an die sich Schwefelwasserstoff anlagern kann:



Mit Wasser reagiert Schwefeltrioxyd primär in gleicher Weise:



²⁾ M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 [1957].

³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 147, 171 [1925].

In zweiter Stufe findet hier aber, durch das im Überschuß vorhandene Wasser begünstigt, eine Protonenwanderung statt, wobei sich Schwefelsäure bzw. deren Hydrate bilden nach:



Diese zweite Stufe der Protonenwanderung wird in Schwefelwasserstoff als dem im Vergleich zu Wasser viel schwächeren Dipol nicht induziert; nach C. H. P. SMITH⁴⁾ ist das Dipolmoment des Wassers doppelt so groß wie das des Schwefelwasserstoffs. Deshalb bleibt die Reaktion von SO_3 mit H_2S auf der ersten Stufe, der Adduktbildung, stehen und führt nicht zur Thioschwefelsäure. Auch Frigen hat ein zu geringes Dipolmoment. Dagegen erleichtert Äther durch Oxoniumsalzbildung die Wanderung des Protons, wie früher gezeigt²⁾.

EINWIRKUNG VON CHLORSULFONSÄURE AUF SCHWEFELWASSERSTOFF

Nachdem eine direkte Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeltrioxyd nicht zum Ziel geführt hatte, wurde nach einer anderen Möglichkeit zur Darstellung solvatfreier Thioschwefelsäure gesucht, nämlich durch Reaktion von SO_3 mit H_2S in Abwesenheit von Äther über den Umweg eines reaktionsfähigen Zwischenprodukts, nämlich der Chlorsulfonsäure.

Es war zu erwarten, daß diese im Gegensatz zu SO_3 auch in ätherfreiem Medium mit H_2S unter Bildung von Thioschwefelsäure in einer Thiolysereaktion reagieren kann, da ja bei der Reaktion



gar keine Protonenwanderung erforderlich ist.

Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß wurde in einer geschlossenen Apparatur SO_3 in eine Falle destilliert und nach Abkühlen auf -186° trockener Chlorwasserstoff darauf kondensiert. Beim Erwärmen auf -78° verblieb das feste Schwefeltrioxyd im flüssigen Chlorwasserstoff noch ungelöst. Erst bei einer Badtemperatur von ca. -30° trat die exotherme Chlorsulfonsäurebildung ein. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff im Vakuum abgezogen worden war, wurde wieder auf -186° abgekühlt und dann trockener Schwefelwasserstoff in die Falle kondensiert. Nach vorsichtigem Erwärmen auf -78° konnte überschüssiger H_2S im Vakuum abdestilliert werden. Dabei hinterließ eine bei dieser Temperatur ölige Flüssigkeit. Sie wurde in Aceton oder in Frigen gelöst und danach analysiert. Dabei erwies sie sich als reine Thioschwefelsäure.

Damit ist erstmalig gelungen, Thioschwefelsäure frei von Äther und Wasser herzustellen und zu beweisen, daß diese Säure nicht nur in Form ihres Ätherates beständig ist, sondern daß das Grundglied der Sulfanmonosulfonsäuren auch in Substanz, frei von irgendwelchen stabilisierenden Verbindungen, dargestellt werden kann.

In der folgenden Mitteilung wird über den genauen Ablauf der Thiolyse von Chlorsulfonsäure unter verschiedenen Bedingungen berichtet.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 2151 [1924].

EINWIRKUNG VON CHLORWASSERSTOFF AUF NATRIUMTHIOSULFAT

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Natriumthiosulfat nach



war der dritte Weg, der auf seine Brauchbarkeit zur Darstellung äther- und wasserfreier Thioschwefelsäure hin überprüft wurde. Die ersten Versuche mit Frigen als Reaktionsmedium schlugen fehl. Dabei fand praktisch keine Umsetzung statt. Chlorwasserstoff kann offenbar nur dann mit Thiosulfat reagieren, wenn eine gewisse Ionisierung vorliegt. Frigen besitzt dazu eine zu geringe Dielektrizitätskonstante.

Methylenchlorid als stärker polares Lösungsmittel erweist sich als geeigneter. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen HCl, gelöst in Methylenchlorid, und Natriumthiosulfat entsteht in ca. 15-proz. Ausbeute Thioschwefelsäure. Trithionsäure oder höhere Polythiosäuren treten dabei nicht als Nebenprodukte auf. Erst nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei -30° und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Methylenchlorid entstand durch teilweise thermische Spaltung der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Trithionsäure. Das Abziehen des Lösungsmittels bei -78° im Hochvakuum ging nur sehr langsam vonstatten; nach 30 Stdn. waren erst 50 ccm abgedampft. Der Rückstand enthielt dann aber wieder etwas Trithionsäure.

