

### 63. Ernst Weitz und Fritz Achterberg: Über höhere Polythionsäuren, I. Mittel.: Die Hexathionsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. Januar 1928.)

Die vorliegende Untersuchung ist ausgegangen von folgender, beim analytischen Unterricht schon vor längerer Zeit gemachter Beobachtung<sup>1)</sup>: Säuert man eine wäßrige Lösung, die Alkali-thiosulfat und -nitrit in geeigneten Mengenverhältnissen enthält, mit Salz- oder Schwefelsäure an, so färbt sie sich unter Erwärmung und Stickoxyd-Entwicklung schnell vorübergehend braun, dann grün, verblaßt dann — über gelbgrün und gelb — nach einiger Zeit wieder, bleibt jedoch vollkommen klar; eine Abscheidung von Schwefel tritt hingegen sofort ein, wenn man die — bereits entfärbte oder noch grüne bis gelbe — Lösung mit Alkalilauge alkalisch macht. Es lag nahe anzunehmen, daß sich in der Lösung, die auch die sonstigen Reaktionen der Polythionsäuren zeigte, Pentathionsäure gebildet habe, daß also die salpetrige Säure dieselbe eigenartige Umwandlung der Thio-schwefelsäure bewirke wie die arsenige Säure bei der bekannten Darstellung der Pentathionsäure nach Raschig<sup>2)</sup>.

Bei der näheren Untersuchung fanden wir dann aber in dem Reaktionsgemisch keine Penta-, sondern Hexathionsäure neben Tetrathionsäure. Während die niedrigeren Polythionsäuren schon lange bekannt und besonders auch in neuerer Zeit eingehend untersucht sind<sup>3)</sup>, ist die Existenz der Hexathionsäure bisher noch nicht einwandfrei festgestellt. Debus<sup>4)</sup> hat zwar bei seinem sehr gründlichen Studium der in der „Wackenroder'schen Flüssigkeit“ enthaltenen Polythionsäuren gefunden, daß die nach dem Auskrystallisieren des (Kalium-) Tetra- und Pentathionats zurückbleibende Mutterlauge mehr Schwefel enthält als einem Pentathionat entspricht, und hat durch Eindunsten dieser Lösung gelblichweiße, warzenförmige Aggregate, ohne erkennbare Krystallstruktur, erhalten, die noch etwas Schwefel und Sulfat enthalten, und deren Analyse, nach Anbringung einer Korrektur für die Verunreinigungen, einigermaßen auf die Formel eines wasserhaltigen Kalium-hexathionats,  $K_2S_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , stimmte; neuerdings<sup>5)</sup> ist jedoch, z. T. auf Grund theoretischer Erwägungen, die von Debus angenommene Existenz der Hexathionsäure fast allgemein angezweifelt bzw. ganz in Abrede gestellt worden. In dem kürzlich erschienenen Teil von Abeggs Handbuch<sup>6)</sup> heißt es denn auch: „die von Debus untersuchten Flüssigkeiten dürften Gemische von Pentathionsäure und kolloidal gelöstem Schwefel sein“.

Bei unseren Bemühungen, die in der angesäuerten Thiosulfat-Nitrit-Lösung enthaltene, mit Alkalilauge Schwefel abscheidende Polythionsäure

<sup>1)</sup> Es ist auffällig, daß die Erscheinung in der analytischen Lehrbuch-Literatur (soweit mir bekannt) nicht erwähnt ist. Prof. Thiele, dem ich seinerzeit meine Beobachtung mitteilte, glaubte sich zu erinnern, daß er vor Jahren, noch in seiner Münchener Zeit, durch H. v. Pechmann von dieser Reaktion gehört habe. Weitz.

<sup>2)</sup> F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 275 [1924]; die Bildung der Pentathionsäure bei dieser Reaktion ist zuerst beobachtet von Th. Salzer, B. **19**, 1696 [1886].

<sup>3)</sup> vergl. Abeggs Handbuch **4**, I, I, 541ff. [1927].

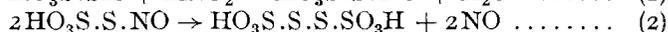
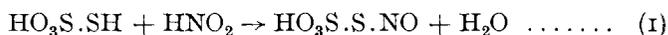
<sup>4)</sup> A. **244**, 110ff. [1888].

<sup>5)</sup> F. Raschig, l. c., S. 275, 287; E. H. Riesenfeld und G. W. Feld, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 225 [1921].

