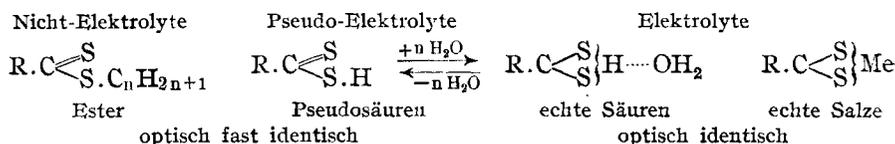


131. A. Hantzsch und W. Bucarius:
Über die Konstitution der Dithiocarbonsäuren und ihrer Salze.

(Eingegangen am 6. März 1926.)

Nach der chemischen Theorie der Säuren¹⁾ ist die Konstitution der Dithiocarbonsäuren²⁾ sowie ihre optische und chemische Beziehung zu ihren Estern einerseits und ihren Alkalisalzen andererseits folgendermaßen schematisch darzustellen:



Die Ester absorbieren allerdings stets ein wenig stärker als die zugehörigen Pseudosäuren, da das H-Atom noch durchlässiger ist als die kohlenstoffhaltigen Alkyle; praktisch können aber diese Unterschiede vorläufig vernachlässigt werden. Dagegen sind starke Säuren schon in mäßig verdünnter wässriger Lösung mit den Lösungen ihrer Alkali- und Ammoniumsalze optisch völlig identisch, weil sie alsdann vollkommen in die Hydroxoniumsalze übergegangen sind und in allen diesen Lösungen nur die Säure-Ionen absorbieren. Daß diese von der Theorie geforderte und praktisch fast vollständige optische Identität zwischen den Alkylestern und den freien Pseudosäuren als „Wasserstoff-Estern“ in indifferenten Medien in der Reihe der Xanthogensäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, nicht besteht, ist von mir schon vor Jahren³⁾ festgestellt und neuerdings von v. Halban für so erheblich und grundlegend erachtet worden, daß er, wegen dieser und ähnlicher optischer Anomalie nbei der Salpetersäure und den Carbonsäuren, meine bei Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ohne Einschränkung stimmende Theorie⁴⁾ vollständig abgelehnt hat. Allein wie diese optische Anomalie bei der Salpetersäure kürzlich bereits dadurch erklärt worden ist, daß die homogene Säure außer der mit den Estern fast identischen Pseudosäure noch ein anders absorbierendes „Nitroniumnitrat“ $[\text{NO}_3] [\text{H}_2\text{O}_3\text{N}]$ oder $[\text{NO}_3]_2[\text{H}_3\text{O}_3\text{N}]$ als salzartigen Elektrolyten enthält⁵⁾, so ist auch die optische Anomalie der Xanthogensäuren, wie bereits vorläufig angedeutet⁶⁾, und hier ausführlich nachgewiesen werden wird, durch eine chemische Modifikation ihrer Strukturformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{C}(:\text{S})\text{SH}$ zu erklären, die mit deren spontanem intramolekularem Zerfall in CS_2 und $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ zusammenhängt. Auch die übrigen Dithiocarbonsäuren sind im Sinne der oben skizzierten Theorie der Pseudosäuren und Pseudosalze erneut chemisch und physikochemisch untersucht worden. Zuerst sind, zur Feststellung des Zustandes der Dithiocarbonsäuren in wässrigen Lösungen, ihre Dissoziationskonstanten ermittelt worden. Zweitens sind ihre optischen Eigenschaften mit denen ihrer Salze und Ester verglichen und die Alkyl- und Aryl-

¹⁾ A. Hantzsch, Z. El. Ch. **29**, 221 [1923], **30**, 194 [1924].

²⁾ Wir behalten diese ältere Bezeichnung gegenüber des von J. Houben eingeführten Namens „Carbithiosäuren“ deshalb bei, weil durch erstere die Analogie mit den Carbonsäuren am deutlichsten ausgedrückt wird.

³⁾ B. **46**, 3570 [1913].

⁴⁾ B. **58**, 612 [1925].

⁵⁾ B. **58**, 941 [1925].

⁶⁾ Z. El. Ch. **30**, 194 [1924].

dithiocarbonsäuren als optisch normal, d. i. identisch mit ihren Estern gemäß dem obigen Schema erwiesen und hierdurch die chemische Ursache der optischen Anomalie der Xanthogensäuren erkannt worden. Drittens ist der von v. Halban rein physikochemisch untersuchte Zerfall der Xanthogensäuren und die „katalytische“ Wirkung der Lösungsmittel chemisch zu erklären. Endlich ist viertens nachgewiesen worden, daß sämtliche Schwermetallsalze dieser Säuren ester-ähnliche Pseudosalze sind, die aber zum Teil in wäßriger Lösung durch Hydratation in echte Salze übergehen.

Die Dithiocarbonsäuren zerfallen hinsichtlich ihrer chemischen und optischen Eigenschaften in zwei Untergruppen mit folgender Charakteristik: 1. Die stabilen Alkyl- und Aryl-dithiocarbonsäuren, die gleich den entsprechenden Carbonsäuren nicht intramolar zerfallen und die mit ihren Estern optisch fast identisch sind. 2. Die instabilen Dithiocarbonsäuren, die zwar erheblich beständiger sind als die meist nicht einmal vorübergehend nachweisbaren entsprechenden Carbonsäuren, aber doch mehr oder minder leicht intramolar zerfallen. Ihre Instabilität steigt von den relativ beständigsten Säuren mit Bindung der Gruppe $-\text{CS}_2\text{H}$ an Stickstoff, der Azido-dithiokohlensäure, $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$, und den Dithiocarbaminsäuren, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{CS}_2\text{H}$, bis zu den instabilsten Säuren, in denen die Gruppe $-\text{CS}_2\text{H}$ an Sauerstoff gebunden ist, den Xanthogensäuren, $\text{RO}\cdot\text{CS}_2\text{H}$, denen sich die Dithio- und Trithiokohlensäure anschließen. Diese Säuren sind ihren Estern optisch nur ähnlich, aber, soweit untersucht, mit ihnen nicht identisch, und, wie gezeigt werden wird, auch chemisch und deshalb konstitutiv etwas verschieden.

Präparatives.

Da sich die stabilen Alkyl- und Aryl-dithiosäuren besonders leicht oxydieren, wurden aus den synthetisch nach bekannten Vorschriften⁷⁾ mittels der Grignard-Reaktion erhaltenen rohen Säuren zuerst die Ammoniumsalze aus deren ätherischen Lösungen durch trocknes Ammoniak ausgefällt, wobei die Disulfide und andere Verunreinigungen gelöst blieben. Ammoniumdithioacetat wird in reinster Form durch Überleiten (nicht Einleiten) von getrocknetem Ammoniak über die absolut-ätherische Lösung der Säure unter Umschwenken des Kolbens als blaßgelbes Pulver erhalten. Langdauerndes Über- oder Einleiten von Ammoniak ergibt unreine Präparate. Die abgesaugten Salze werden mit Äther gewaschen und lösen sich sehr leicht und völlig klar in Wasser auf, was bei den unreinen Produkten nicht der Fall ist. Aus diesen optisch reinen Salzen wurden die nunmehr auch optisch reinen Säuren durch Versetzen der Salze mit der äquivalenten Menge Salzsäure und Ausschütteln mit Äther bzw. Ligroin erhalten und sofort photographiert. Die Messungen wurden mehrfach zur Kontrolle wiederholt, wobei stets von frisch bereiteten Salzen ausgegangen wurde.

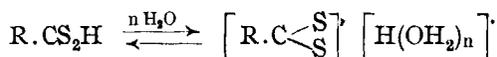
Ebenso wurden die zugehörigen Ester, da sie sich bei der Destillation leicht zersetzen, optisch rein am bequemsten und sichersten durch Behandeln derselben frisch bereiteten Ammoniumsalze mit überschüssigem Äthylbromid in alkoholisch-wäßriger Lösung als Öle abgeschieden, von der überstehenden Lösung abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das überschüssige Äthylbromid wurde im Vakuum entfernt; die Ester wurden sofort photographiert. Ihre Empfindlichkeit ist nach unseren Beobachtungen nicht so groß,

⁷⁾ J. Houben, B. **35**, 3696 [1902], **39**, 3222 [1906], **40**, 1303 [1907].

wie es nach Angaben Houbens zu erwarten wäre. Vielmehr gelten Staudingers⁸⁾ Erfahrungen mit dem Dithiobenzoessäure-methylester auch für den Dithioessigester. Im verschlossenen Wägegläschen aufbewahrter Ester war nach wochenlangem Stehen optisch mit dem frisch bereiteten und sofort fotografierten Präparat identisch. Dasselbe gilt für den von uns untersuchten Dithiobenzoessäure-äthylester.

Von den instabilen Säuren wurde die relativ beständige Dithiocarbaminsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{CS}_2\text{H}$, aus der gesättigten Lösung ihres reinen Ammoniumsalzes durch konz. Salzsäure in der Kälte krystallinisch abgeschieden, abgesaugt, mehrfach mit Eiswasser nachgewaschen, abgepreßt und im Exsiccator gewichtskonstant gemacht. Die noch stabilere Azidodithiocarbonsäure, $\text{N}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$, wurde von uns, wie inzwischen auch von G. B. L. Smith veröffentlicht wurde⁹⁾, nach dem oben beschriebenen Verfahren krystallisiert und aus Aceton vom Schmp. $51-52^\circ$ erhalten. Die Xanthogensäuren wurden aus den wäßrigen Lösungen der K-Salze durch die äquivalente Menge HCl in Freiheit gesetzt und in $n/1000$ und $n/10000$ wäßrigen Lösungen bei 0° unmittelbar nach Bereitung der Lösungen photographiert.

I. Die Dissoziationskonstanten der Dithiocarbonsäuren haben vor allem deshalb Interesse, weil sie auch jetzt noch insofern einen Maßstab für deren „Stärke“ bilden, als durch sie gemäß der chemischen Säure-Theorie ihre Tendenz zur Bildung von ionisierten Hydroxoniumsalzen zahlenmäßig verglichen wird.



Ausgegangen wurde stets von den luftbeständigen Ammonium- bzw. Kaliumsalzen. Durch deren Leitfähigkeit wurde die Beweglichkeit der Säure-Ionen in bekannter Weise ermittelt, wobei die des H-Ions, d. i. des Hydroxonium-Ions, in Wasser bei 0° zu 226.8 angenommen wurde. Sodann wurden statt der luftempfindlichen bzw. zersetzlichen freien Säuren stets molare Mengen der Ammoniumsalze in Leitfähigkeitswasser gelöst, mit gleichmolarer Salzsäure versetzt, die Lösung sofort gemessen und die Leitfähigkeitswerte der Säuren durch Subtraktion der Salmiakwerte ermittelt.

