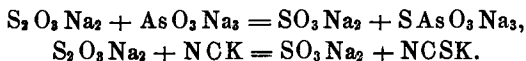


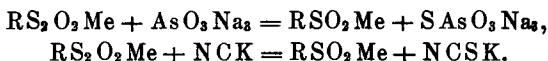
### 587. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid auf thiosulfonsaure Salze.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Bei der Einwirkung von Arsenit<sup>1)</sup> bzw. Cyanid<sup>2)</sup> auf Thio-sulfat wird dem letzteren 1 Atom Schwefel entrissen, wobei es in Sulfit übergeht, während das Arsenit zu Monosulfoxyarsenat und das Cyanid zu Rhodanat oxydiert wird, nach:



In ähnlicher Weise verläuft auch die Einwirkung von Arsenit und Cyanid auf die arylthiosulfonsauren Salze. Dabei werden die letzteren zu sulfinsäuren Salzen reduziert, während das Arsenit zu Monosulfoxyarsenat und das Cyanid zu Rhodanat oxydiert wird nach:



Diese Schwefelabgabe von thiosulfonsauren Salzen ist, wie aus ihrem Verhalten gegen gewisse Reagenzien hervorgeht, mit der Bildung eines gelben Zwischenprodukts, eines Alkalihydropersulfides,  $\text{MeOSH}$ , verbunden.

Es ist dies ein Beweis für den Persäurecharakter der thio-sulfonsauren Salze, wie ich ihn in ähnlicher Weise bei den Tetra-thionaten, Trithionaten, Alkylthiosulfaten und Alkylnitraten festgestellt habe. Der Thiosulfonsäure und ihren Salzen kommt somit die Konstitution  $\text{R}-\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{S}-\text{OMe}$  zu.

#### Experimenteller Teil.

##### Einwirkung von Natriumarsenit auf *p*-toluolthio-sulfonsaures Natrium.

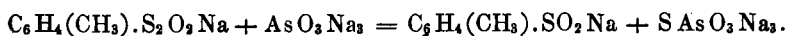
Dampft man eine Mischung von 8.5 g *p*-toluolthiosulfonsaurem Natrium in Wasser und 5.0 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in etwa 60 g 15-prozentiger Natronlauge auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich bald seiden-glänzende Krystalle in großer Menge ab, so daß die Flüssigkeit er-starrt: *p*-toluolsulfinsäures Natrium. Aus Alkohol umkrystalli-siert, gibt die wäßrige Lösung mit Salzsäure einen in kaltem Wasser schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag der freien Sulfinsäure,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 409 [1898].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 46, 485 [1907].

welche eine Jodlösung entfärbt. Zum Beweis, daß wirklich sulfinsaures Salz vorliegt, wurde aus diesem Salz durch Erhitzen am Rückflußkühler mit Benzylchlorid das Benzyl-*p*-tolylsulfon:  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Sulfon in Nadeln vom Schmp. 146—146.5°. Otto<sup>1)</sup> fand 144—145°. Das Filtrat, welches außer *p*-toluolsulfinsaurem Natrium noch das Arsensalz enthält, versetzt man mit viel Alkohol. Das sulfinsaure Salz geht in den Alkohol, während das Arsensalz als darin unlöslich sich ausscheidet. Wenn man aus Wasser umkrystallisiert, so erhält man farblose Nadeln, welche die Reaktionen von Natrium-monosulfoxyarsenat geben (beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure weißen Niederschlag von Schwefel, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen).

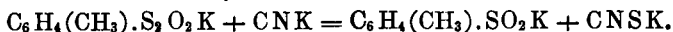
Die Reaktion war somit nach der Gleichung verlaufen:



#### Einwirkung von Kaliumcyanid auf *p*-toluolthiosulfonsaures Kalium.

Gießt man eine wäßrige Lösung von 4.5 g *p*-toluolthiosulfonsaurem Kalium in eine Auflösung von 2.5 g Kaliumcyanid in 10 g Wasser und 2 g 20-prozentiger Kalilauge, so scheidet sich beim Eindampfen *p*-toluolsulfinsaures Kalium in seidenglänzenden Blättchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, gibt die wäßrige Lösung mit verdünnter Salzsäure einen in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslichen krystallinischen Niederschlag der freien Sulfinsäure. Jodlösung wird entfärbt. Zur Identifizierung wurde mit Benzylchlorid das Sulfon dargestellt: Benzyl-*p*-tolylsulfon, Schmp. 146—146.7°.