<sup>6)</sup> l. c., S. 541.

als Kaliumsalz zu fassen, haben auch wir zuerst nur die gleichen kleinen, kugeligen Aggregate wie Debus erhalten, schließlich ist es aber doch gelungen, das durch eine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete und merkwürdige Löslichkeits-Verhältnisse (vergl. Versuchsteil) aufweisende Kaliumhexathionat,  $K_2S_2O_6$ , in wasser-freien, schneeweißen Krystallen analysenrein zu isolieren, und zwar in relativ guter Ausbeute: etwa 20 g aus 80 g kryst. Kalium-thiosulfat. Die Menge des gleichzeitig entstandenen Tetrathionats ist ungefähr halb so groß. Pentathionat konnte nicht nachgewiesen werden, ist also jedenfalls nicht in wesentlichen Mengen gebildet worden. Die Darstellung des leichter löslichen, noch schwerer krystallisierbaren Natrium-hexathionats haben wir vorerst noch aufgeschoben.

Den Reaktionsverlauf bei der Bildung von Tetrathionsäure aus Thio-schwefelsäure und salpetriger Säure kann man sich sehr einfach so vorstellen, daß nach Gl. 1 zunächst eine Nitrosoverbindung  $HO_3S.S.NO$ , die „Nitrosyl-thioschwefelsäure“<sup>7)</sup>, entsteht, die dann weiter nach Gl. 2 in Tetrathionsäure und Stickoxyd zerfällt, was also auf eine einfache



Oxydation der Thio-schwefelsäure hinausläuft. Für die intermediäre Bildung einer Nitrosoverbindung sprechen auch die Färbungen, die im Anfang der Umsetzung eintreten<sup>8)</sup>.

Wie die Hexathionsäure entsteht, ist hingegen vorerst noch ganz dunkel; jedenfalls braucht die Umwandlung der Thio-schwefelsäure nur zu einem Teil den Weg über die Nitrosyl-thioschwefelsäure zu nehmen; denn die erforderliche bzw. günstigste Nitrit-Menge beträgt weniger als 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Thiosulfat; außerdem aber entsteht auch dann, wenn man molekulare<sup>9)</sup> Mengen der beiden Salze (beide in  $1/10$ -mol. Lösung) anwendet, d. h. unter den Bedingungen, die eine quantitative Bildung von Tetrathionat nach Gl. 1 und 2 erlauben würden, immer auch noch Hexathionat. Die kleinste Nitrit-Menge, die man anwenden muß, um die Schwefel-Ausscheidung beim Ansäuern einer Thiosulfat-Lösung (mit so viel *n*-Säure, daß alle salpetrige Säure und Thio-schwefelsäure frei wird) zu verhindern, ist verschieden je nach den Reaktionsbedingungen: schüttelt man das Nitrit-Thiosulfat-Gemisch nach dem Ansäuern eben nur schnell um, zur gleichmäßigen Verteilung, so ist, wenn beide Salz-Lösungen  $1/10$ -molar sind, 1 Mol. Nitrit auf 2 Mol. Thiosulfat nötig; hält man hingegen die Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz der Säure — in einem geräumigen Kolben — dauernd in Bewegung, so genügt 1 Mol. Nitrit auf 4–5 Mol. Thiosulfat. Der geringe Nitrit-Verbrauch in letzterem Falle ist darauf zurückzuführen,

<sup>7)</sup> Dieselbe Nitrosyl-thioschwefelsäure ist kürzlich von Manchot und Kaeß, B. **60**, 2179 [1927], als Zwischenprodukt für die Entstehung der Tetrathionsäure bei der Darstellung des Nitroso-nickel(I)-thiosulfat-kaliums angenommen worden; vergl. auch Manchot und Gall, B. **60**, 2320 [1927].

<sup>8)</sup> vergl. dazu die roten bzw. grünen Nitrosyl-mercaptide (Alkyl-thionitrite), R.S.NO, die ebenfalls z. T. leicht in Stickoxyd und Disulfide zerfallen, H. Rheinboldt, B. **59**, 1311 [1926]; Lecher und Siefken, B. **59**, 1314, 2594 [1926]; s. a. das grüne Triphenylmethyl-thionitrit von Vorländer und Mittag, B. **52**, 422 [1919].