Die Dissoziationskonstanten aller Dithiocarbonsäuren fallen mit zunehmender Verdünnung merklich, weil Ostwalds Verdünnungsgesetz schon für mittelstarke Elektrolyte bekanntlich nicht mehr streng gültig ist. Um die Dissoziationskonstanten der Dithiocarbonsäuren einheitlich beurteilen zu können, wurden deshalb mit Ausnahme der besonders schwachen Dithiocarbaminsäure nur die k -Werte für $v = 100$ errechnet.

Dithioessigsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CS}_2\text{H}$. $\text{CH}_3\cdot\text{CS}_2' = 38.5$ bei 25° .

v	100	200	500	1000	∞	
λ	157	188	243	283	(384.5)	$k_{(v=100)} = 2.8 \times 10^{-8}$

Da der k -Wert für die Monothioessigsäure (Thiacetsäure) bereits bekannt ist, ergibt der Vergleich in der Reihe der Essigsäure und ihrer Thioderivate, daß deren Dissoziationskonstanten k bei Substitution eines Sauerstoffatoms durch Schwefel um rund je eine Zehnerpotenz steigen.

$k:\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} = 1.8 \times 10^{-5}$; $\text{CH}_3\cdot\text{COSH} = 4.7 \times 10^{-4}$; $\text{CH}_3\cdot\text{CS}_2\text{H} = 2.8 \times 10^{-3}$.

⁸⁾ Helv. 3, 824 [1920].

⁹⁾ Am. Soc. 45, 2604 [1923].

Die Äthylxanthogensäure, $C_2H_5O.CS_2H$, analog zu untersuchen, bereitete wegen ihrer großen Zersetzlichkeit einige Schwierigkeiten; denn in konzentrierter Lösung zersetzt sie sich selbst bei 0° , wie die folgende Tabelle zeigt, noch so rasch, daß die λ -Werte der Leitfähigkeit für die Zeit $t' = 0$ nur durch Extrapolation ermittelt werden konnten.

Zerfall der Äthylxanthogensäure bei 0° in Wasser ($1/_{100-n}$).

t'	0	$3/4$	3	5	10	20	30	50
λ (C)	190	171	130	110	78	48	36	18
$k = 1/t (\ln_{60} - \ln_0) \dots$	0.165	0.140	0.126	0.109	0.089	0.069	0.055	0.047

Aus den ermittelten λ -Werten und der zugehörigen Zeit t' konnten sodann die Zerfallskonstanten einzeln berechnet und die „wahre“ Konstante der Äthylxanthogensäure in Wasser für $t = 0$ zu $k = 0.165$ extrapoliert werden — ein Wert, der mit dem von v. Halban durch Titration ermittelten identisch ist. Aus den obigen extrapolierten λ -Werten konnte die Dissoziationskonstante berechnet werden:

Äthylxanthogensäure bei 0° , $C_2H_5O.CS_2 \sim 16.6$.

v	100	200	400	1000	∞	$k_{(v=100)} = 2.8 \times 10^{-2}$
λ	190	202	211	220	(243.4)	

Dieser k -Wert stimmt mit dem von v. Halban auf Grund rein kinetischer Daten zu 3.0×10^{-2} mit einer Genauigkeit von ca. 10% berechneten Werte befriedigend überein.

Die Äthylxanthogensäure ist hiernach also viel stärker (dissoziiert) als Monochlor-essigsäure ($k = 1.5 \times 10^{-3}$) und rund halb so stark als Dichlor-essigsäure ($k = 5 \times 10^{-3}$).

Die Dithiocarbaminsäure, $NH_2.CS_2H$, ist die schwächste der Dithiosäuren, aber noch so stark, daß auch die k -Werte der „Dissoziationskonstanten“ mit steigender Verdünnung merklich fallen.

Dithiocarbaminsäure, $H_2N.CS_2H$, bei 0° , $H_2N.CS_2 \sim 16.6$.

v	64	128	256	512	1024	∞
λ	68.5	83.7	106.8	132.7	157.0	(243.4)
$k \times 10^{-3}$.	1.55	1.41	1.34	1.28	1.14	

Die Azido-dithiokohlensäure, $N_3.CS_2H$, ist die stabilste dieser zersetzlichen Dithiosäuren; vielleicht deshalb, weil sie nicht „normal“ in N_3H und CS_2 zerfällt, sondern nach der Gleichung:



Deshalb ließ sie sich selbst bei 25° in wäßriger Lösung bequem messen:

v	50	100	200	500	1000	∞
λ	248	272	295	321	338	(383.5)
						$k \sim 2.4 \times 10^{-2}$.

Hiernach ist sie aber nicht merklich stärker als die Xanthogensäure. Die „saure“ Azidogruppe macht also merkwürdigerweise den Komplex CS_2H nicht negativer als das neutrale Äthoxyl, C_2H_5O .

Von der Trithiokohlensäure konnte wegen ihrer besonders großen Zersetzlichkeit die Konstante nur annähernd bestimmt werden, wobei nur die erste Stufe ihrer Dissoziation in Rechnung gesetzt wurde.

Die Lösungen von 1 Mol. $CS_3K_2 + 2$ Mol. HCl ergaben nach Abzug der Werte des Chlorkaliums:

v	100	200	400	∞	
λ	~ 68.0	77.6	86.0	(~ 243)	$k \sim 1 \times 10^{-2}$.

Obgleich die λ -Werte zweifellos zu niedrig gefunden wurden, zeigen sie doch, daß die Trithiokohlensäure stärker ist als Kohlensäure, deren wahre Konstante von L. Pusch¹⁰⁾ zu $k \sim 7.4 \times 10^{-4}$ ermittelt wurde. Die noch hierher gehörige, von v. Halban¹¹⁾ untersuchte Perthiokohlensäure, CS_4H_2 , zerfällt in wäßriger Lösung so rasch, daß eine auch nur annähernde Bestimmung der Leitfähigkeit erfolglos war.

Die Zerfallskonstante der Trithiokohlensäure in Wasser konnte auch nur approximativ zu $k^0 \sim 0.27$ ermittelt werden, dürfte aber ebenso wie die Dissoziationskonstante zweifellos zu niedrig sein. Ihr saurer Ester, die

Äthyltrithiokohlensäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, die als Thioxanthogensäure analog der Xanthogensäure in wäßriger Lösung in $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ und CS_2 , aber viel langsamer, zerfällt, ist so stark wie diese:

ν	100	200	400	1000	∞	
λ	190	205	213	222	(243,4)	$k_{(\nu=100)} 2.8 \times 10^{-2}$.

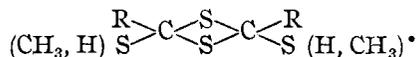
In der Thioxanthogensäure wirkt also der Rest $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ nicht stärker negativ, als der Rest $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ in der Xanthogensäure.

Überhaupt wird die Stärke aller Dithiocarbonsäuren, d. i. ihre Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumsalzen, von der Natur der Substituenten nur sehr wenig beeinflußt. Ihre Konstanten liegen zwischen denen der Monochlor- und der Dichlor-essigsäure, während die der Alkyl-carbonsäuren durch Halogenisierung von der Essigsäure bis zur Dichlor-essigsäure etwa um das 2500-fache steigen. Doch ist dies deshalb selbstverständlich, weil der konstant bleibende Teil ihrer Moleküle $\text{R} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, das Thiocarboxyl, $-\text{CS}_2\text{H}$, an sich schon sehr viel negativer ist als das Carboxyl.

II. Optische Untersuchungen.

Die optisch normalen und optisch anomalen Thiocarbonsäuren unterscheiden sich schon äußerlich durch die Verschiedenheit ihrer Farbe.

a) Die stabilen, optisch normalen Dithiocarbonsäuren der aliphatischen und aromatischen Reihe sind im Gegensatz zu den instabilen Säuren dunkelorange bzw. tiefrot. Außerdem zeigen die stabilen Säuren auffallende Farbveränderungen. Sie erstarren bei tiefen Temperaturen zu nur schwach rötlichen oder gelben Massen. Diese optische Veränderung wird aber nicht durch die Temperatur-Erniedrigung verursacht, da nach Bloch und Höhn¹²⁾ diejenigen Dithiosäuren und Ester, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, wie die *o*-Oxy-dithiobenzoessäure, die Dithioanissäure und deren Ester, gleichfalls bei Steigerung der Temperatur zu dunkelroten Ölen schmelzen und auch von indifferenten Medien mit roter Farbe gelöst werden. Diese Farbänderung ist also nur vom Aggregatzustand abhängig; und da die Dithiosäuren und ihre Ester in Lösung monomolar sind, so wird deren Farbaufhellung beim Erstarren auf einer Assoziation oder Polymerisation beruhen. Dieser Vorgang wird, da er auch bei den Estern auftritt, nur durch das Thiocarboxyl bewirkt und führt daher zu folgender dimeren Formel der festen Säuren und Ester:



¹⁰⁾ Z. El. Ch. **22**, 293 [1916].

¹¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 445 [1923].

¹²⁾ J. pr. [2] **82**, 473, 486 [1910].

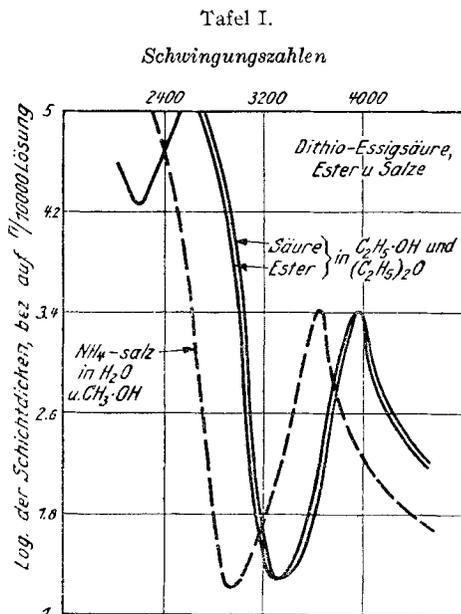
Analog wird auch das flüssige, rote Thiocarbonylchlorid, CSCl_2 , beim Übergang in die hellgelben Krystalle dimolar werden. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich wie beim Übergang der flüssigen, farbigen Nitroso-Kohlenwasserstoffe in die festen, farblosen Dimeren.

Endlich ist für die optische Analyse im Ultraviolett zu bemerken, daß die Alkyl- und Aryldithiocarbonsäuren und deren Ester zwar im sichtbaren Spektralgebiet intensiver farbig sind als ihre nur gelben bis gelbroten Salze, daß erstere aber im Ultraviolett umgekehrt schwächer absorbieren als ihre Salze. Das bereits vorweggenommene wichtige Ergebnis der optischen Untersuchungen im Ultraviolett, daß die stabilen Dithiocarbonsäuren in indifferenten Medien mit ihren Estern identisch, und deshalb nächst Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff die normalsten Pseudosäuren, also monomolare „Wasserstoff-Ester“ sind, wird im Folgenden veranschaulicht.