Es mußte deshalb nach einem Lösungsmittel gesucht werden, das einen tieferen Siedepunkt aufweist, bis mindestens -78° noch leicht flüchtig ist, HCl, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und eventuell $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ löst und außerdem ein gutes Dielektrikum ist. Methylbromid entsprach diesen Anforderungen gut. Bei raschem Arbeiten verbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels bei -78° eine ölige, klare Substanz, die sich bei der Analyse als Thioschwefelsäure erweist und maximal nur einige Prozente Trithionsäure enthält. In flüssiger Luft erstarrt die Verbindung glasig. Die Tendenz, thermisch zu zerfallen und dabei teilweise in Trithionsäure überzugehen, ist bei der äther- und wasserfreien $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ selbst bei -78° schon bemerkbar. Aceton besitzt zwar einen zu hohen Siedepunkt, als daß es bei Temperaturen von -70 bis -80° im Hochvakuum mit annehmbarer Geschwindigkeit abdestilliert werden könnte, eignet sich aber vorzüglich zur Herstellung von wasser- und ätherfreien Thioschwefelsäurelösungen. Bei -78° wird es von Chlorwasserstoff praktisch nicht angegriffen, reagiert damit jedoch bei Raumtemperatur. Dank seiner hohen Dielektrizitätskonstante setzen sich $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und HCl darin gut um. Außerdem sind Thioschwefelsäure und Trithionsäure in Aceton verhältnismäßig gut löslich. Man kann also mit höheren Konzentrationen als in Äther arbeiten. Zwar reicht die theoretische Menge Chlorwasserstoff nicht aus, um quantitative Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu erreichen; bei 50-proz. Überschuß von HCl setzt sich jedoch alles $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ um. Bei allen Ansätzen mit Aceton als Lösungsmittel konnte mehr oder weniger stark Thioacetonbildung festgestellt werden. Die Ursache dafür ist die thermische Spaltung der Thioschwefelsäure selbst bei -78° unter Ausbildung eines Gleichgewichtes:



das allerdings weitgehend nach links verschoben ist; der dabei entstehende Schwefelwasserstoff bildet mit Aceton in Gegenwart von Chlorwasserstoff Thioaceton.

Es zeigte sich auch, daß die Chlorwasserstoffkonzentration bei der Spaltung eine nicht unwesentliche Rolle spielt; Unterschuß an HCl begünstigt die thermische Zersetzung; es wurde unter bestimmten Versuchsbedingungen etwa 8% H₂S vorgefunden. Dagegen konnte in Ansätzen mit überschüssigem Chlorwasserstoff meist nur 1% H₂S und weniger nachgewiesen werden. Auch mit CdCO₃ ließ sich H₂S in H₂S₂O₃-Lösungen bei -78° bestimmen. Die Werte lagen meist um 1% H₂S. Sulfat konnte nie gefunden werden, so daß die Bildung von Schwefelwasserstoff nach



ausgeschlossen werden kann.

Auffallend war die Tatsache, daß bei keinem der Ansätze Trithionsäure isoliert werden konnte, obwohl auch nach Tagen der Titer der Thioschwefelsäure etwas abnahm; die Spaltprodukte werden offenbar vom Aceton aufgenommen.

Die Untersuchung des von der Thioschwefelsäurelösung abgesaugten Salzes ergab, daß auch darin kein Trithionat enthalten ist. Eine Blindprobe zeigte, daß Trithionsäure in Aceton löslich ist; es wurde dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen, daß das Fehlen von H₂S₃O₆ in der acetonischen Thioschwefelsäurelösung seinen Grund in der Unlöslichkeit von Trithionsäure hat.

Versetzt man eine Lösung von Thioschwefelsäure in Aceton mit viel Petroläther, so läßt sich die freie Säure in Form einer bei -78° ölichen Substanz isolieren, die mit den auf anderen Wegen dargestellten Produkten identisch ist.

Verwendet man an Stelle der absolut trockenen etwas feuchte organische Chlorwasserstofflösungen, so findet bei langen Reaktionszeiten in Methylenchlorid ebenfalls Trithionsäurebildung statt; bei kurzer Umsetzungsdauer ist die Lösung dagegen frei von Nebenprodukten. Methylbromid als Lösungsmittel in Gegenwart von wenig konz. wäßriger HCl liefert ebenfalls reine Thioschwefelsäure.

Versetzt man Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, das bei -78° in trockenem Äther suspendiert ist, mit der theoretischen Menge an ätherischem Chlorwasserstoff bei Abwesenheit von Wasser, so findet weitaus keine quantitative Umsetzung zur freien H₂S₂O₃ statt. Unter den gegebenen Bedingungen konnte durchschnittlich nur eine Ausbeute von 20% erzielt werden, obwohl sich reichlich HCl im Äther befand. Wendet man einen Überschuß von Thiosulfat oder Chlorwasserstoff an, so wird die Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten HCl bzw. auf das Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, noch schlechter. In allen Reaktionslösungen befand sich etwas Trithionsäure.

Um sicher zu gehen, daß das verwendete Na₂S₂O₃ · 5 H₂O kein Trithionat enthält, wurde eine bestimmte Menge Salz in Wasser gelöst und analysiert; die Probe war frei von SO₃²⁻ und S₃O₆²⁻. Der abgesaugte Rest des unverbrauchten Na₂S₂O₃ enthielt ebenfalls S₃O₆²⁻, wonach es sehr wahrscheinlich ist, daß die Bildung von Trithionsäure über das saure Thiosulfat erfolgt.