<sup>9)</sup> Ob auch in diesem Falle ein Teil der Thio-schwefelsäure von vornherein nicht in die Nitrosoverbindung verwandelt wird oder ob diese letztere z. T. eine andere Zersetzung als in Gleichung 2 angegeben erleidet, mag noch unentschieden bleiben.

daß das reichlich entwickelte Stickoxyd im offenen Gefäß mit dem Luft-Sauerstoff wieder salpetrige Säure zurückbildet, die dann von neuem an der Reaktion teilnimmt; läßt man nämlich die Umsetzung in einer Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre ablaufen, so ist zur Verhinderung der Schwefel-Fällung auch bei starkem Umschütteln 1 Mol. Nitrit auf 2 Mol. Thiosulfat nötig. Geht man mit der Nitrit-Menge wesentlich höher, über das Verhältnis 1:1 hinaus, so tritt beim Ansäuern wieder die Ausscheidung von Schwefel ein. Die Hexa- und ebenso die niedrigeren Polythionsäuren werden nämlich durch salpetrige Säure unter Auftreten von freiem Schwefel zersetzt.

Beim Arbeiten mit  $\frac{1}{1}$ -molarer Nitrit- und Thiosulfat-Lösung (und 5–6-n. Säure) ist das kleinste zulässige Mol.-Verhältnis „ohne Schütteln“ ebenfalls ca. 1:2, „mit Schütteln“ 1:3–4; die Schwefel-Abscheidung kommt aber schon bald wieder, wenn man das Verhältnis 1:2 überschreitet; die relativen Mengen der beiden Salze lassen sich also hier nur innerhalb recht enger Grenzen variieren. In noch konzentrierteren Lösungen, wie sie bei der präparativen Gewinnung des Hexathionats vorteilhaft benutzt werden, muß man sogar unterhalb des Mol.-Verhältnisses 1:2 bleiben und kräftig (an der Luft) schütteln, wenn man überhaupt noch klare Lösungen erhalten will.

Die nach den passenden Mengenverhältnissen usw. hergestellte saure Reaktionsflüssigkeit enthält, abgesehen von den Polythionsäuren, noch reichlich freie schweflige Säure, die nach dem Aufhören der NO-Entwicklung sich schon durch den Geruch bemerkbar macht. Ferner läßt sich mit Bariumsalz in der Lösung Sulfat nachweisen; die Bariumsulfat-Fällung tritt aber nicht sofort ein und kommt auch erst nach einiger Zeit (bei schwachem Erwärmen erheblich schneller) zum Stillstand. Die Schwefelsäure scheint sich also erst allmählich zu bilden; sie kann nicht durch Zersetzung einer Polythionsäure entstanden sein — da die Lösung sonst Schwefel abscheiden müßte —, vielleicht ist sie das Spaltprodukt einer Schwefel-Stickstoff-Säure, etwa der Nitrilo-sulfonsäure, die sich bekanntlich in saurer Lösung aus schwefliger und salpetriger Säure bildet und bei Gegenwart von Bariumsalz durch Säure leicht hydrolysiert wird; die dabei zu erwartende Amino-sulfonsäure hat sich allerdings in dem Polythionat-Gemisch bis jetzt nicht nachweisen lassen<sup>10)</sup>. Da jedoch andererseits bei besonderen Versuchen, wo die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Thio-schwefelsäure im CO<sub>2</sub>-Strom vorgenommen wurde und die dabei entwickelten, vollständig farblosen Stickoxyde quantitativ in einem Azotometer aufgefangen wurden, nur 50–60% des Nitrit-Stickstoffs in Gestalt von Stickoxyd gefaßt werden konnten, da ferner hernach in der Reaktionsflüssigkeit sich keine Stickstoff-Sauerstoff-Säure nachweisen ließ, muß jedenfalls noch irgendeine andere Stickstoffverbindung neben dem NO entstanden sein.

Von dieser Verbindung, die vielleicht nur ein Nebenprodukt ist, abgesehen, muß aber die frische Reaktionslösung nach der Zersetzung der hypothetischen Nitrosyl-thioschwefelsäure oder sonstiger farbiger „Nitrosoverbindungen“ noch andere Stoffe enthalten, die für das In-Lösung-Bleiben des Schwefels und demnach wohl auch als Zwischenprodukte bei der Bildung der Hexathionsäure von Bedeutung sind. Saugt man nämlich

<sup>10)</sup> Beim Versuch, die Amino-sulfonsäure durch HNO<sub>2</sub> zu zersetzen usw., werden auch die Polythionsäuren (s. o.) zerstört.

