

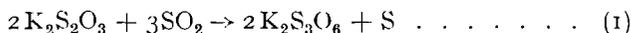
#### 47. Edith Josephy und E. H. Riesenfeld: Über die Bildung von Polythionaten.

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

Die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer<sup>1)</sup> stellen Salze der Polythionsäuren mit aromatischen Basen, z. B. Anilin, dar. Die angegebenen Darstellungsweisen für diese Salze beruhen mit einer Ausnahme (vergl. später) auf der doppelten Umsetzung zwischen einem Alkalipolythionat und Anilin-Chlorhydrat.

In vorliegender Arbeit wurde eine direkte Darstellungsweise der Anilin-polythionate ausgearbeitet:

Kalium-trithionat läßt sich in einfacher Weise durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kalium-thiosulfat gewinnen<sup>2)</sup>. Die Reaktion wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Es wurde versucht, dieses Schema auf die Darstellung von Anilin-trithionat zu übertragen. Anilin-thiosulfat wurde nach dem Deutschen Reichspatent 400193 durch doppelte Umsetzung von Natrium-thiosulfat mit Anilin-Chlorhydrat hergestellt. Das so erhaltene Salz, das noch durch Kochsalz und Anilin-Hydrochlorid verunreinigt war, wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert. Zwecks Darstellung des Anilin-trithionats wurde das reine Anilin-thiosulfat bei Zimmer-Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst und sofort nach dem Auflösen Schwefeldioxyd unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Mit dem Einleiten des Gases muß deshalb sehr schnell nach dem Lösen begonnen werden, weil die konzentrierte wäßrige Lösung des Anilin-thiosulfats sehr unbeständig ist und Schwefel in feiner Verteilung ausscheidet. Aus der Lösung, die sich bei dem Einleiten von Schwefeldioxyd sofort gelb färbt, fiel kein Schwefel aus. Die klare, gelbe Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingengt; die gelbe Farbe verblaßte langsam wieder, und aus der konzentrierten farblosen Flüssigkeit krystallisierte in langen, weißen Nadeln ein Salz aus, das sich nach näherer Untersuchung nicht als das erwartete Anilin-trithionat, sondern als reines Anilin-tetrathionat erwies.

Diese Darstellungsmethode eines Tetrathionats hat anderen Methoden gegenüber den Vorzug, daß ihre Ausführung äußerst einfach ist, daß ein Verbrauch technisch wertvoller Chemikalien, wie Jod (vergl. die übliche Darstellungsweise aus Jod und Thiosulfat bei Sander<sup>3)</sup>), vermieden wird, und daß das Salz nicht mit den üblichen Verunreinigungen, wie Thiosulfat oder die übrigen Polythionate, behaftet, sondern in reiner Form erhalten wird, so daß es keiner weiteren Umkrystallisation mehr bedarf.

Die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer<sup>4)</sup> geben ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Anilin-tetrathionat an: Sie versetzen eine Lösung von Natrium-thiosulfat mit einer Lösung von Anilin in konz. Salzsäure bei Gegenwart von Arsenrioxyd, erwärmen auf 50°, filtrieren Arsentrisulfid und Schwefel ab und dampfen zur Krystallisation ein. Dieses

<sup>1)</sup> Deutsch. Reichs-Pat. 400192.

<sup>2)</sup> Riesenfeld, Josephy und Grünthal, Ztschr. anorgan. Chem. **126**, 281 [1924].

<sup>3)</sup> Sander, Ztschr. angew. Chem. **28**, 273 [1915].      <sup>4)</sup> l. c.

Verfahren, das im wesentlichen mit der Methode von Raschig<sup>5)</sup> übereinstimmt, nur daß dieser nicht bei Gegenwart von Anilin-Hydrochlorid arbeitet, ließ bei sachgemäßer Abänderung primär die Bildung von Pentathionat und Tetrathionat nur als dessen Zersetzungsprodukt erwarten und wurde daher zur Darstellung von Anilin-pentathionat eingeschlagen. Wesentlich für die Ausbeute an Anilin-pentathionat ist gute Kühlung des Reaktionsgemisches mit Eis-Kochsalz-Mischung, denn die Reaktion zwischen Natrium-thiosulfat und konz. Salzsäure vollzieht sich unter starker Wärmeentwicklung, und wie die anorganischen Polythionate, so zersetzt sich auch das Anilin-Salz leicht bei erhöhter Temperatur. Wie schon Raschig<sup>6)</sup> gezeigt hat, verläuft die Reaktion zwischen Thiosulfat und Säure auch bei Gegenwart von arseniger Säure nur langsam und kommt erst in etwa 12 Stdn. zum Stillstand. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch etwa 1 Tag stehen gelassen und dann erst Schwefel und Arsentrisulfid abfiltriert. Die klare, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung — der anfangs auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet allmählich — scheidet nach der Filtration keinen Schwefel mehr aus, in ihr ist Pentathionat nachweisbar. Die Lösung wurde im Vakuum-Lixsiccator über Schwefelsäure eingengt. Die erste Krystallfraktion enthielt wenig Polythionate, dann krystallisierte fast reines Anilin-tetrathionat aus. Die Hauptmenge der nächsten Fraktion war Kochsalz, und schließlich schied sich das Anilin-pentathionat mit aus, aber meist stark mit Anilin-tetrathionat vermischt. Es wurde also unter Innehaltung der oben genannten Bedingungen nach derselben Reaktion, nach der die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer Anilin-tetrathionat gewinnen, sowohl dieses als auch ein Gemisch von Anilintetra- und -pentathionat erhalten. Eine Trennung der beiden Salze wurde nicht versucht.