Tafel I zeigt dies für die Dithioessigsäure. Die Absorptionskurven der nicht ionisierten Säure in Äther und Äthylalkohol sind mit denen des Äthylesters nahezu identisch; nur absorbiert der Ester gerade noch merklich stärker als die Pseudosäure.

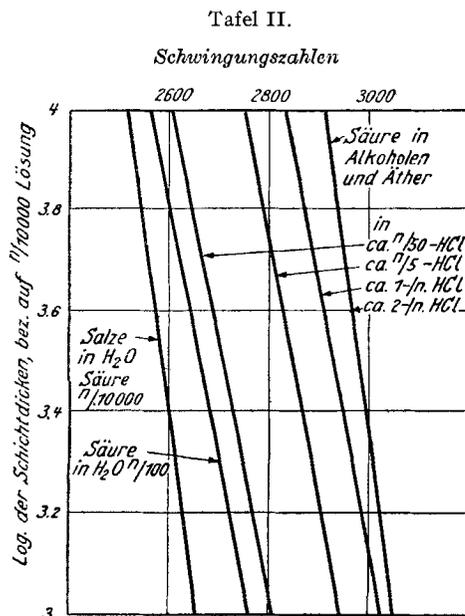
Charakteristisch für die geringe Tendenz der Pseudosäure, in die echte Säure überzugehen, ist die Tatsache, daß sie nicht nur in Äthylalkohol, sondern sogar schon in Methylalkohol, der bekanntlich viele starke Elektrolyte unter Ionenbildung löst, als unveränderte Pseudosäure enthalten ist, da sie auch in dieser Lösung optisch identisch mit ihrem Ester ist. Nur durch Wasser wird sie, aber erst in großer Verdünnung (ca. $n/10000$ -Lösung) vollständig in die echte Säure, d. i. deren Hydroxoniumsalz verwandelt, da sie alsdann genau so absorbiert wie ihr Ammoniumsalz. In konzentrierteren Lösungen lassen sich demgemäß Lösungsgleichgewichte zwischen echter Säure und Pseudosäure optisch nachweisen wie Tafel II zeigt; denn die so erhaltenen Kurven liegen zwischen der der Salze und der des Esters, bzw. der der Pseudosäure in Äther und Alkohol, und lassen sich auch aus der Salz-Kurve und der Ester-Kurve zusammensetzen.

Starke Säuren wie Salzsäure verschieben zufolge ihrer wasser-entziehenden Wirkungen das Gleichgewicht rückwärts. Die Thiosäure in wäßriger Lösung wird mit Zunahme der Konzentration der Salzsäure immer ester-ähnlicher und absorbiert in ca. 2-n. Salzsäure fast wie der Ester und genau wie die Säure in Äther, ist alsdann also nur als Pseudosäure gelöst. So ist nicht nur die $n/100$ -Säurelösung, sondern auch die $n/1000$ - und $n/10000$ -Lösung in 2-n. Salz-



Dithioessigsäure, Ester und Salze.

säure mit ihrer Äther-Lösung bzw. mit dem Ester identisch, während die n_{10000} -Säure in Wasser mit ihrem Ammoniumsalz identisch ist. Die Mischkurven auf Tafel II wurden durch photographische Aufnahme von n_{100} -Ammoniumsalz-Lösungen in wäßriger Salzsäure von wechselnder Konzentration erhalten.



Dithiobenzoesäure und ihre Derivate verhalten sich ebenso. Die rote Säure ist mit ihrem neuerdings dargestellten ebenfalls roten Äthylester, wie Tafel III zeigt, optisch identisch, also als Pseudosäure $C_6H_5 \cdot C(:S) \cdot SH$ und von ihren Alkalisalzen völlig verschieden. Aber auch sie ist in ihrer, allerdings wegen sehr geringer Wasserlöslichkeit nur in n_{10000} herstellbaren Lösung praktisch vollständig als echte Säure, bzw. deren Hydroxoniumsalz gelöst. Besonders deutlich läßt sich der Übergang der Pseudosäure in das Hydroxoniumsalz an ihren alkoholischen Lösungen durch Wasserzusatz beobachten. Die in nicht ionisierenden Medien und in homogenem Zustand blutrote Säure löst sich nicht nur in Alkalien mit orangegelber Farbe, die bei großer Verdünnung gelb wird,

sondern wird in ihrer verdünnten, roten alkohol. Lösung durch reichlichen Wasserzusatz auch gelb, also durch Übergang in ihr Hydroxoniumsalz. Durch Ansäuern mit starken Säuren werden diese gelben Lösungen wieder rot und gestatten dann, mit Äther oder anderen indifferenten Mitteln die rote Pseudosäure zu extrahieren.

p-Methoxy-dithiobenzoesäure und α -Dithionaphthoesäure verhalten sich optisch ganz ähnlich.

Wie sich aus all diesen Tatsachen ergibt, ist die Behauptung v. Halban¹³⁾, die er auf Grund seiner sogleich zu behandelnden optischen Untersuchungen an den anomalen Thiocarbonsäuren ausgesprochen hat, nicht haltbar, wonach man „keinesfalls die Absorptionskurven der Säure aus der des Salzes und des Esters zusammensetzen, also auch nicht als Gleichgewichte zweier Formen auffassen kann, von denen die eine dem Ester, die andere dem Salze entspricht“. Denn bei den stabilen Dithiocarbonsäuren ist das, was hiernach nicht möglich sein soll, tatsächlich erwiesen.

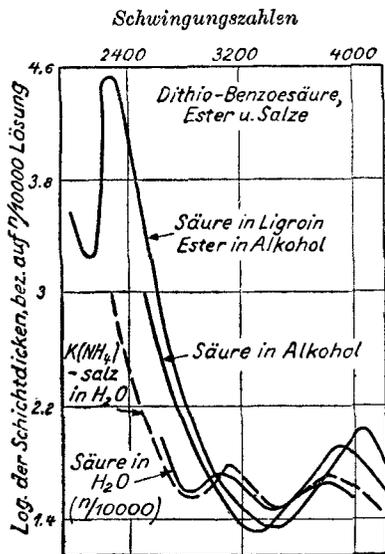
b) Die optisch anomalen, instabilen Dithiocarbonsäuren.

Die von v. Halban als Hauptargument seiner Kritik der chemischen Säure-Theorie angeführte optische Anomalie, daß die Xanthogensäure, $C_2H_5O \cdot CS_2H$, die Äthyltrithiokohlensäure, $C_2H_5S \cdot CS_2H$, und ihre Verwandten

¹³⁾ Z. El. Ch. 29, 445 [1923].

sowie die Trithiokohlensäure, CS_3H_2 , deutlich anders absorbieren als ihre neutralen Ester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, ist in der Reihe der gewöhnlichen Äthylxanthogensäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, schon früher von dem einen von uns¹⁴⁾ nachgewiesen worden, indem ihr Ester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, merklich, obgleich nicht prinzipiell verschieden absorbiert, als die Säure in indifferenten Medien.

Tafel III.



Dithiobenzoensäure, Ester und Salze.

wird dieses auch mit dem gleichfalls ungesättigten, weil ätherartig gebundenen negativen Sauerstoffatom in Affinitätsbeziehungen treten — entsprechend der Formel (4), die zugleich die Tendenz zum intramolekularen Zerfall der Säure ausdrückt:



Die Richtigkeit dieser Auffassung wird sowohl physikochemisch als auch rein chemisch bestätigt. Erstens stimmt mit dieser Formulierung überein, daß diese optischen Anomalien der Xanthogensäuren und besonders deutlich in der Reihe der Trithiokohlensäure symbar ihrer Zerfallstendenz sind, daß also diese Säuren sich optisch um so stärker von ihren Estern unterscheiden, je instabiler sie sind, d. h. je intensiver die intramolekulare Betätigung ihrer sauren Wasserstoffatome ist. Denn der durch Ersatz einer Alkylgruppe des Diäthylesters $\text{SC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ durch ein Wasserstoffatom hervorgehende saure Ester, die sog. Äthyltrithiokohlensäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CS}_2\text{H}$, weicht nach v. Halban¹⁵⁾ optisch vom Diäthylester weniger ab, und zersetzt sich auch weniger rasch in wäßriger Lösung ($k \sim 0.033$) als die Trithiokohlensäure, die fast 10-mal so schnell zerfällt ($k \sim 0.27$), weil in letzterer zwei solcher Nebervalenzbeziehungen

Diese optische Anomalie ist chemisch einfach zu erklären. Vergleicht man nämlich die optisch anomalen Xanthogensäuren (1), die mit ihren Estern (2) optisch nicht identisch sind, mit den optisch normalen, mit ihren Estern optisch identischen Alkyl-dithiocarbonsäuren (3),

1. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$
2. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SC}_n\text{H}_{2n+1} \end{array}$
3. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$

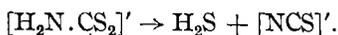
so unterscheiden sich erstere (1) von letzteren (3) nur durch ein zwischen das Thiocarboxyl und das Alkyl eingeschobenes Sauerstoffatom, das also an der optischen Anomalie beteiligt sein muß, wie es andererseits auch den intramolekularen Zerfall in CS_2 und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ verursacht. Und da an letzterem sich auch das bewegliche „saure“ H-Atom beteiligt, so

14) B. 46, 3570 [1913].

15) Z. El. Ch. 29, 445 [1923].

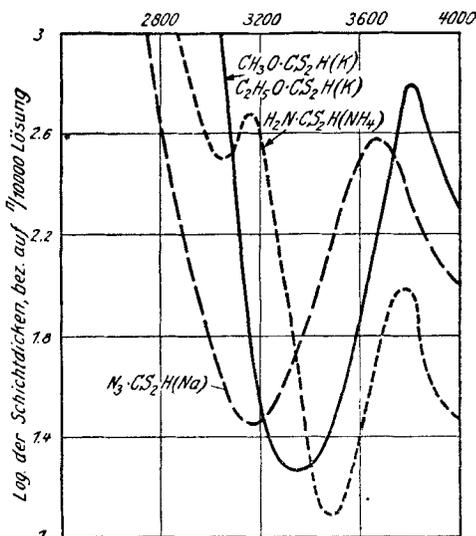
möglich sind. Zweitens wird durch diese Nebervalenzbeziehung auch ein ohnedem nicht erklärlicher chemischer Unterschied zwischen den Alkyl- und Aryl-dithiocarbonsäuren und den Xanthogensäuren erklärt: daß sich erstere sehr viel schneller zu Disulfiden an der Luft oxydieren als letztere, eben weil die oxydierbaren Wasserstoffatome nur in den Xanthogensäuren bereits intramolar an Sauerstoff gebunden und damit widerstandsfähiger gegen den Luftsauerstoff sind als die Wasserstoffatome der stabilen Dithiosäuren.