Aus der Mutterlauge wurde Rhodankalium isoliert. Die Reaktion hat somit nach der Gleichung stattgefunden:



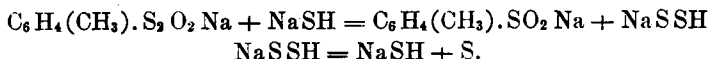
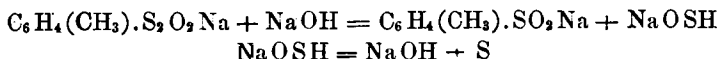
Über den quantitativen Verlauf dieser Reaktion, auf welche ich eine titrimetrische Bestimmung von thiosulfonsauren Salzen neben Sulfinaten, Sulfonaten, Alkylsulfaten, anorganischen Sulfiden, Sulfiten und Sulfaten gründete, habe ich an anderer Stelle<sup>2)</sup> eingehend berichtet.

Daß bei der Einwirkung von Thiosulfonaten auf Arsenit und Cyanid in ähnlicher Weise wie bei der Einwirkung von Alkylnitratn auf die obigen Reagenzien zuerst die Bildung eines gefärbten Zwischenprodukts stattfindet, geht am besten daraus hervor, daß sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1272 [1880].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 47, 293 [1908].

farblose, konzentrierte Lösungen von thiosulfonsauren Salzen beim Erwärmen mit Lauge citronengelb, mit Kaliumsulfhydrat dunkelgelb färben und auf Zusatz von Arsenit, Cyanid wieder entfärbt werden:



Die Bildung dieses gelben Zwischenprodukts ist mit der labilen Stellung des Schwefels leicht zu erklären.

#### Einwirkung von Natronlauge auf *p*-toluolthiosulfonsaures Natrium.

R. Otto und J. Tröger erwähnen in einer kurzen Notiz<sup>1)</sup>, daß *p*-toluolthiosulfonsaures Kalium beim Erwärmen mit einer konzentrierten wäßrigen Kalilauge unter Abscheidung eines Schwefelatomes als Sulfid und wohl auch als Thiosulfat zerlegt wird, so daß sich nach kurzer Zeit die Masse lebhaft gelb färbt und nur noch sulfinsaures Salz enthält.

Eine frisch bereitete, farblose Mischung von 4.2 g *p*-toluolthiosulfonsaurem Natrium und 50 ccm 15-prozentiger Natronlauge (ungefähr 10-facher Überschuß) wird über freier Flamme gekocht; nach einigen Minuten färbt sich die Lösung allmählich citronengelb. Die durch Eindampfen konzentrierte Lösung scheidet beim Erkalten farblose Nadeln von sulfinsaurem Natrium ab. Die Isolierung der Perverbindung, welche diese Gelbfärbung bedingt, ist bis jetzt nicht gelungen und seien im Folgenden deshalb einige Reaktionen mitgeteilt.

Die gelbe, auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllte Lösung gibt

1. Mit Nitroprussidnatriumlösung (1 : 20): stahlblaue Färbung mit rötlicher Fluoreszenz, beim Verdünnen mit Wasser rein grüne Lösung.

2. Mit Salzsäure im Überschuß: milchigweißen Niederschlag. Schwefel und Sulfinsäure wurden isoliert. Die Bildung von Schwefelwasserstoff war nicht wahrzunehmen.

3. Mit Zinkatlösung: keinen Niederschlag von Zinksulfid. Abwesenheit von Sulfid und Polysulfid.

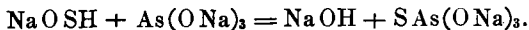
4. Mit Plumbitlösung: rotbraunen Niederschlag.

5. Mit ammoniakalischer Cadmiumsalzlösung einen weißen Niederschlag, der sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure anfangs klar mit schwach gelber Farbe löst, später weiße Trübung von ausgedehntem Schwefel. Abwesenheit von Sulfid.

6. Mit überschüssiger Natriumarsenitlösung: sofort Entfärbung unter Bildung von Natriummonosulfoxyarsenat. Die entfärbte Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 491 [1891].

gibt mit Zinkatlösung keinen Niederschlag von Zinksulfid. Abwesenheit von Sulfid.



7. Mit überschüssiger Cyanidlösung: sofort Entfärbung unter Bildung von Rhodanat. Die entfärbte Lösung gibt mit Nitroprussidnatriumlösung hellrote Färbung. Abwesenheit von Sulfid.

