

Alkali oder aus Eisenchlorid (-nitrat, -acetat) und Tartraten dargestellt werden können. In Alkohol sind sie unlöslich, werden daher aus ihren wäßrigen Lösungen durch Alkohol gefällt; aus verdünntem Alkohol lassen sie sich umkrystallisieren.

Das Natriumsalz entspricht der Formel $(C_4H_2O_6Fe)Na + 5H_2O$.

0.5024 g Sbst.: 0.1278 g Fe_2O_3 , 0.1170 g Na_2SO_4 . — 0.3070 g Sbst.: 0.1707 g CO_2 .

$(C_4H_2O_6Fe)Na + 5H_2O$. Ber. Fe 17.78, Na 7.30, C 15.24.

Gef. » 17.81, « 7.54, » 15.16.

Bei 100—105° verliert es 20.11% Wasser (1.0828 g = 0.8651 g bei 100—105°), 3½ Mol. H_2O entsprechend, höher erhitzt tritt Zersetzung unter Ferrosalzbildung ein.

Das bei 100—105° getrocknete Kaliumsalz entspricht der Formel: $(C_4H_2O_6Fe)K + \frac{1}{2}H_2O$.

0.5702 g Sbst.: 0.1820 g Fe_2O_3 , 0.1986 g K_2SO_4 . — 0.4370 g Sbst.: 0.3054 g CO_2 .

$(C_4H_2O_6Fe)K + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Fe 22.40, K 15.60, C 19.20.

Gef. » 22.39, » 15.62, » 19.06.

Bemerkt sei noch, daß die konzentrierten Lösungen der Alkalisalze der Tartrato-ferrisäure beim Eintrocknen auf Glasplatten schöne, große, braungelb gefärbte Lamellen liefern.

Über weitere Eisenverbindungen der Glykol- und Weinsäure, sowie über Derivate der Milchsäure, Äpfelsäure und Citronensäure soll in einer weiteren Abhandlung berichtet werden¹⁾.

Laboratorium der Adm. der Minen, Buchsweiler, Unt.-Els.

254. L. Vanino und A. Schinner: Zur Bildung von Thioform.

[Mittteilung aus dem Chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1914.)

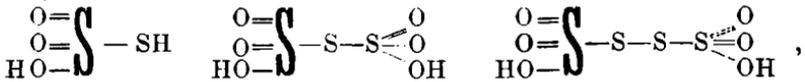
Thioform²⁾ entsteht bekanntlich aus Natriumthiosulfat und Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Formaldehyd. Da die Polythionsäuren nahe verwandt sind mit der Thioschwefelsäure, so schien es nicht uninteressant, Salzsäure auch auf polythionsaure Salze bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken zu lassen. Dabei ergab sich, daß aus der

¹⁾ Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Weinland-Tübingen, in dessen Arbeitsgebiet sie gehört, veröffentlicht worden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle genanntem Forscher meinen Dank auszusprechen.

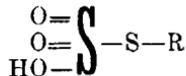
²⁾ L. Vanino, B. **35**, 3251 [1902]; L. Vanino, J. pr. [2] **77**, 367 [1908].

Dithionsäure mit genannten Reagenzien kein Thioform entsteht, was im übrigen vorauszusehen war, da diese keinen zweiwertigen Schwefel enthält; hingegen ließ sich bei allen anderen Polythionsäuren die Bildung von Thioform konstatieren.

Vom Reaktionsverlauf kann man sich folgende Vorstellung machen. Vergleicht man die Strukturbilder der Thioschwefelsäure und die der Polythionsäuren:

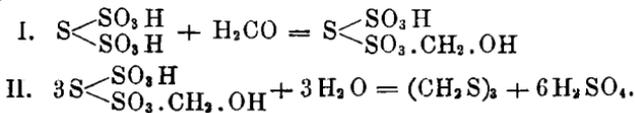


so sieht man, daß sich alle diese Formeln auf das gemeinsame Schema



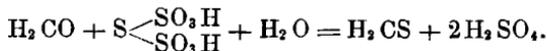
vereinigen lassen, in welchem R sowohl H als auch $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$, $-\text{S}_3\text{O}_3\text{H}$ usw. bedeuten kann. Dementsprechend erscheint es sehr wahrscheinlich, für die Bildung des Thioforms aus Thioschwefelsäure und aus den Polythionsäuren, welche zweiwertigen Schwefel enthalten, einen analogen Reaktionsverlauf anzunehmen. Da nach dem, was über die Bildung des Thioformaldehyds aus Thioschwefelsäure gesagt wurde, hervorgeht, daß offenbar der schließlichen Bildung des Thioformaldehyds als primäre Reaktion eine Addition im Sinne der allgemeinen Bisulfit-Addition vorausgeht, so scheint es sehr wohl sinngemäß, eine solche Anlagerung auch bei der Wechselwirkung zwischen den Polythionsäuren und Formaldehyd anzunehmen.

Man kommt hierbei zu folgender Formulierung der Reaktionsvorgänge:



Für die Formulierung der höheren Polythionsäuren würde die Formulierung der ersten Phase der Reaktionsgleichung I entsprechen, während bei der zweiten Reaktion naturgemäß noch Schwefel als Nebenprodukt entstehen muß.