Reines Anilin-pentathionat wurde gewonnen, indem nach Raschig (l. c.) Pentathionsäure hergestellt und diese statt mit Kaliumacetat mit Anilin neutralisiert wurde.

In trockenem Zustande sind die Anilin-polythionate und das Anilin-thiosulfat bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Die Lösungen dieser Salze reagieren stark sauer. Das trockne Anilin-thiosulfat zerfällt bei 80° in Anilin, Schwefeldioxyd und Schwefel. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, es krystallisiert in feinen Nadeln. Die wäßrige Lösung scheidet auch bei Zimmer-Temperatur allmählich Schwefel aus. Fügt man zu der frisch bereiteten Lösung von Anilin-thiosulfat verd. Salzsäure, so findet indessen die Schwefel-Ausscheidung langsamer statt als in einer mit Salzsäure angesäuerten äquivalenten Lösung von Natrium-thiosulfat. In der Anilin-thiosulfat-Lösung fällt nicht nur weniger Schwefel aus, sondern er scheidet sich auch in feinerer Verteilung ab als in der Vergleichslösung von Natrium-thiosulfat, so daß beim Ansäuern von Anilin-thiosulfat blauer Schwefel erhalten wurde.

Anilin-tetrathionat ist sowohl trocken als auch in Lösung sehr beständig. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Es krystallisiert aus Wasser in langen, weißen Prismen, die bei langsamer Krystallisation mehr als 1 cm Länge erreichen. Die Krystalle können

<sup>5)</sup> Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 275, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin [1921].

<sup>6)</sup> l. c., S. 280.

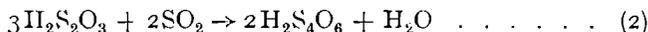
monatelang unverändert aufgehoben werden. In der wäßrigen Lösung tritt erst bei längerem Erhitzen Zersetzung ein.

Anilin-pentathionat wurde nur in schlecht kristallisiertem Zustande erhalten. Seine Lösung ist viel unbeständiger als die des Tetrathionats. Das Anilin-pentathionat wird allmählich unter Schwefel-Abscheidung zum Tetrathionat abgebaut.

Daß die Reaktion zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd beim Kaliumsalz zum Trithionat, beim Anilin-Salz jedoch zum Tetrathionat führt, beweist, daß das für die Bildung des Kalium-trithionats angegebene Reaktionsschema:



keineswegs eine quantitativ verlaufende Reaktion darstellt. Man könnte nun versucht sein, andererseits ein stöchiometrisches Reaktionsschema für die Bildung von Tetrathionat aus Thiosulfat und Schwefeldioxyd aufzustellen, wobei man zu der Gleichung:



gelangt. Die experimentell gefundene Tetrathionat-Ausbeute betrug mehr als 60% der nach dieser Gleichung aus dem angewandten Thiosulfat berechneten Menge. Dennoch wird auch dieses Schema keine quantitativ verlaufende Reaktion darstellen, sondern beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Thiosulfat-Lösung werden primär alle drei Polythionate gebildet, und dasjenige der drei Salze fällt jeweils aus, dessen Löslichkeitsprodukt zuerst erreicht wird. Pentathionat bildet sich ja wie bekannt aus dem Thiosulfat schon durch bloßes Ansäuern. In der Mutterlauge des Tetrathionats ließ sich auch tatsächlich Pentathionsäure sowohl mit Natronlauge als auch mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung nachweisen, wenn es auch nicht gelang, aus dieser Lösung noch kristallisiertes Anilin-pentathionat zu erhalten. Dieses kann sich andererseits auch sekundär aus Tetrathionat und Schwefel gebildet haben. Daß die beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Anilin-thiosulfat-Lösung gelb werdende Lösung tatsächlich kolloidalen Schwefel, der bekanntlich leicht addiert wird, gelöst enthält, beweist die Tatsache, daß bei Gegenwart eines Lanthansalzes schon während des Einleitens von Schwefeldioxyd Schwefel ausflockt, während bei Abwesenheit von Fremdsalzen überhaupt kein Schwefel ausgeschieden wird.

#### Zusammenfassung.

1. Die zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd stattfindende Reaktion, die beim Kaliumsalz zu reinem Kalium-trithionat führt, führt vom Anilin-thiosulfat ausgehend zu reinem Anilin-tetrathionat und liefert ein einfaches Verfahren zur Darstellung dieses Salzes.

2. Die Möglichkeit, je nach der Natur des Kations aus der gleichen Lösung einmal Trithionat und ein andermal Tetrathionat zu erhalten, wird dadurch erklärt, daß bei der Reaktion alle drei Polythionate gebildet werden, und daß das Salz mit der geringsten Löslichkeit ausgeschieden wird.

3. Es wird aus Pentathionsäure und Anilin Anilin-pentathionat dargestellt.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.