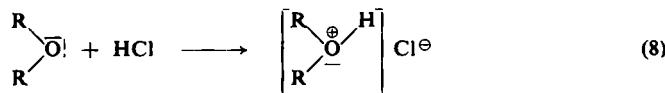
Anders verläuft die Reaktion, wie das ja früher bereits gefunden wurde, wenn man ätherische Chlorwasserstofflösung in Gegenwart von sehr wenig Wasser auf Natriumthiosulfat einwirken läßt oder direkt wäßrige konz. Salzsäure verwendet. Es findet dann nämlich keine Bildung von H₂S₃O₆ statt, sondern man erhält auf diese Weise reine ätherische H₂S₂O₃-Lösungen. Ist im Reaktionsmedium zu viel oder zu wenig Wasser vorhanden, dann bildet sich wieder etwas H₂S₃O₆.

Die ätherische Thioschwefelsäurelösung bleibt — wenn sie mit dem überschüssigen Salz in Berührung steht — tagelang unverändert. Wird sie jedoch vom Bodensatz getrennt, so bildet sich ganz allmählich etwas Trithionsäure, die sich meist in Form öliger Tröpfchen abscheidet. Bei -78° erleidet die Thioschwefelsäure innerhalb von 30 Min. weder Hydrolyse noch Alkoholyse. Dampft man reine ätherische $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bei -30° im Vakuum ein, so hinterbleibt eine ölige Substanz, die aus dem Diätherat von Thioschwefelsäure besteht, unter Umständen verunreinigt mit etwas Trithionsäure-diätherat.

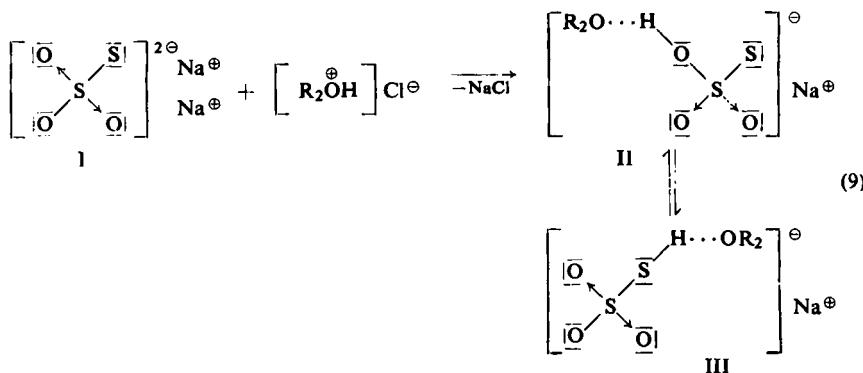
DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Die Bildung von Trithionsäure aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und HCl in Gegenwart von Äther und unter Ausschluß von Wasser läßt sich so erklären:

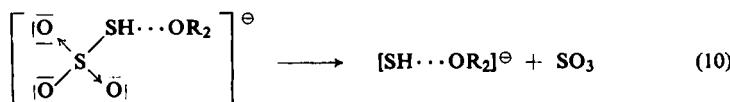
Äther bildet mit HCl ein Oxoniumsalz:



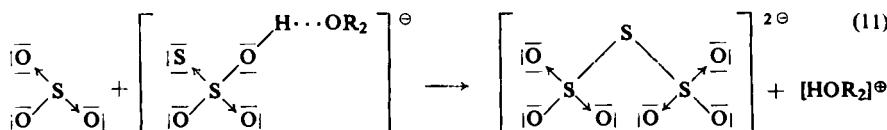
Als stark elektrophiles Agens bildet es sowohl mit dem Sauerstoff als auch mit dem schwächer elektronegativen Schwefel Wasserstoffbrücken aus und ermöglicht auf diese Weise eine tautomere Umlagerung der Thioschwefelsäure.



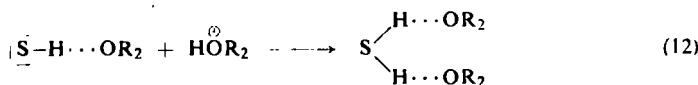
In dem Maße aber, wie sich das Oxoniumion an Schwefel anlagert, lockert sich die S-S-Bindung; es kann zur Abspaltung von SH^+ und Bildung von SO_3 kommen.



Schwefeltrioxid mit seiner Elektronenlücke bildet mit dem tautomeren Ätherat II Trithionsäure:



Schließlich bildet sich das Ätherat des H_2S nach:



Bei Gegenwart von Wasser bildet sich aus dem Oxoniumsalz das Hydroniumsalz nach



Da Hydroniumsalze stärker polar gebaut sind als Oxoniumsalze, ist das saure Thiosulfat bei Gegenwart von Wasser praktisch völlig dissoziiert in $S_2O_3^{2\ominus}$ und H_3O^\oplus bzw. Na^\oplus -Ionen, wodurch eine Abspaltung von SO_3 wie beim $[O_3SS - HOR_2]^\ominus$ -Ion, das bei Ausschuß von Wasser vorliegt, und damit eine Trithionsäurebildung nach dem angegebenen Mechanismus nicht mehr möglich ist.

Der Weg über das saure Salz ist durch den Befund, daß sich im abgesaugten Niederschlag auch Trithionat nachweisen läßt, wahrscheinlich gemacht worden.