Die anscheinenden optischen Anomalien der Xanthogensäure sind hiermit so befriedigend durch deren chemische Sonderstellung erklärt worden, daß sie keine Beweise gegen die chemische Säure-Theorie, sondern umgekehrt solche Ausnahmen sind, die die Regel bestätigen, da sie nur zu einer Erweiterung dieser Gesetzmäßigkeiten geführt haben. Daß alle diese Säuren gleich der Salpetersäure in wäßriger Lösung optisch identisch mit ihren Salzen werden, bestätigt, daß auch die instabilen Xanthogensäuren in wäßriger Lösung durch ihren Übergang in Hydroxoniumsalze $[R \cdot CS_2] [H(OH_2)_n]$ stabilisiert werden. Und da Salze stabiler sind als Säuren, so zerfallen die Xanthogensäuren durch Wasser mit zunehmender Verdünnung immer weniger leicht in Schwefelkohlenstoff und Alkohole, lassen sich also auch entgegen der Angabe v. Halban in n_{10000} -Lösung sogar photographieren und sind mit ihren Salzlösungen optisch identisch. Übrigens sind auch die Xanthogensäuren und die Azido-thiokohlensäure nicht nur in n_{10000} , sondern schon in wäßrigen n_{1000} -Lösungen optisch mit ihren Salzlösungen identisch, also vollständig in Oxoniumsalze der echten Säuren übergegangen (Tafel IV). Die Behauptung v. Halban, daß „die Absorptionskurven der Säuren in keinem Falle derjenigen des Salzes ähnlich“ seien, ist also sogar an der instabilen Äthyl- und Methylxanthogensäure als unrichtig erwiesen worden. Auch zerfallen nicht die Ionen intramolekular, was v. Halban für möglich erachtet, sondern gerade umgekehrt nur die nicht ionisierten Pseudosäuren. Ist es doch auch chemisch nicht möglich, den intramolaren Zerfall der Säure-Ionen $[C_2H_5O \cdot CS_2]'$ zu formulieren. Dementsprechend können auch nur die Ionen solcher Säuren intramolekular zerfallen, bei denen ein solcher Zerfall formulierbar ist; wie z. B. das Ion der Dithiocarbaminsäure, das unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in das Ion der Thiocyanensäure übergeht:



Tafel IV.

Schwingungszahlen



Instabile Dithiocarbonsäuren u. Salze in Wasser.

ist also sogar an der instabilen Äthyl- und Methylxanthogensäure als unrichtig erwiesen worden. Auch zerfallen nicht die Ionen intramolekular, was v. Halban für möglich erachtet, sondern gerade umgekehrt nur die nicht ionisierten Pseudosäuren. Ist es doch auch chemisch nicht möglich, den intramolaren Zerfall der Säure-Ionen $[C_2H_5O \cdot CS_2]'$ zu formulieren. Dementsprechend können auch nur die Ionen solcher Säuren intramolekular zerfallen, bei denen ein solcher Zerfall formulierbar ist; wie z. B. das Ion der Dithiocarbaminsäure, das unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in das Ion der Thiocyanensäure übergeht:

Verallgemeinert man den Nachweis, daß die instabilen Thioderivate der Kohlensäure durch Wasser deshalb stabilisiert werden, weil sie dadurch partiell in Hydroxoniumsalze verwandelt werden, so läßt sich auch die bekannte Tatsache chemisch erklären, daß viele instabile bzw. in freiem Zustande überhaupt nicht existenzfähige Säuren, wie CO_3H_2 , NO_2H , SO_3H_2 usw. gerade in wäßriger Lösung mehr oder minder beständig werden: Die allgemeine Annahme der elektrolytischen Dissoziationstheorie, daß dies durch Ionisierung geschehe, ist auch hier dahin zu modifizieren, daß diese Säuren primär durch ihre Salzbildung mit Wasser, also in Form ihrer Hydroxoniumsalze, vor intramolarem Zerfall geschützt werden, und daß deren Ionisation nur ein sekundärer, optisch bedeutungsloser und chemisch untergeordneter Vorgang ist.

Allein der Nachweis der Koexistenz von undissoziierter, echter Säure (d. i. des nicht dissoziierten Hydroxoniumsalzes) neben den Ionen der dissoziierten Säure (d. i. des dissoziierten Hydroxoniumsalzes), der für die konzentrierten wäßrigen Lösungen der Salpetersäure geliefert worden ist, kann mit der optischen Methode bei diesen viel schwächeren Säuren nicht erbracht werden, weil ihre Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumsalzen, dies ich schon in ihrer geringen Wasserlöslichkeit äußert, viel schwächer ist, und dadurch das Verdünnungsintervall zwischen optischer und elektrischer Konstanz so gering ist, daß durch die optische Methode die kleine Menge undissoziierter echter Säure neben ihren durch Leitfähigkeit zu ermittelnden Ionen nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen ist.

Entsprechend dem optischen Nachweis, daß die Dithiocarbonsäuren Pseudosäuren sind, ist auch ihr Verhalten gegen Diazo-essigester. Dithioessigsäure und Dithio-benzoessäure lösen sich in dem Ester ohne Stickstoff-Entwicklung, während sie natürlich in wäßrigen Lösungen, die die echten Säuren in Form ihrer sehr leicht zerfallenden Oxoniumsalze enthalten, lebhaft reagieren. Auch die Xanthogensäure zersetzt den Diazo-ester in Toluol-Lösung nur außerordentlich langsam¹⁶⁾, während allerdings die halogenisierte Benzyltrithiokohlensäure nach v. Halban¹⁷⁾ merklich, aber in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden schnell reagieren soll. Doch fehlen leider Angaben über die Größenordnung dieser Geschwindigkeitskonstanten.

III. Der Chemismus

des intramolaren Zerfalls der Xanthogensäuren.

Nach v. Halban¹⁸⁾ ist die homogene flüssige Xanthogensäure in absolutwasser- und alkohol-freiem Zustande sehr gut haltbar. Ihr Zerfall wird nur durch Spuren von Wasser oder Alkohol katalytisch eingeleitet, wobei der beim Zerfall entstehende Alkohol autokatalytisch wirksam ist. Daß in „extrem langsamen“ Medien eine typische Autokatalyse stattfindet, führt v. Halban gleichfalls auf Beschleunigung durch den beim Zerfall freiwerdenden Alkohol zurück und wies nach, daß zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit in den einzelnen Medien und deren Dielektrizitätskonstanten keinerlei Beziehung besteht, daß aber der Hydroxylgruppe eine besondere Bedeutung zukommt. Allein es wird von ihm nicht chemisch erklärt, in welcher Weise die hydroxylhaltigen Medien katalytisch wirken, und warum diese Wirksamkeit in der

¹⁶⁾ G. v. Frank, Dissertat., Leipzig 1923.

¹⁷⁾ Z. El. Ch. **29**, 445 [1923].

¹⁸⁾ Ph. Ch. **82**, 325 [1913].

Reihe der Alkohole mit ihrer Wasserähnlichkeit in der Reihenfolge $C_5H_{11}.OH$, $C_4H_9.OH$, $C_3H_7.OH$, $C_2H_5.OH$ und $CH_3.OH$ zunimmt und im Wasser ihr Maximum erreicht. Ebenso wird auch der anscheinende Widerspruch daselbst nicht berührt bzw. nicht diskutiert, daß das Wasser einerseits durch Salzbildung die Xanthogensäuren vor Zersetzung schützt, und sie dennoch andererseits umgekehrt katalytisch am schnellsten zersetzt. Vor der chemischen Erklärung dieser Tatsachen ist es zweckmäßig, zunächst den einfachsten Vorgang chemisch zu betrachten, nämlich am Zerfall der Xanthogensäuren in denjenigen sauerstoff-freien, nicht ionisierenden Lösungsmitteln, die v. Halban als „langsamste“ Medien bezeichnet, in denen also die Zersetzungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Xanthogensäure äußerst gering ist, aber durch sie doch nach seinen Messungen in der Reihenfolge CS_2 , $C_{10}H_{2n+2}$, $CHCl_3$, C_6H_6 , $C_6H_5.NO_2$ beschleunigt wird. Diese Zerfallskonstanten sind sehr klein und steigen nach v. Halban vom CS_2 bis zum C_6H_6 etwa auf das 5-fache und bis zum $C_6H_5.NO_2$ etwa auf das 300-fache, bis zum Äthylalkohol aber auf das Millionenfache. Allein die sehr kleinen Werte sind, wie v. Halban selbst hervorhebt, wegen der Schwierigkeit, die letzten Spuren des am stärksten katalytisch beschleunigenden Wassers zu entfernen, sehr unsicher, und verändern, was noch auffallender ist, z. B. bei der Benzylxanthogensäure nicht nur ihre absolute Größe, sondern auch ihre Reihenfolge¹⁹⁾. Andererseits kann man nach v. Halban solche Lösungen bisweilen sogar ohne merkliche Zersetzung längere Zeit im Sieden erhalten²⁰⁾. Es ist auch bedenklich, diese „Konstanten“ wegen der beschleunigenden Wirkung des durch den Zerfall freiwerdenden Alkohols nach der Gleichung erster Ordnung zu errechnen, da sich die Reaktion erster Ordnung wegen der Beteiligung des Alkohols in eine autokatalytische Reaktion verwandelt, und noch bedenklicher, diese deshalb ungenauen Konstanten mit denen der schnellsten Medien zahlenmäßig zu vergleichen, und so z. B. das oben angeführte Zahlenverhältnis auf $1:10^6$ zu fixieren. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß diese „langsamsten“ Medien nicht chemisch-katalytisch, sondern nur scheinbar deshalb etwas verschieden wirken, weil sie von den letzten Spuren Wasser nur sehr schwer²¹⁾ und nicht gleichmäßig befreit werden können, und weil die verschiedenen Lösungsmittel verschieden hygroskopisch sind. Macht man diese Annahme, so verschwindet die kinetisch anomal große Variabilität der Zerfallskonstanten. Deren Werte steigen von den nun zu besprechenden Lösungsmitteln von mittlerer katalytischer Wirkung bis zu der in Wasser nur von 1 auf ca. 4000, variieren also innerhalb derselben Größenordnung, wie die Geschwindigkeit der Bildung von Ammoniumsalzen²¹⁾ und die der Umlagerung gewisser Triazol-Derivate²²⁾ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die besonders große katalytische Wirkung der sogenannten „schnellsten“ Lösungsmittel, d. i. der Hydroxylverbindungen, also der Alkohole und vor allem des Wassers, hat bereits v. Halban darauf zurückgeführt, daß „ein mit dem Lösungsmittel variierender Bruchteil der Säure sich in einen anderen Zustand, z. B. in Verbindung mit dem Lösungsmittel befindet und daß die Reaktion über diese Form geht“, allerdings ohne darauf hinzuweisen, daß Hantzsch und Scharf²³⁾ sich bereits früher ähnlich, nur noch viel

¹⁹⁾ Z. El. Ch. **24**, 65 [1918].

