

5 Tropfen Diketon. Die Oxydation war demnach gemäss der Gleichung:
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$
 verlaufen.

Nach Versuchen, welche Hr. K. Jenisch ausgeführt hat, kann nach dieser Methode die secundäre Glykolgruppe auch in einigen anderen Verbindungen zur Diketogruppe oxydirt werden, so z. B. im Hydrobenzoïn (aber schwierig) und in der Weinsäure. Dagegen gelang es merkwürdiger Weise nicht, den *s*-Diisopropylglykol von Fossek¹⁾ in Diisopropyldiketon zu verwandeln.

385. A. Fock und K. Klüss: Tetra- und pentathionsaures Kalium.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Obwohl durch die schöne Arbeit von Debus²⁾ die letzten Zweifel an der Existenz der Pentathionsäure beseitigt worden sind, schien eine erneute Untersuchung des Kaliumsalzes derselben wünschenswerth, um über einige frühere Angaben volle Klarheit zu erlangen. Vor allen Dingen interessirte uns die Frage, ob das Salz, welches Rammelsberg³⁾ krystallographisch untersuchte, wirklich pentathionsaures Kalium war. Es ist dies wiederholt in Zweifel gezogen worden, und im Graham-Otto⁴⁾ ist direct die Vermuthung ausgesprochen, dass Rammelsberg entweder thioschwefelsaures oder tetrathionsaures Kalium in Händen gehabt habe. Die letztere Ansicht ergab sich in der That als richtig und konnte direct dadurch erwiesen werden, dass uns zur Untersuchung auch das Originalpräparat zur Verfügung stand. Die Krystalle desselben waren zwar im Laufe der 33 Jahre etwas trübe geworden, zeigten aber durchweg glänzende und gut spiegelnde Flächen, deren Uebereinstimmung mit den von Rammelsberg angegebenen eine vollkommene war. Mit ihnen identisch waren sowohl die aus thioschwefelsaurem Kalium und Jod dargestellten, als auch die aus Wackenroder'scher Flüssigkeit und essigsäurem Kalium erhaltenen Krystalle von reinem tetrathionsaurem Kalium. Da aber Rammels-

¹⁾ Wiener Monatshefte, IV. S. 663.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 244, 76 ff.

³⁾ Kryst. Phys. Chem. I, 495.

⁴⁾ 5. Aufl. III, 128.

berg ausdrücklich¹⁾ angiebt, dass seine Analyse die Formel $K_2S_5O_6$ bestätigt habe, so stehen wir vor einem Räthsel, dessen Lösung nur durch die Annahme gegeben wird, dass er ein Gemenge vor sich gehabt hat, dessen grössere Krystalle (tetrathionsaures Kalium) er krystallographisch untersuchte, während er kleinere, unansehnlichere, die wesentlich Kaliumpentathionat waren, analysirte. Ganz rein waren sie wohl nicht, da sie nicht umkrystallisirt wurden, und auf diesen Umstand lässt sich zwanglos die Abweichung der von Debus durch zahlreiche Analysen bewiesenen und auch von uns bestätigten Zusammensetzung $2K_2S_5O_6 + 3aq$ zurückführen. Aus demselben Grunde möchten auch Lewes²⁾ und Shaw³⁾, von denen dieser dem Salze die Formel $K_2S_5O_6 + aq$ giebt, kein ganz reines Pentathionat in Händen gehabt haben. Dass Shaw's Präparat aber mit dem unsrigen identisch ist, geht aus der kurzen krystallographischen Beschreibung desselben durch Baker⁴⁾ hervor. Demnach giebt es nur ein Kaliumpentathionat und diesem kommt die oben angegebene Formel zu.

Tetrathionsaures Kalium.

Präparat I wurde durch allmähliches Eintragen von Jod in eine concentrirte Lösung von thioschwefelsaurem Kalium erhalten. Das abgeschiedene Salz wurde durch absoluten Alkohol vom Jodkalium befreit, in warmem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Es bestand aus grossen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen.

Präparat II war aus Wackenroder'scher Flüssigkeit und essigsaurem Kalium in der von Debus angegebenen Weise dargestellt. Die beiden ersten Anschüsse bestanden fast nur aus Tetrathionat, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Die Krystalle hatten dasselbe äussere Ansehen wie Präparat I.