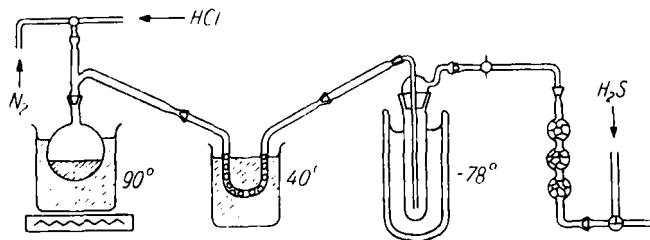
Die Tatsache, daß sich auch in Gegenwart von Wasser allmählich etwas Trithionsäure bildet, erklärt sich durch thermische Spaltung der $H_2S_2O_3$ in Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff mit darauffolgender Anlagerung von Schwefeltrioxyd an die noch unzersetzt gebliebene Thioschwefelsäure.

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Ebenso haben wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung aufrichtig zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von H_2S mit SO_3 ohne Lösungsmittel

Etwa 0.5 g SO_3 wurden in der Apparatur der Abbild. 1 aus dem Kölbchen, welches zum Teil mit Oleum gefüllt war, durch ein mit Glasperlen und P_4O_{10} gefülltes U-Rohr unter sorgfältigem Ausschuß von Feuchtigkeit in eine Falle destilliert; hierauf wurde über das Cal-



Abbild. 1. Apparatur zur Umsetzung von H_2S mit SO_3

ciumchlorid-Röhrchen bei -78° trockener H_2S auf das SO_3 in die Falle einkondensiert. Das Schwefeltrioxyd löste sich allmählich im überschüssigen flüssigen Schwefelwasserstoff. Beim Abziehen des H_2S bei $-78^\circ/12$ Torr kristallisierte zwischendurch eine weiße Substanz aus. Zuletzt verblieb nur wenig weiße Substanz, die mengenmäßig dem eingesetzten SO_3 entsprach.

Zur Analyse wurde der Rückstand in 20 ccm -78° kaltem Frigen (CCl_2F_2) aufgenommen, worin sich alles klar löste.

Je 3 ccm der Reaktionslösung wurden folgendermaßen geprüft:

- Eine ammoniakal. AgNO_3 -Lösung wurde nur schwach gebräunt (Spuren H_2S)
- verdünnte salpetersaure BaCl_2 -Lösung ergab einen weißen Niederschlag (Sulfat)
- die Probe verbrauchte nach Aufnahme in 50 ccm 2 n NH_4OH , Ansäuern mit 2 ccm Eisessig und Zusatz von Stärke-Lösung 0.09 ccm $n/10$ Jod (Sulfit)
- wie c) durchgeführt, jedoch in Gegenwart von 2 ccm Formalin-Lösung, ergab keinen Verbrauch an Jod (kein S_2O_3).

Reaktion in Frigen

Trockenes SO_3 wurde unter Verwendung der Apparatur der Abbild. 1 unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 0° in Frigen eindestilliert. 1 ccm dieser Lösung verbrauchte 4.90 ccm 0.1 n NaOH . Zu 25 ccm der SO_3 -Frigenlösung wurden nach Abkühlen auf -186° mittels flüssiger Luft etwa 5 ccm flüssiger H_2S einkondensiert. Beim langsamem Erwärmen auf -78° löste sich fast alles bis auf einen geringen Rest; die bei -40 bis -50° völlig klare Lösung wurde bei 12 Torr auf 5 ccm eingeeignet. 2 ccm der Lösung, in verd. NH_4OH aufgenommen, mit 0.5 g CdCO_3 behandelt und filtriert, verbrauchten nach Ansäuern mit 1 ccm Eisessig 0.10 ccm $n/10$ Jod; dagegen konnte bei der gleichen Prüfung in Gegenwart von HCHO (um das SO_2 zu binden) kein Jodverbrauch festgestellt werden. Der abfiltrierte CdCO_3 -Rückstand verbrauchte nach Auflösung in überschüss. schwefelsaurer Jodlösung 0.56 ccm $n/10$ Jod. Eine Umkehrung der Reihenfolge des Zusammengenbens hatte das gleiche Ergebnis.

Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

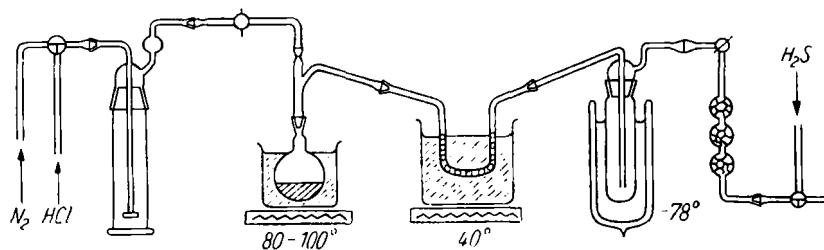


Abbildung 2. Apparatur zur Umsetzung von ClSO_3H mit H_2S

Vor Beginn der Reaktion wurde die ganze Apparatur (Abbild. 2) mit trockenem Stickstoff gespült. Hierauf wurden 0.5 g SO_3 aus Oleum mit 65% freiem SO_3 durch ein mit P_4O_{10} gefülltes U-Rohr in eine Falle destilliert, das mit Oleum gefüllte Kölbchen entfernt und die Apparatur wieder verschlossen. Nach Abkühlen der Falle auf -186° konnte nun über CaCl_2 getrockneter Chlorwasserstoff einkondensiert werden. Beim langsamem Erwärmen trat bei -30° Badtemperatur exotherme Reaktion unter Lösung des festen SO_3 ein, während der Überschuß an Chlorwasserstoff abdestilliert wurde. Dieser Vorgang wurde wiederholt. Schließlich blieb nach Erwärmen auf Raumtemperatur ein leicht gelbliches Öl zurück (ClSO_3H), das bei etwa -85° erstarrte. Über CaCl_2 getrockneter Schwefelwasserstoff wurde nun bei -186° aufkondensiert (10 ccm), vorsichtig auf -78° erwärmt und der überschüssige H_2S im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Dabei schied sich etwas Schwefel aus. Als Rückstand verblieb eine ölige Substanz, welche in 44.5 ccm auf -78° abgekühltem Aceton aufgenommen wurde. Je 5 ccm der klaren Lösung wurden analysiert.

a) Nach Aufnahme in 50 ccm 2 n NH₄OH, Ansäuern mit 2 ccm Eisessig und Zusatz von 5 ccm Stärke-Lösung wurden 0.83 ccm 0.1 n Jod verbraucht.

b) Wie a), jedoch in Gegenwart von 2 ccm HCHO, wurden 0.80 ccm 0.1 n Jod verbraucht.

c) Der Cyanidabbau ergab einen Verbrauch von 0.83 ccm 0.1 n Jod.

Gleicher Jodverbrauch bei a) und c) bedeutet aber, daß sich keine Trithionsäure oder Polythionsäure in der Lösung befindet; die Konzentration der Lösung an Thioschwefelsäure beträgt nach b)

$$\frac{0.80 \cdot 100}{5 \cdot 10} = 1.6 \text{ mVal \% H}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Weiter enthält die Lösung noch SO₂, und zwar:

$$\frac{(0.83 \cdot 0.80) \cdot 100}{2 \cdot 5 \cdot 10} = 0.03 \text{ mVal \% SO}_2, \text{ d. s.}$$

1.9% SO₂, bezogen auf die vorhandene H₂S₂O₃.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Frigen

5 g Natriumthiosulfat wurden in 70 ccm Frigen bei -78° suspendiert und mit HCl-Frigen-Lösung 2 Stdn. gerührt, hierauf mit dem Saugfinger vom überschüssigen Salz abgezogen und analysiert. Die filtrierte Frigenlösung verbrauchte kein Jod.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Methylenechlorid

Trockener Chlorwasserstoff löst sich in Frigen nur bei tiefer Temperatur in ausreichender Menge, dagegen in Methylenchlorid bereits bei Raumtemperatur. 1 ccm der HCl-Methylenchlorid-Lösung verbrauchte 4.1 ccm n/10 AgNO₃.

10 ccm der Chlorwasserstoff-Lösung wurden mit 40 ccm CH₂Cl₂ verdünnt, auf -78° abgekühlt und mit 500 mg Na₂S₂O₃ · 5 H₂O, d. i. die theoretische Menge, versetzt. -10 ccm CH₂Cl₂ von 17° nehmen bei -78° ein Volumen von 8.9 ccm ein.

Nach 3 stdg. Rühren ließ sich die Lösung mit einer G 3-Fritte schlecht absaugen; dagegen gab es nach 12 stdg. Absitzen bei -78° keine Schwierigkeiten.

a) 5 ccm Probe in 50 ccm Wasser einpippettiert, mit 3 Tropfen konz. Salpetersäure versetzt und 5 Min. lang gekocht, verbrauchten nach dem Neutralisieren mit überschüssigem NaHCO₃ oder CaCO₃ bei der Titration nach Mohr 1.0 ccm n/10 AgNO₃, d. s. 21.7% Chlorid.

b) Eine 5-ccm-Probe verbrauchte bei der direkten Titration 0.35 ccm n/10 Jod, in Gegenwart von HCHO ebensoviel; dies bedeutet aber, daß sich in der Lösung kein Sulfit befand, nur Thioschwefelsäure. 15.5% Thioschwefelsäure haben sich danach gebildet.

c) Der Sulfitabbau erforderte 0.35 ccm n/10 Jod. Für Polythionsäuren (H₂S_xO₆) war demnach kein Verbrauch festzustellen.

d) 22 ccm der Reaktionslösung wurden im Wasserstrahlvakuum auf -30° erwärmt; dabei destillierte das CH₂Cl₂ über. Als Rückstand verblieb eine bei -78° ölige Substanz, welche in 50 ccm Äther bis auf eine Opaleszenz klar löslich war. Je 10 ccm ergaben bei der Analyse:

H₂S₂O₃-Best. 0.24 ccm n/10 Jod verbraucht

H₂S₂O₃ + SO₂-Best. 0.24 ccm n/10 Jod verbraucht

H₂S₂O₃ + SO₂ + H₂S₃O₆-Best. 0.44 ccm n/10 Jod verbraucht

(Cyanidabbau) daraus errechnet

$H_2S_3O_6$	0.20 ccm $n/10$ Jod verbraucht
$H_2S_2O_3 + H_2S_xO_6 (x = 3)$	0.24 ccm $n/10$ Jod verbraucht
(Sulfitabbau)	also keine Polythionsäuren

Das auf -78° reduzierte Volumen betrug für Methylchlorid 44.5 ccm, für Äther 44.0 ccm.