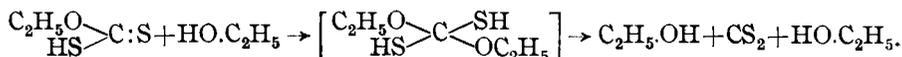
²⁰⁾ B. **45**, 2418 [1912].

²¹⁾ P. Walden, Ph. Ch. **61**, 633 [1908].

²²⁾ O. Dimroth, A. **335**, 1 [1904].

²³⁾ B. **46**, 3570 [1913].

bestimmter, dahin geäußert haben, daß die Xanthogensäuren mit Wasser und Alkohol über Zwischenstufen in Derivate vom Typus der *ortho*-Kohlensäure übergehen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit bilden, aber mit unmeßbar großer Geschwindigkeit zerfallen, z. B. durch Alkohol folgendermaßen:



Danach betätigt der Thionschwefel hier nur seine bereits von Claus²⁴⁾, Salomon²⁵⁾, Wallach²⁶⁾, Staudinger²⁷⁾ und anderen nachgewiesene große Tendenz, die Doppelbindung am Kohlenstoff zu lösen²⁸⁾.

Mit dieser Auffassung lassen sich alle Phänomene ebenso befriedigend erklären, wie die sogenannte katalytische Wirkung der Säuren auf den Zerfall des Diazo-essigesters dadurch erklärt wird, daß primär Diazoniumsalze mit meßbarer Geschwindigkeit additiv gebildet werden, aber mit unmeßbarer Geschwindigkeit zerfallen. Daß das Wasser einerseits in normaler Weise die Xanthogensäuren in verdünnten Lösungen stabilisiert, und dennoch andererseits in sehr geringer Konzentration umgekehrt deren Stabilität stärker als alle anderen Lösungsmittel vermindert — ein anscheinender Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz — ist chemisch so zu erklären, daß nur die Pseudosäuren, die bei Anwesenheit von wenig Wasser noch bestehen bleiben, nach obiger Gleichung mit ihrem Thiocarboxyl reagieren, und dann zersetzt werden, während sie durch zunehmende Konzentration des Wassers in die echten Säuren verwandelt, d. i. als deren Hydroxoniumsalze beständig werden, weil deren Ion $[\text{RO} \cdot \text{CS}_2]'$ sich weder intramolar noch durch Wasser zersetzen kann. Dies tritt auch durch den bereits von v. Halban aufgefundenen fallenden Gang der Zersetzungskonstanten in wäßrigen Lösungen in Erscheinung: Je verdünnter eine solche Lösung durch Zersetzung der Pseudosäure wird, um so mehr verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der stabilen echten Säure:



Ebenso beschleunigen starke Säuren deshalb die Zersetzung, weil sie, wie oben optisch für die Dithioessigsäure nachgewiesen, durch Wasserentziehung die Konzentration der Pseudosäure in diesen Lösungen vermehren.

Hiernach beruhen auch diese katalytischen Wirkungen primär auf Bildung von Anlagerungsprodukten; und wenn die Zerfallskonstanten k ein und derselben Xanthogensäure, z. B. der Äthylxanthogensäure, in Wasser und den Alkoholen nach v. Halbans Bestimmungen bei 0° folgendermaßen abnehmen:

$$k \text{ in } \text{H}_2\text{O} \sim 0.165; \text{ in } \text{CH}_3 \cdot \text{OH} \sim 0.153; \text{ in } \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} \sim 0.143; \text{ in } \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH} \sim 0.106; \\ \text{in } \text{C}_8\text{H}_{11} \cdot \text{OH} \sim 0.079,$$

so bedeutet dies in Übereinstimmung mit allen anderen analogen Reaktionen, daß sich Wasser am schnellsten, und die Alkohole mit zunehmenden Molekular-

²⁴⁾ B. 7, 236 [1874], 8, 41 [1875]. ²⁵⁾ B. 8, 1506 [1875].

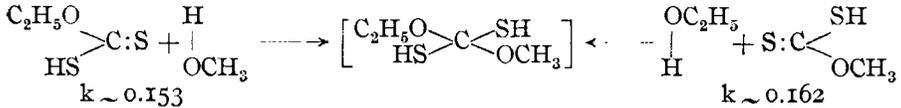
²⁶⁾ B. 11, 1590 [1878], 13, 530 [1880]. ²⁷⁾ Helv. 3, 840 [1920].

²⁸⁾ Daß auch der Carbonyl-Sauerstoff dieselbe Fähigkeit besitzt, wird dadurch angezeigt, daß nach B. Holmberg, B. 40, 1740 [1907], und J. Houben, B. 44, 3235 [1911], sich aus Ameisensäure und Methylmercaptan glatt der Orthotrithioameisensäure-ester, $\text{HC}(\text{SCH}_3)_3$, bildet.

gewichten zunehmend langsamer addieren. Ebenso verhalten sich die verschiedenen Alkylxanthogensäuren gegenüber Wasser oder ein und demselben Alkohol. Die Zerfallskonstanten k steigen mit sinkender Größe der Alkyle und sind daher bei dem anorganischen Anfangsgliede, der Dithiokohlensäure, am größten; so gilt z. B. für wäßrige Lösungen bei 0°:



Nun zerfällt endlich die Äthylxanthogensäure in Methylalkohol bei 0° nur sehr wenig langsamer, als die Methylxanthogensäure in Äthylalkohol. Dies ist nach dem folgenden Schema zu erklären:



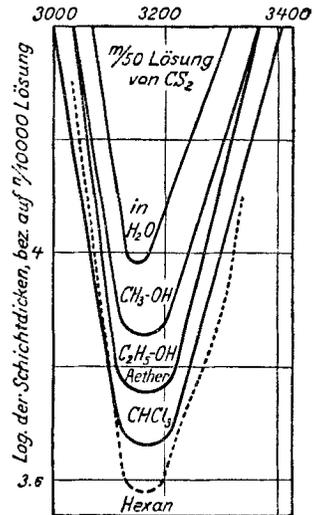
Die Äthylxanthogensäure lagert den Methylalkohol ein wenig langsamer an, als die Methylsäure den Äthylalkohol, beide führen aber zu ein und demselben *ortho*-Kohlensäure-Derivat, dessen Zerfallsgeschwindigkeit unmeßbar groß ist. Hiermit stimmt überein, daß diese k -Werte zwischen denen der Äthylsäure in Äthylalkohol ($k \sim 0.143$) und der Methylsäure in Methylalkohol ($k \sim 0.179$) liegen²⁹⁾.

Die zwischen den „langsamsten“ und den „schnellsten“ Lösungsmitteln stehenden „langsamen“ Lösungsmittel, zu denen vor allem Äther und Aceton gehören, sind hydroxyl-freie Sauerstoffverbindungen, die aber ihren ungesättigten Charakter dadurch betätigen, daß sie, wie am Äther nachgewiesen, mit den stärksten Säuren (ClO_4H und BrH) additiv Oxoniumsalze, aber schon mit etwas schwächeren Säuren nur Additionsprodukte vom Charakter der Solvate bilden, z. B. $\text{O}_2\text{N.OH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Man darf deshalb annehmen, daß deren chemische Wirkung auf die Xanthogensäuren darauf beruht, daß sie mit letzteren auch Anlagerungsprodukte bilden, die, weil sie zwischen den relativ stabilen unveränderten Säuren und ihren mit Hydroxylverbindungen erzeugten, spontan zerfallenden *ortho*-Kohlensäure-Derivaten stehen, auch eine mittlere Zersetzungsgeschwindigkeit erzeugen.

Daß die Addition am ungesättigten Thiocarbonyl gemäß der Formel $\text{RO} \text{HS} \text{C:S} \cdots \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erfolgt, wird nach folgenden Versuchen von Hrn. H. Schwedler höchst wahrscheinlich.

Tafel V.

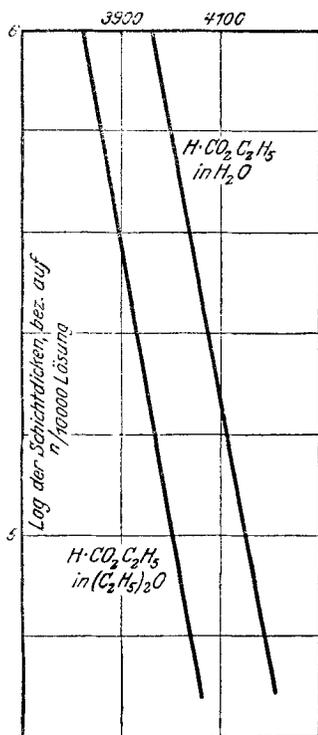
Schwingungszahlen

Lösungen von CS₂.

²⁹⁾ Abweichend verhält sich nur der Benzylalkohol, da die Xanthogensäuren in diesem Lösungsmittel nach v. Halban viel langsamer zerfallen, als nach der Zerfallsgeschwindigkeit der Benzylxanthogensäure in Alkohol zu erwarten ist. Doch wird dies wohl damit zusammenhängen, daß dieser Alkohol ein Benzol-Derivat ist.

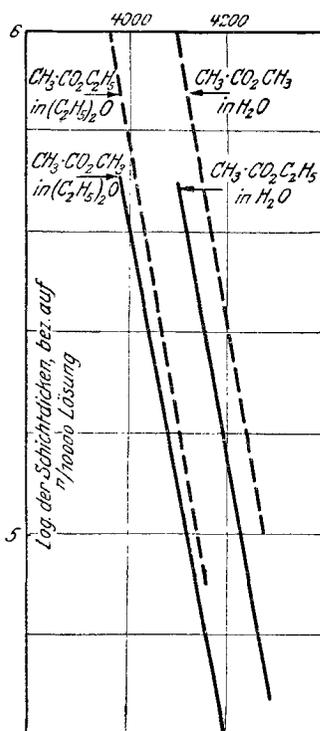
Wie Tafel V veranschaulicht, liegt das charakteristische Band des Schwefelkohlenstoffs am tiefsten bei seinen Lösungen in den indifferenten Medien, wird um so schwächer, je leichter die betreffenden Lösungsmittel additiv Solvate bilden können, und erreicht deshalb bei dem hydratbildenden Wasser sein Minimum. Somit wird auch der Schwefelkohlenstoff darin als Hydrat $\text{CS}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ gelöst sein, ebenso wie Schwefeldioxyd, dessen Hydrat $\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ sogar kürzlich isoliert worden ist³⁰⁾. Die Selektivabsorption von CS_2 und SO_2 wird also in wäßriger Lösung deshalb geschwächt, weil beide durch Anlagerung von Wasser gesättigter werden. Optisch noch deutlicher hat die Hydratisierung des Carbonyls an den Carbonsäure-estern nachge-

Tafel VI.
Schwingungszahlen



Ameisensäure-ester.