bei der Darstellung des Kalium-hexathionats (bei der das Kalium-nitrit- und -thiosulfat-Gemisch mit viel konz. Salzsäure versetzt wird) das durch die Salzsäure in großer Menge ausgefällte Chlorkalium sogleich nach dem Verschwinden der Grünfärbung, d. h. einige Minuten nach Beginn des Versuchs, an der Saugpumpe ab, so tritt bald eine kräftige Trübung durch abgeschiedenen Schwefel ein; läßt man die Reaktionsflüssigkeit hingegen zunächst stehen, bis sie so gut wie farblos ist (ca.  $\frac{1}{2}$  Stde.), so bleibt sie dann beim Absaugen des Chlorkaliums klar. Durch das Evakuieren wird also offenbar eine flüchtige Verbindung entfernt, die für die Reaktion nötig ist; das kann wohl nur  $\text{SO}_2$  sein. Außerdem aber muß noch eine andere Verbindung mitspielen; denn die eben gelb gewordene Lösung verbraucht, auch nach Zusatz von Formaldehyd, der die schweflige Säure bindet<sup>11)</sup>, noch reichlich Jod, während nach  $\frac{1}{2}$  Stde. der Jodverbrauch fast auf Null gesunken ist. Ob es sich hierbei um freie Thio-schwefelsäure oder um irgendein niedriges Schwefeloxyd bzw. eine davon abgeleitete Säure<sup>12)</sup> handelt, mag dahingestellt bleiben.

Die in Gestalt ihres Kaliumsalzes recht beständige Hexathionsäure ist, wie die andern Polythionsäuren, eine starke zweibasische oder richtiger „zweifach-einbasische“<sup>13)</sup> Säure. Sie gibt dieselben Reaktionen wie die Pentathionsäure: Schwefel-Ausscheidung mit Alkali, einen gelben Niederschlag mit Quecksilber (I)-nitrat, mit Quecksilber (II)-chlorid eine gelblich-weiße Fällung, mit Kupfersulfat keine Reaktion (Unterschied von Trithionat), mit ammoniakalischer Silber-Lösung zunächst eine Braunfärbung, dann einen Niederschlag von schwarzem Sulfid; ein ziemlich scharfer — wenn auch nur gradueller — Unterschied, den übrigens schon Debus (l. c.) gefunden hat, zeigt sich aber im Verhalten gegen Ammoniak: während durch Zusatz von verd. Ammoniak zu einem Pentathionat nur sehr langsam, nach 5—10 Min., eine schwache, allmählich zunehmende Ausscheidung von Schwefel erzeugt wird, tritt diese Fällung beim Hexathionat viel schneller, in nicht zu verdünnten Lösungen nach einigen Sekunden, und reichlicher ein; dabei entsteht als erstes faßbares Produkt das Tetrathionat. Ähnlich wie Ammoniak, wiederum gegen Hexa- und Pentathionat verschieden, verhält sich Sodalösung. Alkalisulfit baut das Hexathionat, ebenso wie das Penta- und das Tetrathionat<sup>14)</sup>, schnell zu Trithionat ab unter Übergang in Thiosulfat.

Bei der Suche nach anderen Hexathionaten, die vielleicht zur leichteren Identifizierung der Säure dienen könnten, haben wir gefunden, daß Hexammin-kobalti- und -chromi-chlorid bzw. -nitrat, sowie *trans*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid (Praseo-dien-kobalti-

<sup>11)</sup> vergl. Kurtenacker, Ztschr. analyt. Chem. **24**, 56 [1924].

<sup>12)</sup> Über die Annahme und den Nachweis solcher Zwischenprodukte bei der Bildung der anderen Polythionsäuren in der Wackenroderschen Flüssigkeit usw. s. z. B. Debus, A. **244**, 163 [1888]; E. Heinze, Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 109 [1919]; Riesenfeld und Feld, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 265 [1921]; F. Foerster und Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 86 [1922], **155**, 161, 165 [1926]; B. **57**, 258 [1924]; Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 284 [1924].

<sup>13)</sup> E. Weitz und Stamm, Ztschr. Elektrochem. **31**, 547 [1925].