Immerhin erscheint es uns als zweckdienlich, noch auf eine andere Möglichkeit des Reaktionsverlaufs bei den Polythionsäuren hinzuweisen, die eine noch viel einfachere Formulierung der Umsetzung gestatten. Nimmt man nämlich an, daß z. B. in der Trithionsäure der zweiwertige Schwefel eine ähnliche Reaktionsfähigkeit besitzt, wie ein Schwefelwasserstoff, so läßt sich der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergeben:



Für diese Auffassung spricht, wie nicht zu verkennen ist, die glatte und quantitative Bildung der aus obiger Reaktion hervorgehenden Endprodukte Thioform und Schwefelsäure. Dagegen ist nicht zu verkennen, daß bei der Erklärung der Bildung von Thioform aus Tetra- und Pentathionsäure nach obigem Schema eine Schwierigkeit insofern auftritt, als der in genannten Säuren gleichartig gebundene zweiwertige Schwefel nur partiell in den Aldehyd eintritt, zum Teil dagegen als elementarer Schwefel zur Abscheidung kommt.

Experimentelles.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von dithionsaurem Natrium mit überschüssigem Formaldehyd und gibt dazu konzentrierte Salzsäure, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung der Lösung ein.

Anders verhält sich trithionsaures Natrium, welches sich nach R. Willstätter¹⁾ aus Natriumthiosulfat und Perhydrol leicht bereiten läßt. Etwa 13 g auf diese Weise bereitetes Natriumtrithionat wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. (Salzsäure, selbst konzentrierte, zersetzt die frei gemachte Trithionsäure nicht.) Nach etwa fünf Minuten tritt Geruch und Abscheidung von Thioformaldehyd ein. Das abfiltrierte und bei 60° getrocknete Thioform wog 4.5 g (statt 4.6 g). Im Filtrate wurde die Schwefelsäure bestimmt. Erhaltenes Bariumsulfat: annähernd 24 g statt 25.48 g.

Wie trithionsaures Natrium verhielt sich unter den gleichen Umständen auch Natriumtetrathionat. Es wurde in bekannter Weise²⁾ aus Jod und Thiosulfat bereitet. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen sei hier die Darstellungsweise näher beschrieben:

Etwa 50 g fein gepulvertes, reines Natriumthiosulfat werden in einer Flasche von 500 ccm Inhalt mit 25 g Jod, das im Mörser fein gepulvert wurde, und mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die breiige Mischung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe der Schüttelmaschine in fortgesetzter Bewegung erhalten, bis nach etwa zwei Tagen vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Dann setzt man etwas gepulvertes Jod hinzu, bis die Färbung bleibt und dann 100 ccm absoluten Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther auf der Nutsche gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Dann wird nach nochmaligem Waschen mit Äther auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Nach Verlauf von etwa einer Viertelstunde wird das Salz in etwa 50—60 ccm Wasser in der Kälte unter Umrühren in einem geräumigen Becherglase gelöst. Dieser Lösung fügt man etwas in Alkohol gelöstes Jod hinzu,

¹⁾ B. 36, 1831 [1903].

²⁾ Rose-Finkencr, Handb. der analyt. Chem. 6. Aufl., II, 629.

bis die Färbung bleibt und fällt dann durch Zusatz von etwa 350 ccm absolutem Alkohol und ebensoviel Äther. Nach kurzem Stehen wird das Salz auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther, zuletzt nur mit Äther gewaschen. Hat nach kurzer Zeit das weiße Salz den Geruch nach Äther verloren, so wird es in einer gut schließenden Flasche aufbewahrt und womöglich bald verarbeitet.

15 g auf diese Weise bereitetes Natriumtetrathionat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von ebensoviel 36-prozentigem Formaldehyd zur klaren Lösung 150 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben (konzentrierte Salzsäure zersetzt die Tetrathionsäure nicht, sondern macht sie haltbarer¹⁾). Nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, nach etwa einer Stunde bildet sich ein weißer Niederschlag unter Verbreitung von Thioform-Geruch. Nach 24-stündigem Stehen setzt sich Schwefel als zähe, gelbe Masse ab. Die Menge des abgeschiedenen Schwefels betrug etwa 1 g. Die in dem trüben Filtrat bestimmte Schwefelsäure gab 25.12 g Bariumsulfat (berechnet 25.48 g).

255. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen²⁾. VI. Über einige Umsetzungen der 3,5-Dichlor-4-diazo-phenylarsinsäure.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Von den halogenierten Phenylarsinsäuren sind bisher nur einige Monohalogen-phenylarsinsäuren bekannt geworden³⁾, und zwar solche, die das Halogenatom in *para*-Stellung zum Arsenrest aufweisen⁴⁾. Es war daher in verschiedener Hinsicht nicht ohne Interesse, einige Repräsentanten höher halogener Phenylarsinsäuren darzustellen, um sie mit den Monohalogen-Verbindungen zu vergleichen. Als geeignetes Ausgangsmaterial hierzu hat sich die 3,5-Dichlor-arsanilsäure⁵⁾ erwiesen, deren Diazoverbindung nach der schönen Methode von Witt⁶⁾ leicht zugänglich ist. Diese Diazoverbindung ist außerordentlich

¹⁾ Ph. Ch. 19, 287 [1896].

²⁾ V. Mitteilung s. B. 47, 96 [1914].]

³⁾ B. 41, 1856 [1908]; D. R.-P. 205449; D. R.-P. 250264; C. 1908, II, 1091; C. 1909, II, 1856.

⁴⁾ Von Michaelis wird eine Dichlor-xylylarsinsäure unbekannter Konstitution kurz erwähnt. A. 320, 334.

⁵⁾ Berthelm, B. 43, 534 [1910].

⁶⁾ B. 42, 2953 [1909].