Tafel VII.
Schwingungszahlen



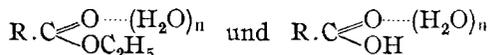
Essigsäure-ester.

wiesen werden können, da Äthylformiat und Äthylacetat in wäßriger Lösung sehr viel schwächer absorbieren als in allen anderen Medien einschließlich der Alkohole, und sogar optisch fast identisch werden mit den wäßrigen Lösungen von Ameisensäure und Essigsäure (Tafel VI und VII)³⁰⁾. Es hydra-

³⁰⁾ G. Tammann und G. J. R. Krige, Z. a. Ch. **146**, 179 [1925].

^{30a)} Anm. bei der Korrektur: Dieselbe bemerkenswerte Tatsache ist von H. Ley bereits im Heft Nr. 3 dieser „Berichte“ in seiner mein Arbeitsgebiet berührenden Publikation über die „Lichtabsorption einfacher Carbonsäuren im Ultra-

tisiert sich also das Carbonyl sowohl der Carbonsäuren als auch ihrer Ester durch Wasser gemäß den Formeln



Hierzu sei noch bemerkt, daß diese Hydrate nicht sogenannte *ortho*-Fettsäuren, R.C(OH)_2 , sein können, da die *ortho*-Fettsäure-ester als völlig gesättigte Stoffe im Ultraviolett völlig durchlässig sind³¹⁾.

Andere Ester, wie Äthylnitrat und Jodäthyl, werden dagegen in wäßriger Lösung optisch nur so wenig verändert, daß eine Schwächung ihrer Absorption durch Hartleys Methode nicht, sondern erst kürzlich von Scheibe³²⁾ mittels seiner viel genaueren Extinktionsmethode nachgewiesen werden konnte. Hiernach hydratisieren sich also die anderen Säure-Radikale im Gegensatz zum Carbonyl viel schwerer. Die wiederholt geäußerte Annahme, daß auch die besonders große Reaktionsfähigkeit der Carbonylverbindungen z. B. gegenüber den Sulfurylverbindungen auf Bildung derartiger Additionsprodukte zurückzuführen ist, wird hiermit optisch bestätigt.

Derartige Hydrate werden natürlich auch primär in den wäßrigen Lösungen der Xanthogensäuren gebildet werden, sind aber wegen ihrer weiteren Umlagerung zu den *ortho*-Kohlensäure-Derivaten optisch nicht nachzuweisen.

IV. Die Schwermetallsalze der Dithiocarbonsäuren als Pseudosalze.

Nach den eingehenden Untersuchungen von Hlasiwetz³³⁾, Rosenheim und Davidson³⁴⁾, Delépine³⁵⁾, Fourneau³⁶⁾ und Dubsky³⁷⁾; sowie J. Houben³⁸⁾, F. Höhn und I. Bloch³⁹⁾, verhalten sich diese Salze physikalisch durch ihre viel intensivere Farbe und chemisch durch das Ausbleiben der Ionen-Reaktionen in gewisser Hinsicht ähnlich den Aluminium- und Ferrisalzen der acetessigester-ähnlichen Diketone, die nach A. Werner nur mit Hilfe von Nebenvalenzen zu formulieren sind, und auch ähnlich den von H. Ley und Bruni entdeckten inneren Komplexsalzen, so daß die Schwermetallsalze der Dithiocarbamin- und Xanthogensäuren von Delépine und Dubsky als innere Komplexsalze bezeichnet und zum Teil auch formuliert worden sind. Allein diese Schwermetallsalze sind, was bisher noch nicht hervorgehoben ist, von den Alkalisalzen ebenso verschieden wie ihre Ester, andererseits aber den zugehörigen Pseudosäuren überaus ähnlich und demnach als Pseudosalze zu bezeichnen, weil sie gleich den Estern aus den Pseudosäuren durch direkte Substitution des Wasserstoffs ohne gleichzeitige konstitutive Änderung hervorgehen. Sie entsprechen also den üblichen Strukturformeln:

violett“ (S. 510 ff.) angeführt worden. Da der Autor meinem ihm privatim mitgeteilten Wunsche nach gleichzeitiger Veröffentlichung seiner und der vorliegenden Arbeit mit dem Hinweise, daß alsdann diese Resultate inzwischen vielleicht noch von dritter Seite publiziert werden könnten, nicht entsprochen hat, so sei hier noch bemerkt, daß der nach seinen Worten „bisher völlig übersehene Einfluß“ des Wassers von uns schon längst nachgewiesen worden ist, was ihm gleichfalls mitgeteilt wurde.

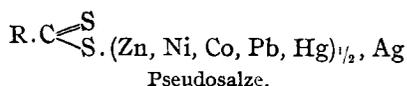
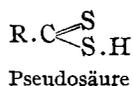
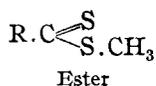
³¹⁾ B. **46**, 3570 [1913]. ³²⁾ B. **57**, 1330 [1924]. ³³⁾ A. **122**, 87 [1862].

³⁴⁾ Z. a. Ch. **41**, 231 [1904]. ³⁵⁾ Bl. [4] **3**, 643, [4] **27**, 470.

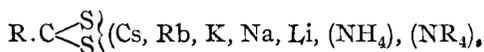
³⁶⁾ Bl. [4] **9**, 532 [1911].

³⁷⁾ C. **1916**, II 217; J. pr. [2] **93**, 142 [1916], **103**, 109 [1921].

³⁸⁾ B. **39**, 3219 [1906]. ³⁹⁾ J. pr. [2] **82**, 486 [1910].



Sie unterscheiden sich auch, gleich den einfachsten Pseudosalzen, den schon von H. Ley und K. Schaefer durch diesen Namen charakterisierten Mercurihaloiden⁴⁰⁾ als Nichtelektrolyte mit direkter, nicht ionogener Bindung der Schwermetalle scharf von den Alkalisalzen, in denen diese Metalle vermittelt eines vom Metall zum negativen Element oder Atomkomplex gewanderten Binde-Elektrons „ionogen“ gebunden sind und dadurch Anionen und Kationen bereits in dem homogenen, noch nicht dissoziierten Stoff erzeugt haben, gemäß der Komplexformel:



wonach sich das Metall in der Bindesphäre der beiden negativen Atome des Säure-Ions befindet.

Ester-ähnlich sind diese Schwermetallsalze erstens physikalisch durch das Fehlen der Assoziation, also durch ihren monomolaren Zustand⁴¹⁾ und infolgedessen durch meist niedrige und scharfe Schmelzpunkte, durch ihre Leichtlöslichkeit in indifferenten Medien, sogar in Ligroin, und durch relative Leichtflüchtigkeit; zweitens elektrochemisch dadurch, daß sie von nicht ionisierenden Medien und sogar auch von Alkoholen als Nicht-Elektrolyte gelöst werden; drittens optisch dadurch, daß sie untereinander ebenso ähnlich, und wesentlich verschieden von den Alkalisalzen absorbieren, wobei nur die ester-ähnliche Absorption der verschiedenen Schwermetallsalze je nach der verschiedenen Eigenabsorption der Metallatome begreiflicherweise mehr oder minder verstärkt wird; endlich chemisch dadurch, daß die Schwermetallsalze im Unterschiede zu den Alkalisalzen direkt keine Ionenreaktionen zeigen, wohl aber unter denselben Bedingungen wie die Ester durch Säuren und Alkalien mit meßbarer Geschwindigkeit sich „verseifen“ lassen — und erst dann, aber wieder in Abhängigkeit von der mehr oder minder positiven Natur der Schwermetallatome, mehr oder minder rasch, die Ionenreaktionen der Komponenten zeigen. Hiernach kann man die Schwermetallsalze auch als Metall ester bezeichnen. Hierfür nur einige Beispiele:

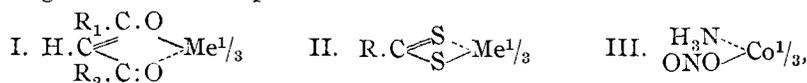
Ogleich bekanntlich alle Schwermetallsulfide vom Zink an durch Schwefelwasserstoff aus neutralen Lösungen, auch bei partieller Fällung, sofort als Sulfide ausfallen, ist diese Eigenschaft bei den in indifferenten Medien gelösten Schwermetallsalzen der Dithiocarbonsäuren nicht vorhanden. Die Metallsulfide werden aus den Zinksalzen zwar ziemlich rasch, aber nicht momentan, aus den Blei- und Silbersalzen viel langsamer gefällt. Die Geschwindigkeit der Sulfid-Fällung ist also antibat der Beständigkeit der betreffenden Metallsulfide. Beide Phänomene sind aber insofern chemisch sympat, als sie der-

⁴⁰⁾ H. Ley und H. Kissel, B. **32**, 1357 [1899]; H. Ley und K. Schaefer, Ph. Ch. **42**, 690 [1903]. — Auf die Anomalien dieser Pseudosalze hat L. Ebert neuerdings in den „Naturwissenschaften“ (1925, S. 681) hingewiesen, ohne sich dieses treffenden Namens zu bedienen und ohne die oben zitierten Arbeiten zu erwähnen, wodurch gerade bei den Lesern dieser Zeitschrift der Eindruck erweckt werden muß, als ob es sich um eine neue Tatsache handle.

⁴¹⁾ L. Ramberg, Z. a. Ch. **50**, 439 [1906]; Tarugi und F. Sorbini, C. **1912**, II 138; M. Delépine, Bl. [4] **3**, 643 [1908]; J. V. Dubskey, J. pr. [2] **90**, 61ff. [1914].

selben Eigentümlichkeit entspringen, daß die Intensität der Bindung zwischen Schwefel und Metall vom Zink bis zum Quecksilber steigt, also in gleicher Reihenfolge am schwersten gesprengt wird. So zeigt sich dies auch im Verhalten zu Säuren: Während die „Zink-ester“ leicht durch wäßrige Salzsäure gelöst werden, wird z. B. nach Delépine⁴²⁾ aus dem Silbersalz der Di-isobutyl-dithiocarbaminsäure, $(C_4H_9)_2N.C(:S).SAg$, erst nach mehreren Minuten durch Salzsäure eine merkleiche Menge von Chlorsilber gefällt, und die Mercuriverbindung $(COOC_2H_5).CH_2.NCH_3.C(:S).SHg$ ist nach Fourneau⁴³⁾ so stabil, daß durch Alkalien zwar dessen Ester-Gruppe verseift, das Quecksilber aber nicht entfernt wird. Ebenso wird das rote Pb-Salz der Dithiobenzoessäure selbst von wäßriger konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen, sondern erst in ätherischer Lösung zersetzt.