Bei Einwirkung von theoret. Mengen Chlorwasserstoff auf Natriumthiosulfat in Methylenchlorid bildete sich also bei -78° in 21.7-proz. Ausbeute Thioschwefelsäure, die frei von Sulfit und Polythionsäuren war. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bei -30° bildete sich aus $H_2S_2O_3$ teilweise Trithionsäure, jedoch kein Sulfit und keine höheren Polythionsäuren.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Methylbromid

5 ccm gesätt. HCl-Methylbromid-Lösung wurden mit 20 ccm CH_3Br verdünnt, auf -78° abgekühlt und 0.5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ darin suspendiert. Nach 1 Stde. wurden 20 ccm in einen mit flüssigem Stickstoff vorgekühlten Saugfinger gegossen, der von außen mit einem mit Trockeneis gefüllten Säckchen umgeben war. Das Filtrieren geschah unter N_2 -Druck; das Filtrat wurde in einer auf -78° abgekühlten, geschlossenen, nur über ein $CaCl_2$ -Röhrchen mit der Außenluft in Verbindung stehenden Falle gesammelt (Abbildung 3).

a) Von 10 ccm dieser Lösung wurde das CH_3Br i. Vak. bei -78° abgezogen; es hinterblieb ein Öl, das in flüss. Luft glasig erstarrte. Nach Aufnehmen in 10 ccm Äther waren erforderlich:

bei der $H_2S_2O_3$ -Best. 0.20 ccm $n/10$ Jod pro 6 ccm,
bei der $H_2S_2O_3 + H_2S_3O_6$ -Best. 0.11 ccm $n/10$ Jod pro 3 ccm

b) Nach 12 Stdn. wurden die übrigen 10 ccm, wie unter a) angegeben, behandelt. Bei der $H_2S_2O_3$ -Best. wurden 0.18 ccm $n/10$ Jod pro 6 ccm verbraucht, bei der $H_2S_2O_3 + H_2S_3O_6$ -Best. 0.16 ccm pro 3 ccm der Lösung.

Nach Umsetzen von $Na_2S_2O_3$ mit HCl in CH_3Br und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein Öl, das praktisch reine $H_2S_2O_3$ war. Die Lösung war beim Lagern bei -78° nicht haltbar und zersetzte sich langsam unter Bildung von Trithionsäure.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in Aceton

1. HCl löst sich in Aceton leicht unter Wärmeentwicklung. Deshalb wurde der Chlorwasserstoff bei -78° in Aceton eingeleitet. Die Lösung war bei $+20^\circ$ nicht beständig; allmählich färbte sie sich gelb. 1 ccm der so bereiteten Lösung verbrauchte 45.0 ccm $n/10$ NaOH. 1.5 ccm obiger Chlorwasserstoff-Lösung, entspr. einem 50-proz. Überschuß, wurden mit 48.5 ccm Aceton verdünnt und auf -78° abgekühlt, hierauf 500 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ zugesetzt und turbiniert. Das Aceton war durch Behandlung mit wasserfreiem $CuSO_4$ und $CaCl_2$ sowie anschließender Destillation entwässert worden. — 10 ccm Aceton von 19° nehmen bei -78° nur mehr ein Volumen von 8.8 ccm ein.

a) Nach $1/2$ Stde. wurde durch eine G 3-Fritte bei -78° abgesaugt und 3 ccm zu 5 ccm $n/10$ Jod eingetragen, der Überschuß mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert. Es waren 1.35 ccm $n/10$ Jod erforderlich, das entspricht 490 mg Natriumthiosulfat oder 98.2-proz. Umsetzung zu $H_2S_2O_3$.

b) 3 ccm der Probe, mit 50 ccm Wasser verdünnt und 3 Tropfen konz. HNO_3 , 5 Min. gekocht, ergeben bei der Cl-Best. nach MOHR einen Verbrauch von 1.20 ccm $n/10$ $AgNO_3$, d. s. 17.6 ccm für das reduzierte Volumen von 44.0 ccm. Theoretisch sollten noch 22.5 ccm verbraucht werden. Ein Teil der HCl befand sich danach im überschüssigen, abgesaugten Salz.

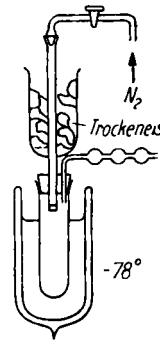


Abbildung 3
Apparatur zur
Filtration
bei -78°

c) Nach 12 Stdn. schied sich ein weißer Belag am Fallenboden ab, der sich nach Absaugen der überstehenden Lösung in Wasser löste und mercaptanähnlichen Geruch aufwies.

d) Je 3 ccm der klaren abgesaugten Lösung wurden nach 48 Stdn. analysiert.

Die $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ -Best. erforderte	1.21 ccm $n/10$ Jod
Die $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Best. erforderte	1.20 ccm $n/10$ Jod
Die $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Best. erforderte	1.22 ccm $n/10$ Jod

Bei Einwirkung eines 50-proz. Überschusses an HCl auf Natriumthiosulfat in Aceton fand praktisch quantitative Umsetzung zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ statt. Die Lösung war selbst nach 48 Stdn. frei von Trithionsäure.