I. 0.6318 g mit Bromwasser oxydirt lieferten 1.935 g Baryumsulfat und 0.364 g Kaliumsulfat.

1.119 g geglüht hinterliessen 0.645 g Kaliumsulfat.

II. 1.5234 g mit Bromwasser oxydirt gaben 4.679 g Baryumsulfat und 0.8733 g Kaliumsulfat.

0.927 g geglüht hinterliessen 0.5325 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $K_2S_4O_6$			Gefunden			
			I.		II.	
K_2O	94	31.13	31.11	31.13	30.96	31.02 pCt.
S_4	128	42.38	42.05	—	42.17	— »
O_5	80	26.49	—	—	—	— »
	302	100.00.				

¹⁾ Anmerk. auf S. 495.

²⁾ Chem. Soc. Journ. 39, 68; 41, 300.

³⁾ Chem. Soc. Journ. 43, 351.

⁴⁾ Chem. Soc. Journ. 43, 354.

Die Identität der Präparate mit dem von Rammelsberg als pentathionsaures Kalium beschriebenen Körper geht aus den nachstehend angeführten Messungsergebnissen hervor.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9285 : 1 : 1.264 \text{ (Rammelsberg).}$$

$$\beta = 78^\circ 45'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad s = \{103\} - \frac{1}{3} P \infty, \quad m = \{110\} \infty P,$$

$$x = \{133\} - P \ 3, \quad p = \{111\} - P, \quad o = \{\bar{1}11\} + P.$$

	Beobachtet	Berechnet	Rammelsberg
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$84^\circ 3'$	$84^\circ 36'$	$84^\circ 18'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$78^\circ 31'$	—	$78^\circ 21'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$	$53^\circ 36'$	—	$53^\circ 40'$
$x : a = (133) : (100) =$	$81^\circ 7'$	$80^\circ 54'$	$80^\circ 48'$
$s : a = (103) : (100) =$	$75^\circ 55'$	$75^\circ 31'$	$75^\circ 25'$
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	—	$77^\circ 48'$

Auch das Originalpräparat von Rammelsberg zeigte nicht allein übereinstimmende Winkel und gleichen Habitus (tafelförmig nach dem Orthopinakoïd), sondern auch die gleichen physikalischen Eigenschaften. Es wurde vollkommene Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoïd a beobachtet. Durch die letztere Fläche gesehen tritt ferner eine Axe in der Symmetrieebene scheinbar ca. 48° gegen die zugehörige Normale geneigt aus, und zwar im spitzen Winkel β . Ausserdem besitzen die Krystalle (auch das Originalpräparat), eine eigenthümliche hemimorphe resp. hemiëdrische Ausbildung, welche zu einer eingehenderen krystallographischen Untersuchung dieses Körpers Veranlassung gegeben hat, über die in der Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden wird.

Baker beschreibt die Krystalle auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung als rhombisch; seine näheren Angaben lassen aber keinen Zweifel darüber aufkommen, dass er dieselbe Verbindung unter Händen gehabt hat. Er beobachtete nicht allein den seitlichen Axenaustritt durch das Orthopinakoïd, sondern auch den hemimorphen Charakter, und nur der Umstand, dass eine derartige Hemiëdrie bezw. Hemimorphie, wie sie hier vorliegt, im monosymmetrischen System bisher nicht bekannt war, dürfte ihn veranlassen haben, die Krystalle schlechthin für rhombisch zu erklären.

Pentathionsaures Kalium.

In ein Liter einer fast gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser wurde täglich während 2 Stunden ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Nach 10 Tagen war die Reaction vollendet, der Geruch der schwefligen Säure verschwunden. Die so dargestellte Wackenroder'sche Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bei 35° concentrirt und dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Es wurden 85 ccm vom specifischen Gewichte 1.241 gewonnen, die unter Zugrundelegung der Kessler'schen Tabelle etwa 33 pCt. S₅O₅ enthielten. Die berechnete Menge essigsäures Kalium wurde dann zugesetzt, die gesammte Flüssigkeit auf ein grosses, flaches Uhrglas gegossen und in das Fenster eines gut ziehenden Digestoriums gesetzt. Nach 24 Stunden waren Wasser und Essigsäure verdunstet. Die zurückgebliebene Salzmasse, deren Menge nach dem Abpressen etwa 25 g betrug, wurde in 30 ccm einprocentiger Schwefelsäure bei etwa 45° gelöst, die Lösung von wenig Schwefel abfiltrirt und über Schwefelsäure gestellt. Die beiden ersten Anschüsse bestanden fast nur aus Tetrathionat; die dann folgenden enthielten viel Pentathionat. Durch Umkrystallisiren und Auslesen wurden so etwa 10 g reines tetrathionsaures und 6 g reines pentathionsaures Kalium erhalten.