Die gleichfalls sehr stabilen Salze der dreiwertigen Schwermetalle Fe, Co, Cr sind in vieler Hinsicht den entsprechenden Salzen aus γ -Diketonen, Acetessigestern und verwandten Pseudosäuren ähnlich. Und wie letztere als innere Komplexsalze (I) formuliert wurden, weil in ihnen diese Metalle mit der Koordinationszahl 6 auftreten, so könnten auch die entsprechenden Dithiocarbonate der ihnen von Delépine und Dubsky zuerteilten, ähnlichen Formel (II) von inneren Komplexsalzen entsprechen. Nur sind alle diese Stoffe eigentlich gar keine Salze, sondern Pseudosalze, d. i. koordinativ gesättigte neutrale Komplexe ähnlich dem Trinitrito-triammin-kobalt (III)



die auch in wäßriger Lösung als solche intakt bleiben. Doch sind auch andere „Salze“, bei denen die Bindung zwischen Schwermetall und Schwefel durch Wasser nicht gelöst wird, wie Ferrirhodanid, $Fe(SCN)_3$, Pseudo-Elektrolyte, also Pseudosalze, und namentlich die Doppelsalze der Thioschwefelsäure, z. B. das Silbersalz gemäß der Formel $[AgS.SO_3]Na$, bestimmt keine inneren Komplexsalze, sondern wegen der nicht-ionogenen Bindung des Silbers Pseudosalze, so daß auch obige und noch andere sogenannte innere Komplexsalze richtiger als innere Komplex-Pseudosalze zu bezeichnen sind.

Ebenso wie Pseudosäuren durch Addition von Wasser über Lösungsgleichgewichte zu echten Säuren bzw. deren Hydroxoniumsalzen, und damit optisch identisch mit ihren Alkalisalzen werden, so werden auch diese Pseudosalze der relativ positivsten Schwermetalle, analog wie nach H. Ley⁴⁴⁾ das Pseudosalz des Nitroforms, $Hg_{1/2}C(NO_2)_3$, in wäßriger Lösung durch Addition von Wasser an die Metalle in echte Salze verwandelt, die, wenn das Metall-Ion, wie z. B. das des Zinks, optisch durchlässig ist, mit den Alkalisalzen optisch identisch sind, aber wenn das Metall-Ion farbig ist, eine Mischfarbe, bzw. bei günstigen optischen Verhältnissen, wie beim Nickelxanthogenat, die Absorption des Säure-Ions im Ultraviolett und die des Metall-Aquo-Ions im sichtbaren Gebiet nebeneinander erkennen lassen.

So sind also die Pseudosäuren und Pseudosalze im Unterschied von den unveränderlichen Nicht-Elektrolyten, den Estern, als Pseudo-Elektrolyte zu bezeichnen, da sie in wäßrigen Lösungen durch Addition von Wasser zu Elektrolyten werden. Aber im Unterschiede von den normalen Elektrolyten, den Alkalisalzen, die schon im festen Zustand vollkommen

42) Bl. [4] 3, 643 [1908].

43) Bl. [4] 9, 532 [1911].

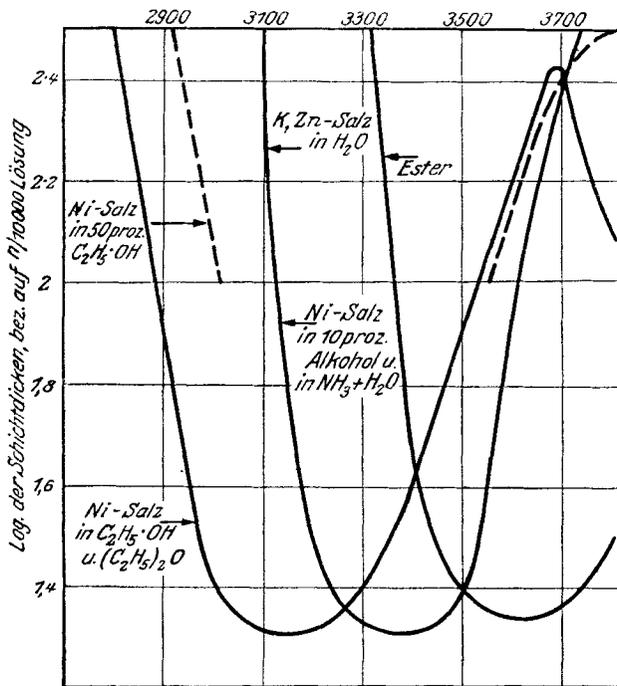
44) B. 32, 1357 [1899].

ionisiert sind und in wäßriger Lösung nur dissoziiert werden, bilden diese Pseudosalze in konzentrierten Lösungen durch unvollkommene Hydratisierung zuerst Lösungsgleichgewichte, die erst sekundär, mit zunehmender Verdünnung, und zwar um so vollständiger, je negativer die Säure-Ionen und je positiver die Schwermetall-Ionen sind, in den Zustand der vollkommen dissoziierten Elektrolyte übergehen. Durch dieses Verhalten charakterisieren sich diese Salze auch chemisch besonders deutlich als Pseudosalze und nicht als innere Komplexsalze.

Der Übergang der Pseudosalze durch Wasser in echte, d. i. Aquo-Salze, ist besonders deutlich bei den Zink- und Nickelsalzen nachzuweisen. Begonnen wurde mit den Salzen des Zinks, da sein Oxyd und Sulfid farblos und seine Ionen optisch durchlässig sind. Denn danach wird die Absorption dieser Salze fast nur von der der Dithiocarbonsäure-Reste,

Tafel VIII.

Schwingungszahlen



Xanthogensaure Salze in verschiedenen Lösungsmitteln.

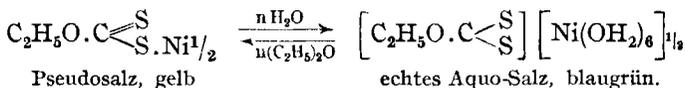
$R.CS_2-$, bedingt, und ihre optische Verschiedenheit in verschiedenen Medien nur dadurch verursacht, daß dieser Komplex in den Pseudosalzen der Formel

$R.C \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ SMe \end{matrix}$ oder in den echten Salzen der Formel $R.C \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ S \end{matrix} \{ Me$ entspricht.

Für diese Untersuchung eignete sich das Zinkxanthogenat nicht, weil es in den optisch durchlässigen, nicht ionisierenden Lösungsmitteln und auch in Alkohol sehr schwer, und nur in dem stark absorbierenden Benzol genügend

löslich ist. Wie zu erwarten, ist es aber in Wasser als Aquo-Salz und in wäßrigem Ammoniak, worin es sich leicht löst, als Ammoniakat mit dem Kaliumsalz optisch identisch (Tafel VIII). Für die Untersuchung im Ultraviolett eignet sich das Zinkdithiobenzoat⁴⁵⁾. Dieses Salz zeigt nach Tafel IX in Äther und Alkohol nur ein einziges Absorptionsband, wie der Ester und die Säure in indifferenten Medien, aber in wäßrigem Ammoniak die beiden für die Alkalisalze und die wäßrigen Lösungen der Säure charakteristischen Bänder, verhält sich also wie Zinkxanthogenat in Wasser bzw. Ammoniaklösung. Wie also die Pseudosäuren R.C(:S).SH in stark verdünnter wäßriger Lösung schließlich vollkommen in die Hydroxoniumsalze übergehen, so die Pseudosalze des Zinks in die Aquo-Salze, denen man wohl die Hexa-Formel zuerteilen darf, obgleich sie nicht isoliert werden können.

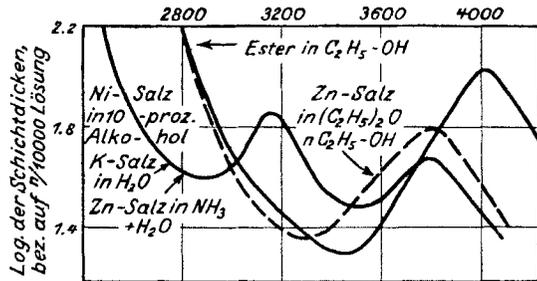
Besonders charakteristisch verhalten sich die Salze der zwischen Zink und Blei stehenden zweiwertigen Metalle, vor allem des Nickels. Nickelxanthogenat bildet braune Blättchen mit gelbem Strich und löst sich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser mit intensiv gelber Farbe. Doch werden die verdünnten alkoholischen Lösungen nach Zusatz von viel Wasser schließlich ebenso bläulich-grün wie die gewöhnlichen Nickelsalze. Noch leichter und schon in konz. alkoholischer Lösung vollzieht sich dieser Farbumschlag durch Ammoniak und Pyridin. Hierdurch werden die echten Salze mit den Hexammin- bzw. Hexapyridin-Ionen gebildet, da Dubsky⁴⁶⁾ das blaugraue Hexamminsalz in festem Zustand erhalten hat. Analog werden also auch in wäßrigen Lösungen die Hexaquo-Ionen des echten Salzes $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}(\text{S})_2 [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]]_{1/2}$ gebildet worden sein. Das Salz ist aber noch unbeständiger als das wenigstens in einer NH_3 -Atmosphäre haltbare Hexamminsalz. Denn dessen Lösungen werden schon beim Ausschütteln mittels Äthers ebenso zersetzt, wie die in wäßrigen Lösungen der Säuren erzeugten Hydroxoniumsalze, indem sich das ursprüngliche Pseudosalz mit gelber Farbe von Äther und allen indifferenten Medien ausschütteln läßt gemäß folgendem Schema:



Auch beim Erwärmen dieser Lösung geht das Aquo-Salz unter Wasserverlust wieder in das gelbe Pseudosalz über. Dies ist allerdings bei den wäßrig-alkoholischen Lösungen, weil sie erst bei Anwesenheit von sehr viel Wasser

Tafel IX.

Schwingungszahlen



Schwermetallsalze der Dithiobenzoessäure.

⁴⁵⁾ J. Houben, B. **39**, 3219 [1906].

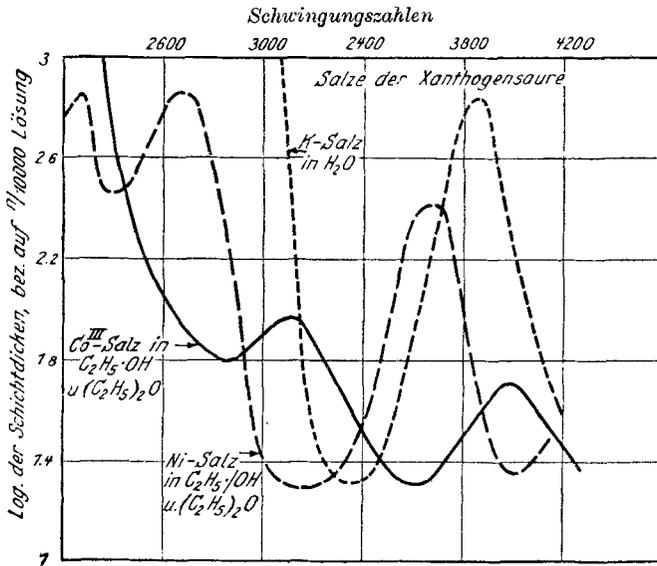
⁴⁶⁾ J. pr. [2] **93**, 142 [1916]; C. **1916**, II 217.