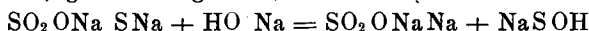


Thiosulfat, Sulfit und Sulfat und ebenso Sulfid konnten nicht aufgefunden werden.

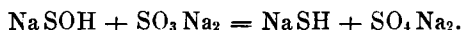
Nach den aufgeführten Reaktionen dürfte die gelbe Lösung als wirksames Agens ein Natriumhydropersulfid  $\text{NaOSH}$  enthalten; denn sie gibt Schwefel ab unter Entfärbung und Rückbildung von Natronlauge in ähnlicher Weise wie die bei der Einwirkung von Alkylnitraten und Kaliumsulfhydraten erhaltene gelbe Lösung von Äthylhydropersulfid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSH}$  resp. dessen Verseifungsprodukt Kaliumhydropersulfid  $\text{KOSH}$ . Daß das Natriumhydropersulfid jedoch nicht die Zusammensetzung seines Isomeren, eines Thionatriumhydroperoxyds  $\text{NaSOH}$ , welches letzterem das aus Äthylnatriumthiosulfat und Lauge in Lösung erhaltene Thioäthylhydroperoxyd,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}$ , entspricht, besitzt, geht daraus hervor, daß Natriumhydropersulfid sich ganz anders verhält (gelbe Farbe, Schwefeladdition an Arsenit unter Rückbildung von Lauge) wie Thioäthylhydroperoxyd, welches farblos ist und Sauerstoff an Arsenit anlagert unter Bildung von Arsenat und Mercaptan.

Ein solches Thioalkalihydroperoxyd herzustellen, dürfte nur schwer gelingen. Ich habe viele derartige Versuche angestellt, welche sich teilweise mit denen von E. Fromm und José de Seixas Palma<sup>1)</sup> decken, jedoch immer ein negatives Resultat erzielt.

Einer möge hier kurz erwähnt werden, da er sehr einfach und naheliegend ist. Dem Natriumthiosulfat wird wegen des Zerfalls seines Äthylesters in gleiche Teile Mercaptan und Sulfat die Konstitution  $\text{SO}_2\text{ONa.SNa}$  zugeschrieben. Dieses Salz, in konzentrierter Natronlauge (1 + 1) gelöst und gekocht, müßte nach



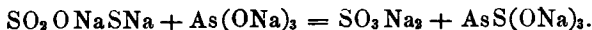
das gesuchte, farblose Thionatriumhydroperoxyd geben neben Sulfit, wobei diese wieder auf einander unter Bildung von Sulfat und Sulfid hätten einwirken können nach



Die resultierende, gelb gefärbte Flüssigkeit enthält weder Sulfid und Sulfat, noch gibt sie mit Arsenit, wie einem Thioalkali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3323 [1906].

hydroperoxyd zukommen würde, Arsenat, Sulfid und Sulfit nach:  
 $\text{SO}_2\text{ONaSNa} + \text{As}(\text{ONa})_3 + \text{NaOH} = \text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{AsO}(\text{ONa})_2 + \text{NaSH}$ ,  
 sondern, wie einem Alkalihydropersulfid zukommt, Monosulf-  
 oxyarsenat und Sulfit nach:

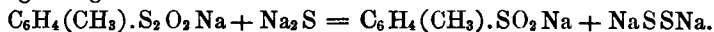


Dieses Verhalten des Thiosulfats ist jedoch mit der Auffassung  
 der Thioschwefelsäure als Sulphydrat des Schwefeltrioxyds nur  
 schwer in Einklang zu bringen, vielmehr scheint das Thiosulfat,  
 wie bereits früher angedeutet wurde, bei vielen Reaktionen nach einer  
 tautomeren Formel zu reagieren.

Ich werde darüber demnächst ausführlicher berichten.

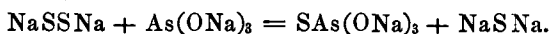
Einwirkung von Schwefelnatrium auf *p*-toluolthiosulfon-  
 saures Natrium.