0.7805 g der letzteren mit Bromwasser oxydirt gaben 2.5312 g Baryumsulfat und 0.373 g Kaliumsulfat.

1.293 g mit Schwefelsäure zur Trockene gedampft und geglüht hinterliessen 0.628 g Kaliumsulfat.

	Ber. für 2 K ₂ S ₅ O ₆ + 3 aq		Gefunden	
2 K ₂ O	188	26.04	25.81	26.23 pCt.
2 S ₅	320	44.32	44.53	— «
2 O ₅	160	22.16	—	— «
3 aq	54	7.48	—	— «
	722	100.00.		

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.4564 : 1 : 0.3051.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \left\{ 010 \right\} \infty \check{P} \infty, \quad c = \left\{ 001 \right\} 0 P, \quad m = \left\{ 110 \right\} \infty P,$$

$$n = \left\{ 130 \right\} \infty \check{P} 3, \quad q = \left\{ 011 \right\} \check{P} \infty, \quad p = \left\{ 221 \right\} 2 P,$$

$$o = \left\{ 241 \right\} 4 \check{P} 2.$$

Die farblosen Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2½ mm lang und 1 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrschen diejenigen des primären Prismas stets vor. Das

Brachypinakoid erscheint regelmässig mehr untergeordnet, während das Prisma mit 3facher Brachyaxe nur ganz vereinzelt in minimaler Ausdehnung beobachtet wurde. Von den Endflächen sind meist diejenigen des Domas am grössten ausgebildet; nicht selten sind aber auch die Flächen der Hemipyramiden von entsprechender Grösse. Die Basis c wurde nur an zwei Individuen beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110)$	$= 65^{\circ} 28'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$= 73^{\circ} 2'$	—
$b : n = (010) : (130)$	$= 36^{\circ} 9'$	$36^{\circ} 8'$
$q : m = (011) : (110)$	$= 82^{\circ} 57'$	$83^{\circ} 2'$
$q : n = (011) : (130)$	$= 76^{\circ} 15'$	$76^{\circ} 22'$
$p : m = (221) : (110)$	$= 34^{\circ} 20'$	$34^{\circ} 14'$
$p : b = (221) : (010)$	$= 69^{\circ} 49'$	$69^{\circ} 55'$
$p : p = (221) : (\bar{2}21)$	$=$ —	$97^{\circ} 32'$
$p : m = (221) : (1\bar{1}0)$	$=$ —	$57^{\circ} 13'$
$o : o = (241) : (\bar{2}\bar{4}1)$	$= 122^{\circ} 6'$	$122^{\circ} 3'$
$o : b = (241) : (010)$	$= 53^{\circ} 51'$	$53^{\circ} 50'$
$o : o = (241) : (\bar{2}41)$	$=$ —	$80^{\circ} 33'$
$o : m = (241) : (110)$	$= 33^{\circ} 27'$	$33^{\circ} 35'$
$o : m = (241) : (\bar{1}10)$	$=$ —	$69^{\circ} 56'$
$p : q = (221) : (011)$	$= 50^{\circ} 57'$	$51^{\circ} 8'$
$p : q = (221) : (0\bar{1}1)$	$= 73^{\circ} 45'$	$73^{\circ} 33'$
$o : q = (241) : (011)$	$= 50^{\circ} 36'$	$50^{\circ} 57'$
$o : q = (241) : (0\bar{1}1)$	$= 64^{\circ} 27'$	$64^{\circ} 34'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe. Später erhaltene Präparate zeigten zum grösseren Theil Krystalle, welche dick tafelförmig nach dem Brachypinakoid waren. Als Randflächen wurden daran vielfach einzig die Flächen der Pyramide $p \{ 221 \}$ beobachtet, nicht selten wurden auch noch weitere Formen aufgefunden, doch traten dieselben mehr zurück. Neue Flächen konnten an diesen Präparaten nicht entdeckt werden.

Baker charakterisirt die Krystalle auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung als dicke Prismen. Er scheint demnach Individuen von der zuerst beschriebenen Ausbildungsweise vor sich gehabt zu haben.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.