(in ca. $n/10000$ -Lösung) ausschließlich das Aquo-Salz enthalten, nur in großen Schichtdicken zu beobachten, sehr deutlich aber dann, wenn die mäßig verdünnte, gelbe, alkoholische Lösung von Nickelxanthogenat mit Pyridin tropfenweise versetzt wird, bis ihre Farbe durch Bildung des Nickel-Pyridin-Salzes gerade blaugrün geworden ist. Diese Lösung wird beim Erhitzen gelb und beim Abkühlen wieder blaugrün.



Diese Vorgänge lassen sich auch im Ultraviolett scharf nachweisen, da das Nickel-Aquo-Ion in wäßriger $n/1000$ - und $n/10000$ -Lösung im Ultraviolett durchlässig ist, also nur die Absorption des Xanthogenat-Ions wahrgenommen

Tafel X.



Schwermetallsalze der Xanthogensäure.

wird. So ist nach Tafel VIII und X die Ultraviolett-Absorption des Pseudosalzes in Alkohol und Äther identisch, aber von der des K-Salzes völlig verschieden, wird jedoch durch Zusatz von Wasser zur verd. alkoholischen Lösung schließlich mit der des K-Salzes völlig identisch, weil alsdann beide Salze dasselbe Anion $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS}_2]'$ enthalten. Daß diese Übergänge sich tatsächlich über Gleichgewichte vollziehen, zeigt die Mischkurve einer alkoholischen 50-proz. $n/1000$ -Lösung, die zwischen der des Pseudosalzes und der des echten Salzes liegt.

Ebenso verhält sich Nickeldithiobenzoat, das als Pseudosalz violett ist und sich in allen nicht-wäßrigen Medien auch mit derselben Farbe löst. Die verdünnten alkoholischen Lösungen nehmen aber auf Wasserzusatz schließlich die gelborange Farbe der Lösungen des K-Salzes an. Ammoniak und Pyridin erzeugen schon in konzentrierten Lösungen diesen Farbumschlag.

Auch Nickeldithioacetat wird von Alkohol und Äther mit braunroter Farbe gelöst, absorbiert in beiden Medien gleich und wesentlich verschieden vom Ammoniumsalz, wird aber durch Zusatz wäßriger Ammoniaklösung zur alkoholischen Lösung mit der des Ammoniumsalzes identisch. Nur wegen der Schwerlöslichkeit dieses Pseudosalzes in Wasser konnte das Ni-Aquo-Salz nicht nachgewiesen werden. Ganz analog verhält sich das Nickelsalz der Dithiocarbaminsäure, dessen Absorption sich in gleicher Weise verändert wie die des Xanthogenats. Optisch auffallend verschieden sind dagegen die Thio-Salze ein und derselben Dithiosäure, deren Sauerstoff-Salze farblos sind, vor allem die des Zinks und Bleis. So ist zwar das dithiobenzoesaure Blei optisch normal, da es wie Säure und Ester tiefrot ist, und sich sogar mit derselben roten Farbe in Pyridin, also als unverändertes Pseudosalz löst, wie denn auch keine Pyridinverbindung isoliert werden konnte. Dagegen ist das Zink-dithiobenzoat nicht rot, sondern gelb, und wird auch von Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin mit derselben Farbe gelöst. Die gelbe Farbe des festen Salzes kann daher nicht durch Assoziation des Thiocarbonyls bedingt sein. In diesen indifferenten Lösungsmitteln ist es auch im Ultraviolet mit den roten Lösungen der Säure und des Esters nach Tafel IX fast identisch, also als Pseudosalz gelöst. Seine gelbe Farbe könnte chemisch dadurch erklärt werden, daß das Zink, weil es positiver als Blei ist und Salze mit Nebenvalenzbindungen bilden kann, auch in diesem Pseudosalze eine Nebenvalenzbindung gemäß der Formel $R.C \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} Zn_{1/2}$ erzeugt, wie es Dubsky⁴⁷⁾ bereits angenommen hat. Doch ist diese Frage erst durch weitere Versuche endgültig zu entscheiden. Sicher sind aber alle Silbersalze, in denen dieses Metall an Schwefel gebunden ist, da sie sogar in wäßriger Lösung, wie das Salz $(Ag.S.SO_3)Na$ an dieser Stelle des Moleküls nicht ionisieren, also auch die Rotgüldigerze nicht, wie dies neuerdings geschehen, als Komplexsalze $[AsS_3]Ag_3$, sondern nach der alten Strukturformel $As(SAg)_3$ als Pseudosalze zu formulieren. Für die Thiosalze der noch edleren Metalle gilt natürlich dasselbe. So ist z. B. das Salz von der Strukturformel $Au.S.Na$ kein Komplexsalz, sondern gemäß der Formel $[AuS]Na$ zur Hälfte ein Pseudosalz, zur Hälfte ein echtes Salz.

Zusammenfassung.

1. Die stabilen Alkyl- und Aryl-dithiocarbonsäuren sind die normalsten Pseudosäuren; denn sie sind in allen nicht-wäßrigen Lösungen als monomolare „Wasserstoff-Ester“, $R.C(:S).SH$, optisch fast identisch mit ihren Alkylestern, werden aber in wäßrigen Lösungen bei genügender Verdünnung optisch völlig identisch mit ihren Alkalisalzen, da sie über Lösungsgleichgewichte schließlich vollständig in echte Säuren oder richtiger durch Addition von Wasser in deren Hydroxoniumsalze, $R.C < S_2 [H_3O]$, übergehen.
2. Dieser Übergang wird um so früher vollständig, je größer die durch die Leitfähigkeitsmethode gemessenen Dissoziationskonstanten sind. Denn letztere sind chemisch ihren „Salzbildungskonstanten“ symbar, zeigen also ihre Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumsalzen zahlenmäßig an. Die k-Werte der Dithiocarbonsäuren liegen zwischen 10^{-2} und 10^{-3} ; sie sind also hiernach rund 100-mal stärker als die zugehörigen Carbonsäuren.
3. Die optische Anomalie der Xanthogensäuren, d. i. ihre merkliche optische Verschiedenheit von ihren Estern, ist chemisch durch Erweiterung ihrer Strukturformel

⁴⁷⁾ J. pr. [2] 93, 142 [1916].

zu der Nebenvalenzformel $S: C \begin{array}{l} \swarrow SH \\ \searrow OR \end{array}$ zu erklären. Letztere erklärt auch, daß die Xan-

thogensäuren sich weniger leicht zu Disulfiden oxydieren als die sauerstoff-freien Dithiosäuren und deutet auch bereits ihre Tendenz zum intramolekularen Zerfall in Alkohol und Schwefelkohlenstoff an. Deshalb sind auch diese optischen Anomalien der instabilen Säuren um so größer, je größer ihre Zerfallstendenz ist.

In verdünnt-wäßrigen Lösungen werden auch sie mit ihren Alkalisalzen optisch identisch und dadurch so stabilisiert, daß ihre Dissoziationskonstanten gemessen werden können. Hieraus folgt, daß nur die Pseudosäuren, nicht aber die echten Säuren bzw. deren Säure-Ionen zerfallen.

4. Die stabilen Dithiosäuren sind im flüssigen Zustande gleich ihren Estern gelbrot bis tiefrot. Im festen Zustande sind beide sehr viel heller infolge von Assoziation des Thiocarbonyls. In wäßriger Lösung werden die Säuren als Hydroxoniumsalze mit derselben gelben bzw. orangefelben Farbe wie ihre Ammonium- und Alkalisalze gelöst.

5. Der katalytische Zerfall der Xanthogensäuren in Alkohole und Schwefelkohlenstoff in den nach v. Halban „langsamsten“ sauerstoff-freien Medien wird wahrscheinlich nur durch Spuren von Wasser eingeleitet. Sicher katalytisch wirken nur sauerstoff-haltige Lösungsmittel, die langsam wirkenden Medien Äther und Aceton wohl durch Bildung von Additionsprodukten, unter Bindung des Sauerstoffs an das Thiocarbonyl, die schnellsten Medien, Alkohole, und an der Spitze das Wasser dadurch, daß die primär analog gebildeten Additionsprodukte sekundär in spontan zerfallende Orthokohlensäure-Derivate, $(HS)_2C(OR_1)(OR_2)$, übergehen. Nur so kann erklärt werden, daß die Methylxanthogensäure in Äthylalkohol und die Äthylxanthogensäure in Methylalkohol fast gleich schnell zerfallen, da aus beiden ein und dasselbe Orthokohlensäure-Derivat entsteht, und daß die Zerfallskonstanten beider Systeme zwischen denjenigen der Äthylsäure in Äthylalkohol und Methylsäure in Methylalkohol liegen.

6. Die Schwermetallsalze, die wegen ihrer auffallenden Eigenschaften als „innere Komplexsalze“ aufgefaßt wurden, sind homöopolare Pseudosalze, $R.C(:S).SMe$, und daher von den heteropolaren echten Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit ionogener Bindung, $[R.CS_2]Me$, konstitutiv verschieden. So ähneln sie als „Metall-ester“ den Pseudosäuren als „Wasserstoff-Estern“ physikalisch durch ihre Löslichkeit und ihren monomolaren Zustand in indifferenten Medien, optisch durch ester-ähnliche Absorption und chemisch durch das Fehlen der Ionen-Reaktionen, die erst langsam durch Säuren oder Alkalien, also durch „Verseifung“ auftreten. Diese Eigenschaften werden natürlich durch die Natur der Schwermetalle dahin modifiziert, daß die Stabilität (chemische Indifferenz) dieser Pseudosalze symbat der Stabilität der zugehörigen Sulfide steigt. Die Salze des Zinks und Nickels gehen durch Addition von Wasser mehr oder minder leicht, analog wie die Pseudosäuren in Hydroxoniumsalze, so durch Bildung von Aquo-Kationen in andersfarbige, echte Salze, meist vom Typus $R.C<S\}_2[Me(H_2O)_6]$ über. Sie sind auch danach keine „inneren Komplexsalze“, da solche gegen Wasser stabil sind. Die Existenz dieser Aquosalze ist dadurch bewiesen, daß sie im Ultraviolett wie die Alkalisalze absorbieren; sie sind aber meist so instabil, daß sie, wie die des Nickels, schon durch Äther wieder als Pseudosalze ausgeschüttelt werden können, ebenso wie hierdurch aus den gelben wäßrigen Lösungen der echten Säuren wieder die orangefarbigem oder roten Pseudosäuren regeneriert werden können.