<sup>14)</sup> Kurtenacker und Kaufmann, Ztschr. anorgan. Chem. **148**, 225 [1925]; F. Foerster und Centner, ebenda **157**, 45 [1926].

chlorid) mit dem Kalium-hexathionat krystallinische Fällungen<sup>15)</sup> geben, und zwar ist das Praseo-dien-kobaltisalz durch besonders gute Krystallisierbarkeit ausgezeichnet. Auch die niedrigen Polythionate geben sämtlich wohl krystallisierte Praseo-dien-kobaltisalze. Ähnlich den voluminösen komplexen anorganischen Kationen verhält sich das relativ voluminöse organische Kation des Benzidins: es bildet ein schön krystallisiertes, schwer lösliches Hexathionat, das der Zusammensetzung 1 Benzidin + 1 Hexathionsäure entspricht. Die drei niedrigeren Polythionsäuren geben wiederum analoge Benzidin-Salze; diese Salze sind für die Analyse der betr. Polythionsäuren sehr wertvoll, da sie wasser-frei sind und sich, wie das Benzidin-Sulfat nach Raschig<sup>16)</sup>, unmittelbar alkalimetrisch titrieren lassen (Äquiv.-Gewichts-Bestimmung). Nach Oxydation mit Brom, wodurch der Schwefel vollständig in Schwefelsäure übergeht, kann man dann auch diesen noch quantitativ bestimmen und hat damit eine vollständige Analyse der Polythionsäure.

Nachdem wir so, von einer zufälligen Beobachtung ausgehend, eine glatte Darstellungsweise der Hexathionsäure aufgefunden hatten, fragten wir uns natürlich, ob diese Säure, wie bei der Wechselwirkung von SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S (in der Wackenroderschen Flüssigkeit), nicht auch noch bei anderen, bisher bekannten Reaktionen, die zu Polythionsäuren führen, entsteht, insbesondere etwa bei der Bildung der Pentathionsäure nach Raschig aus Thio-schwefelsäure bei Gegenwart von arseniger Säure. Wir fanden dann tatsächlich in den Mutterlaugen bzw. in den letzten Fraktionen des (Kalium-)Pentathionats, einerlei ob nach Raschig<sup>17)</sup> oder nach der abgeänderten Arbeitsweise von Foerster und Centner<sup>18)</sup> verfahren wurde, zu unserer Überraschung ziemlich beträchtliche Menge von höheren Polythionsäuren, allerdings bis jetzt nicht unsere Hexathionsäure, sondern verschiedene andere Säuren mit z. T. erheblich mehr als 6 Schwefel-Atomen auf 6 Atome Sauerstoff; die Reihe der Polythionsäuren geht also auf jeden Fall viel höher hinauf als man bisher gedacht hat. Näheres hierüber werden wir nächstens in einer vorläufigen Mitteilung berichten.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Kalium-hexathionat (neben Tetrathionat).

Bei den ersten Versuchen, das Kalium-hexathionat zu isolieren, verfahren wir in Anlehnung an die von Raschig bzw. von Foerster und Centner für das Pentathionat angegebene Arbeitsweise so, daß wir die im Vakuum eingedampfte saure Lösung nach Abscheidung der Hauptmenge des Alkali-sulfats oder -chlorids (je nachdem, ob die Zersetzung des Thiosulfat-Nitrit-Gemisches mit Schwefelsäure oder Salzsäure vorgenommen war) mit Kaliumbicarbonat oder einer essigsäure-haltigen Lösung von Kaliumacetat fast abstumpften und danach an der Luft eindunsten ließen. Hierbei wurden aber immer nur die schon von Debus beim Aufarbeiten der Wackenroderschen Flüssigkeit und auch von uns bei Wiederholung des Debusschen Versuches beobachteten kugligen Aggregate erhalten, die sich nicht reinigen

<sup>15)</sup> Nähere Angaben über diese Komplexsalze, die bisher noch nicht analysiert sind, folgen später.

<sup>16)</sup> Ztschr. angew. Chem. **16**, 818 [1903].

<sup>17)</sup> Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 278 [1824].