2. 1 ccm einer HCl-Aceton-Lösung, die 40.8 ccm $n/10$ NaOH verbrauchte, wurde mit 9 ccm Aceton verdünnt, auf -78° abgekühlt und mit 500 mg Natriumthiosulfat (Theorie) $1\frac{1}{2}$ Stdn. gerührt, hierauf in der Kälte abgesaugt. Zu 2 ccm dieser Lösung gab man tropfenweise -50° kalten Petroläther: bei 6 ccm hatte sich fast alles bis auf einen geringen Rest gelöst, der auch bei Zugabe von weiteren 24 ccm Petroläther nicht in Lösung ging.

a) Die obere Petrolätherschicht wurde vorsichtig möglichst vollständig dekantiert, halbiert und titriert. Sowohl bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Best. als auch bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Bestimmung (Cyanidabbau) wurde kein Jod verbraucht.

b) Der in der Falle zurückgebliebene Rest wurde bei -78° auf ein Gesamtvolumen von 25 ccm mit getrocknetem Aceton aufgefüllt und je 12.5 ccm titriert.

Bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ -Best. wurden	1.80 ccm $n/10$ Jod verbraucht, bei der
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Best. wurden	1.79 ccm $n/10$ Jod verbraucht

Bei Berücksichtigung der entnommenen aliquoten Teile, bezogen auf 10 ccm Gesamtvolumen, wurden 446.5 mg, d. s. 89.3 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ übergeführt.

Beim Versetzen einer Lösung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Aceton mit Petroläther schied sich eine bei -78° ölige Substanz ab, die sich bei der Analyse als Thioschwefelsäure erwies, die frei von Trithionsäure war.

3. 5.55 ccm HCl-Aceton-Lösung, von der 1 ccm 27.87 ccm $n/10$ NaOH verbrauchte, wurden mit 44.35 ccm Aceton verdünnt und mit der theoret. Menge (= 1.92 g) Thiosulfat bei -78° 1 Stde. gerührt, hierauf absitzen gelassen.

a) Nach 12 Stdn. wurden 3 ccm der klaren überstehenden Lösung zu 50 ccm H_2O von 0° und 1 ccm konz. NH_4OH , in dem 0.5 g CdCO_3 mit Hilfe eines Magnetrührers suspendiert waren, zugesetzt, das CdCO_3 abfiltriert, samt Filter in 30 ccm Schwefelsäure-Jodlösung + 30 ccm H_2O übergeführt und der Überschuß mit $n/10$ Thiosulfat zurückgenommen. Der Verbrauch betrug 0.36 ccm $n/10$ Jod, was eine Menge von 9.0 mg Schwefelwasserstoff, bezogen auf den gesamten Ansatz, bedeutet. Beim Blindversuch betrug der Jodverbrauch nur 0.02 ccm.

b) Nach 21 stdg. Lagern bei -78° und Absaugen erforderte die Analyse pro 3 ccm Lösung

bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ -Best.	5.06 ccm $n/10$ Jod,
bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Best.	4.91 ccm $n/10$ Jod,
bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Best.	5.05 ccm $n/10$ Jod,
bei der Chlorid-Best.	0.60 ccm $n/10$ AgNO_3 , d. s. 5.7 %

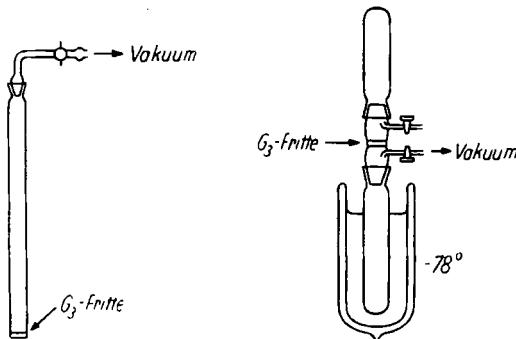
der eingesetzten Menge HCl. Die Ausbeute an Thioschwefelsäure berechnete sich zu 93.5 %. Auch hier hatte sich keine Trithionsäure gebildet.

In der aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und überschüss. Chlorwasserstoff bereiteten $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ließ sich mit CdCO_3 Schwefelwasserstoff nachweisen. In obigem Fall betrug die auf die gebildete Thio-

schwefelsäure bezogene Menge Schwefelwasserstoff 0.91%. Es ließ sich bei diesem Versuch keine Trithionsäure nachweisen.

Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Natriumthiosulfat in trockenem Äther

1. Ein durch konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff wurde in Äther eingeleitet. 1 ccm der Lösung verbrauchte nach der Neutralisation mit NaHCO_3 oder CaCO_3 44.0 ccm $n/10 \text{ AgNO}_3$, entspr. 160.6 mg HCl. 98.2 ccm über Na getrockneter Äther und 1.84 ccm von dem äther. Chlorwasserstoff wurden in einer mit KPG-Rührer und Kühl-Dewar versehenen Falle auf -78° abgekühlt und darin 1 g feinstgepulvertes Natriumthiosulfat suspendiert (theoret. Menge). Nach 3 stdg. Röhren bei -78° wurde $1/2$ Stde. absitzen gelassen, hierauf mit einem Saugfinger (Abbild. 4) die Lösung vom Niederschlag, welcher aus überschüss. Thiosulfat sowie gebildetem NaCl bestand, getrennt und sofort in eine vorgekühlte Falle übergeführt. Besser ist es, das Filtrieren in geschlossener Apparatur mit einer vorgekühlten Fritte durchzuführen (Abbild. 4).