4.2 g (=  $\frac{1}{50}$  Mol.)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}$ , in möglichst wenig wäß-  
 rigem Alkohol gelöst, wird mit 35 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. farbloser Schwefelnatrium-  
 lösung (das ist 5 ccm weniger als  $\frac{1}{50}$  Mol.) vermischt. In der Kälte  
 tritt bereits allmählich Gelbfärbung, beim Kochen sofort tief-  
 gelbe Lösung ein. Aus der heißen Lösung wurde sulfinsäures  
 Natrium isoliert und außerdem, wie aus den unten folgenden Reak-  
 tionen hervorgeht, die Gegenwart eines Disulfides resp. Polysulfides  
 unzweifelhaft festgestellt. Der Reaktionsverlauf dürfte nach der Gleichung  
 stattgefunden haben:



Die auf das ursprüngliche Volumen gebrachte tiefgelbe Lösung  
 zeigt die folgenden Reaktionen:

1. Mit überschüssiger Arsenitlösung tritt beim Erwärmen sofort  
 Entfärbung ein. Natriummonosulfoxyarsenat wurde aus der Lösung  
 isoliert. Die farblose Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium vio-  
 lett-blaurot, und mit alkalischer Zinklösung erhält man weißen Nieder-  
 schlag von  $\text{ZnS}$ .



2. Mit überschüssiger Cyanidlösung tritt beim Erwärmen sofort  
 Entfärbung unter Rhodanatbildung ein. Die farblose Lösung färbt  
 sich mit Nitroprussidnatrium violett-blaurot, und mit alkalischer Zink-  
 lösung tritt nur vorübergehend ein weißer Niederschlag auf, da Schwefel-  
 zink in Cyanid löslich ist.

Da die Einwirkung von Arsenit und von Cyanid auf Thio-  
 sulfate und Thiosulfonate in so glatter Weise verläuft, daß sie  
 zu einer quantitativen Bestimmung derselben verwendet werden  
 kann, wäre wohl zu erwarten gewesen, daß auch die Estersalze der  
 Thioschwefelsäure, deren bekanntester Vertreter das Natrium-  
 äthylthiosulfat ist, in analoger Weise mit Cyankalium reagieren

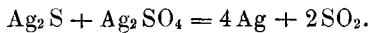
würden. Dies ist aber nicht der Fall. Beim Zusammenmischen einer wäßrigen Lösung von Natriumäthylthiosulfat und Cyankalium entsteht sofort eine milchigweiße Flüssigkeit, welche sich beim Stehen allmählich, rascher beim Erwärmen, gelb bis dunkelbraun färbt unter Abscheidung einer öligen, nach Thioalkylen riechenden Flüssigkeit. Die wäßrige Lösung enthält freies Ammoniak und Sulfit, aber keine Spur von Sulfat oder Rhodanat. In der öligen, widerwärtig riechenden Flüssigkeit ist Äthyldisulfid und Rhodanäthyl vorhanden. Dabei machte ich die Beobachtung, daß die in den gebräuchlichen Lehrbüchern, wie Richter, Schmidt, Bernthsen und anderen angegebene Reaktion der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Alkyrhodanide nicht unter Rhodanat- und Alkohol-Bildung vor sich geht. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. Außerdem werde ich demnächst über die Einwirkung von ätzenden Alkalien, von Arsenit, Cyanid und Sulfid auf die Ester der Thiosulfonsäuren berichten.

---

**538. O. Sackur: Die Reaktion zwischen Silbersulfid und Silbersulfat. Ein Verfahren zur Herstellung eines dunkel gefärbten Glases.**

(Eingegangen am 6. Oktober 1908.)

Erhitzt man ein Gemenge von Silbersulfid und Silbersulfat bis zu einer Temperatur von über 300°, so entstehen Schwefeldioxyd und metallisches Silber, nach der Gleichung



Geht man von äquivalenten Mengen Sulfid und Sulfat aus, so kann man diesen Reaktionsverlauf einfach durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen nachweisen.

Das System enthält 3 unabhängige Bestandteile und 4 Phasen, nämlich 3 feste und die Gasphase; mithin besitzt es nach der Phasenregel nur eine Freiheit, also bei konstanter Temperatur einen unveränderlichen Dissoziationsdruck von Schwefeldioxyd, dessen Bestimmung mir aus mehreren Gründen interessant zu sein schien. Einmal ist nämlich die obige Reaktion ein einfaches Beispiel für das zur technischen Darstellung vieler Metalle benutzte sogenannte Röst-Reaktionsverfahren, dessen Aufklärung bei Beginn meiner Versuche von physikalisch-chemischer Seite noch nicht in Angriff genommen war<sup>1)</sup>, und zweitens

---

<sup>1)</sup> Inzwischen sind die analogen Gleichgewichte des Bleis von R. Schenck und W. Rassbach untersucht worden. Diese Berichte 40, 2185, 2947 [1907].