<sup>18)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **157**, 48 [1926].

ließen. Wir fanden schließlich, daß für die Gewinnung des krystallisierten Kaliumsalzes wesentlich seine Abscheidung aus ziemlich stark mineralsaurer Lösung ist. Daraus ergab sich dann die folgende Darstellungsweise:

In einem 3-l-Rundkolben mit kurzem, weitem Hals werden 200 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser auf  $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  abgekühlt. Dazu gibt man zuerst noch 50 g Eis und dann unter Umschwenken möglichst schnell die Lösung von 80 g krystallisiertem Kalium-thiosulfat<sup>19)</sup> und 12 g 98-proz. Kaliumnitrit in 80 ccm Wasser (Mol.-Verhältnis von Nitrit zu Thiosulfat also etwa 1:3) und schüttelt den aus der Kältemischung herausgenommenen Kolben weiter kräftig um. Die zuerst braune Lösung, die unter starkem Schäumen große Mengen von Stickoxyd entwickelt, wird nach einigen Sekunden grün und dann unter weiterer Abgabe von Stickoxyd im Laufe von 2–3 Min. gelb. Bis zu diesem Punkte muß so umgeschüttelt werden, daß die gesamte innere Kolbenwand dauernd von der Lösung neu benetzt wird, da die in dünner Schicht an den Wänden hängen gebliebene Reaktionsflüssigkeit sonst unter Aufschäumen Schwefel abscheidet<sup>20)</sup>, und diese Zersetzung sich von der Wandschicht hernach in die ganze Reaktionsflüssigkeit fortzieht.

Nun bläst man durch einen kräftigen Luftstrom (Blasebalg) die noch im Kolben enthaltenen Stickoxyde weg (wonach die Lösung stechend nach  $\text{SO}_2$  riecht), setzt den Kolben mindestens  $\frac{1}{2}$  Stde. wieder in die Kältemischung, wonach die Lösung so gut wie farblos ist, saugt dann durch eine Glasnutsche vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und dampft im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe — unter Heizung mit einem auf  $50-60^{\circ}$  erwärmten Wasserbade — möglichst schnell so weit ein, bis etwa 280 ccm Flüssigkeit in der mit fließendem Wasser gekühlten Vorlage kondensiert sind. Dabei scheidet sich zuerst ein grob krystalliner, klarer Niederschlag von Chlorkalium ab bald danach folgt, besonders wenn man den Destillierkolben tief in das Wasserbad eintauchen läßt, zunächst an der „überhitzten“ (die Temperatur der Lösung geht kaum über  $25^{\circ}$ ) oberen Kolbenwand, später auch in der Lösung selber, das Kalium-hexathionat in weißen, krystallinischen Krusten.

Durch Zugabe von ca. 100 ccm Wasser von Zimmer-Temperatur bringt man das ausgeschiedene Chlorkalium möglichst vollständig<sup>21)</sup> wieder in Lösung; das Hexathionat bleibt dabei größtenteils ungelöst. Es wird schließlich abgesaugt, mit wenig Wasser sorgfältig ausgewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute an einmal gewaschenem Produkt, das nur noch etwas Kaliumchlorid und -sulfat enthält, 18–20 g. Wird das Produkt auf der Nutsche gründlicher mit Wasser ausgewaschen, so ist es unmittelbar rein, wie die folgenden Analysen von lufttrockner Substanz zeigen; die Ausbeute ist dann 13–15 g.

<sup>19)</sup> Enthält nach Foerster und Mommsen, B. 57, 258 [1924],  $1\frac{2}{3}$  Mol. Krystallwasser.

<sup>20)</sup> Einwirkung der im Überschuß vorhandenen höheren Stickoxyde ( $\text{HNO}_2$ ) auf die in der Lösung vorhandenen Polythionate.

<sup>21)</sup> Eventuell ungelöstes Chlorkalium läßt sich, nachdem die HCl-haltige Mutterlauge entfernt ist, auf der Nutsche selbst durch mehrmaliges Waschen nur sehr schlecht herauslösen, weil jetzt auch das Hexathionat sich löst.

Zur Schwefel-Bestimmung wurde die wäßrige Lösung mit Brom oxydiert, zur Bestimmung des Kaliums einfach das feste Salz verglüht, wobei es unter Verlust von Schwefel und  $\text{SO}_2$  glatt in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  übergeht.

0.1450, 0.2112, 0.1650 g Sbst.: 0.5544, 0.8172, 0.6376 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3016, 0.4459, 0.5388 g Sbst.: 0.1446, 0.2124, 0.2576 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ . Ber. S 52.5, K 21.4. Gef. S 52.5, 53.1, 53.1, K 21.5, 21.4, 21.5.