Abbild. 4. Apparatur zum Filtrieren bei -78°

Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die Lösung analysiert.

a) 5 ccm verbrauchten bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ -Best. 0.44 ccm $n/10 \text{ Jod}$.

b) 5 ccm verbrauchten bei der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Best. 0.44 ccm $n/10 \text{ Jod}$, entspr. einer Umsetzung von 19.2% zu Thioschwefelsäure.

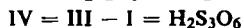
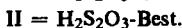
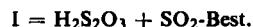
c) Eine 2-ccm-Probe, mit 20 ccm 2 n HNO_3 + 10 ccm Wasser 10 Min. gekocht, verbrauchte nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat 0.60 ccm $n/10 \text{ AgNO}_3$, d. h. 31% HCl wurden wiedergefunden.

d) Nach 24 Stdn. wurde Probe a) mit 5 ccm Lösung wiederholt; dabei wurden 0.30 ccm $n/10 \text{ Jod}$ verbraucht.

e) Nach 24 Stdn. wurde Probe b) mit 10 ccm Lösung wiederholt; dabei wurden 0.52 ccm $n/10 \text{ Jod}$ verbraucht, entspr. 12.4-proz. Umsetzung.

Natriumthiosulfat setzte sich mit theoret. Mengen Chlorwasserstoff in Äther nicht quantitativ um, obwohl noch freier Chlorwasserstoff in Äther vorhanden war. Sulfit war erst — nachdem der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Gehalt sank — nach 24 Stdn. nachgewiesen worden.

2. 94.5 ccm Äther wurden auf -78° abgekühlt, dazu 10.0 g (233% Überschuß) feinstgepulvertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eingetragen sowie mit 5.5 ccm äther. Chlorwasserstoff versetzt (1 ccm verbrauchte 44.0 ccm $n/10 \text{ AgNO}_3$). Nach $5\frac{1}{2}$ stdg. Röhren wurde $1/2$ Stde. absitzen gelassen und mit dem Saugfinger vom Niederschlag abgezogen. Die Analyse von je 3 ccm ergab folgendes:



Zeit (Stdn.)	Best. von:	ccm n/10 Jod	% (bez. auf HCl)	Bemerkungen
7½	I	0.33		
	II	0.33	8.0	Lösung nur leicht trüb
	III	0.60		
	IV	0.27	13.1	
24	I	0.33		
	II	0.33	8.0	Lösung leicht getrübt
	III	0.62		
	IV	0.29	14.0	
	Cl [⊖]	4.10	49.7	
36	I	0.31		Am Boden der Flasche schieden sich Tröpfchen ab, Lösung wurde praktisch klar
	II	0.31	7.5	
	III	0.50		
	IV	0.19		
72	I	0.32		Es schieden sich noch mehr Öltröpfchen ab; die Lösung war klar
	II	0.30	7.2	
	III	0.42		
	IV	0.10	4.9	

Die abgeschiedenen Öltröpfchen waren reine Trithionsäure. Auch bei diesem Ansatz befand sich trotz großem Überschuß an Thiosulfat freie HCl in Äther gelöst. Der Thiosulfatgehalt hat nur unwesentlich bei längerer Lagerung abgenommen, dagegen Trithionsäure sich als Öl am Fallenboden abgeschieden.

Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Chlorwasserstoff in feuchtem Äther

20 g techn. Na₂S₂O₃ wurden in 100 ccm ungetrocknetem Äther 1/4 Stde. bei -78° gerührt, dazu 5 ccm äther. HCl, der 31.4 ccm n/10 NaOH pro 1 ccm verbrauchte, eingetragen und 0.5 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Nach 3 stdg. Rühren wurde über Nacht absitzen gelassen und dann je 5 ccm analysiert.

(Nach 44 Stdn.)

H ₂ S ₂ O ₃ + SO ₂ -Best.	1.29 ccm n/10 Jod wurden verbraucht
H ₂ S ₂ O ₃ -Best.	0.88 ccm n/10 Jod wurden verbraucht
H ₂ S ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ S ₃ O ₆	1.43 ccm n/10 Jod wurden verbraucht

Darauf wurde 1 g frisches Natriumthiosulfat zugesetzt und 5½ Stdn. bei -78° gerührt. Das Salz setzte sich rasch ab, die überstehende Lösung war klar. Je 5 ccm der Lösung kamen zur Analyse.

	ccm n/10 Jod verbraucht nach		
	19½ Stdn.	42 Stdn.	8 Tagen
H ₂ S ₂ O ₃ + SO ₂ -Best.	1.89	1.88	1.89
H ₂ S ₂ O ₃ -Best.	1.18	1.14	1.15
H ₂ S ₂ O ₃ + SO ₂ + H ₂ S ₃ O ₆ -Best.	1.88	1.88	1.88

Bei Umsetzung von techn. Na₂S₂O₃ · 5 H₂O mit äther. Chlorwasserstoff und Zusatz von Wasser bildet sich reine H₂S₂O₃, die — über dem überschüssigen Salz gelagert — bei -78° praktisch 8 Tage unverändert haltbar ist.