Die vom Hexathionat abgesaugte Mutterlauge wurde nach Zugabe von 20 g Kaliumbicarbonat im Vakuum wieder eingedampft bis auf ein Volumen von etwa 150 ccm, danach vom erneut ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und nun mit feingepulvertem Kaliumbicarbonat vorsichtig beinahe neutralisiert; um diesen Punkt nicht zu überschreiten, da auch das Bicarbonat schon die Zersetzung des Hexathionats bewirkt, wurde hierbei als Indicator 2.4-Dinitro-phenol (Umschlag bei  $\text{P}_H = 2-3$ ) zugesetzt. Sobald die erste schwache Gelbfärbung auftrat, wurde abgebrochen und das ausgeschiedene Salz, Kaliumsulfat, abfiltriert; auf vorsichtige Zugabe von Methylalkohol fiel eine weitere Fraktion von Kaliumsulfat, die wieder abgetrennt wurde. Im ganzen wurden etwa 7 g dieses Salzes erhalten.

Die nunmehr durch weiteren Zusatz von Methylalkohol — bis keine Fällung mehr entstand — ausgeschiedene letzte Fraktion, etwa 8 g, bestand in der Hauptsache aus Kalium-tetrathionat, mit geringem Gehalt an Sulfat und Hexathionat. Nach Umkrystallisieren aus Wasser von ca. 80° war das Produkt rein und ließ sich durch die bekannten Reaktionen kennzeichnen. Die methylalkoholische letzte Mutterlauge enthielt noch Chlorkalium und ein Poly-, wahrscheinlich Hexa-thionat; ihre restlose Aufarbeitung steht noch aus.

#### Eigenschaften und Verhalten des Kalium-hexathionats.

Das auf die angegebene Weise isolierte Salz krystallisiert in kleinen, wasser-freien Blättchen ohne scharfe Umrisse; unter dem Polarisations-Mikroskop erweist es sich als doppelbrechend. Es löst sich nach dem Trocknen ziemlich leicht und völlig klar (allerdings oft langsam) in Wasser. In trockenem Zustande ist es recht haltbar: eine etwa 1 Jahr alte, bei der Darstellung besonders sorgfältig ausgewaschene Probe gibt noch heute beim Lösen in Wasser nur eine schwache Opalescenz, mit Bariumsalz gibt sie ebensowenig eine Fällung wie frisch dargestelltes Salz.

In auffälligem Gegensatz zur Beständigkeit des festen Kalium-hexathionats steht die Zersetzlichkeit der wäßrigen Lösung: letztere scheidet schon nach kurzer Zeit — vielleicht infolge der Alkalität des Glases — einen weißen, an den Gefäßwänden haftenden Niederschlag ab (von Schwefel oder einem höheren Polythionat?). Bedeutend haltbarer werden die Lösungen nach Zusatz von etwas Säure.

Abgesehen von dieser Zersetzlichkeit, zeigt das Salz überhaupt eine sehr kleine Tendenz, aus wäßrigen, nur schwach angesäuerten Lösungen zu krystallisieren. Man kann es zwar umkrystallisieren durch Lösen in essigsäure-haltigem Wasser bei 30–40° und Versetzen mit dem gleichen Vol. Alkohol; beim Erkalten kommt es dann in kleinen, kugligen Krystall-Aggregaten heraus. Viel leichter krystallisiert es aber aus Lösungen, die ziemlich stark mineralsauer sind. Sättigt man z. B. eine 2-n. Salzsäure bei 80° durch kurzes Erhitzen mit dem Salz, so krystallisiert es beim

Abkühlen teilweise wieder heraus; aus solchen salzsäure-haltigen, nicht hingegen aus rein wäßrigen, Lösungen läßt es sich auch dadurch krystallisiert abscheiden, daß man ein festes anderes Alkalisalz, z. B.  $K_2SO_4$ , zusetzt. Man hat beinahe den Eindruck, als ob die rein wäßrigen Lösungen des Kalium-hexathionats nicht mehr, oder nur noch teilweise, echte krystalloide Lösungen seien, etwa wie die Lösungen von Seife, und daß nur die — bei Gegenwart der Mineralsäure — entstehende freie<sup>22)</sup> Hexathionsäure echte Lösungen gibt. Zu dieser Anschauung, die zunächst nur mit Vorbehalt erwähnt sei, veranlassen uns insbesondere die Beobachtungen, die wir an den noch höheren Polythionaten gemacht haben.

Über das Verhalten des Hexathionats gegen die üblichen Polythionat-Reagenzien ist das Wichtigste schon im allgemeinen Teil gesagt. Zur Untersuchung des bei der Einwirkung von Ammoniak auftretenden Reaktionsprodukts wurden 5 g Hexathionat in 30 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm 2-n. Ammoniak 2 Min. stehen gelassen, die Lösung, aus der sich reichlich Schwefel abschied, dann mit 3 ccm 2-n. Salzsäure angesäuert, wobei der Geruch von  $SO_2$  auftrat und langsam weiter Schwefel ausfiel, schließlich filtriert und mit Methylalkohol bis zum Auftreten einer schwachen Trübung versetzt: erhalten 3 g Kalium-tetrathionat, als solches erkannt durch die allgemeinen Eigenschaften der Polythionsäuren und das Fehlen der besonderen Reaktionen der Tri- und der Pentathionsäure.

Zur Bestimmung des bei der Einwirkung von Natriumsulfit abgegebenen Schwefels wurde, nach der von Kurtenacker<sup>23)</sup> für das Penta- und Tetrathionat gegebenen Vorschrift, das Hexathionat mit einer ca. 0.4-n. Natriumsulfit-Lösung versetzt, nach einigen Minuten Formaldehyd und Essigsäure zugefügt und das entstandene Thiosulfat mit Jod-Lösung titriert. Auf 0.2422 g ( $\frac{2}{3}$  MMol.) des Salzes wurden verbraucht: 1. 20.2, 2. 20.1 ccm 0.1-n. Jod;  $\frac{2}{3}$  MMol. Hexathionat liefern also 2 MMol. Thiosulfat, d. h. 1 Mol. Hexathionat gibt 3 Atome Schwefel ab und wird, wie die anderen Polythionate, quantitativ zu Trithionat abgebaut.

Beim Versetzen mit verd. (2-n.) Salzsäure und Natriumnitrit färbt sich die Lösung des Hexathionats unter Entwicklung von Stickoxyd grüngelb (diese Färbung verschwindet später wieder) und läßt sofort Schwefel ausfallen<sup>24)</sup>.

<sup>22)</sup> Die Bildung saurer Salze wäre auch möglich, aber bei der „2-fach einbasischen“ Säure unwahrscheinlich.

<sup>23)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **134**, 265 [1924].

<sup>24)</sup> Zum Vergleich haben wir auch das Verhalten der anderen Polythionate gegen salpetrige Säure untersucht:

Das Pentathionat gibt ebenfalls sofort eine grüne Lösung unter Entwicklung von Stickoxyden, wenige Augenblicke danach die Schwefel-Abscheidung.

Auch beim Tetrathionat kommt die gelbgrüne Färbung und die Gasentwicklung sofort, das Ausfallen von Schwefel erst nach einigen Sekunden; eine mit Salzsäure und Bariumchlorid versetzte Tetrathionat-Lösung gibt bei Zusatz von Nitrit augenblicklich die Sulfat-Fällung.

Trithionat bleibt nach Zusatz von Salzsäure und Nitrit einen Augenblick farblos, wird dann braungelb und läßt nach kurzer Zeit (aber deutlich später als das Tetrathionat) unter  $NO$ -Entwicklung Schwefel ausfallen; auch hier tritt, wenn die Lösung vorher mit Bariumchlorid versetzt ist, nach Zufügen des Nitrits die Sulfat-Fällung schneller auf als die des Schwefels.

Dithionat gibt mit salpetriger Säure keine auffällige Reaktion.

## Versuch zur Darstellung des Natrium-hexathionats.

Wegen der Möglichkeit, Natriumsulfat aus seinen wäßrigen Lösungen durch starkes Abkühlen weitgehend auszuschcheiden<sup>25)</sup>, benutzten wir hier zum Ansäuern Schwefelsäure. Zu einer auf etwa  $-15^{\circ}$  abgekühlten Mischung von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 170 ccm Wasser (Rundkolben wie beim Kaliumsalz) fügten wir 200 g zerstoßenes Eis und danach eine Lösung von 100 g kryst. Natrium-thiosulfat und 12 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser. Nachdem die Grünfärbung bei fortwährendem Schütteln vorüber war, wurden die Stickoxyde aus dem Kolben ausgeblasen und das Reaktionsgemisch wieder  $\frac{1}{2}$  Stde. in die Kältemischung gesetzt. Dann saugten wir das ausgeschiedene Natriumsulfat ab, dampften die Lösung im Vakuum auf ca. 100 ccm ein und neutralisierten fast ganz mit Natriumbicarbonat. Beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  schied sich nun wieder Natriumsulfat aus, das ebenfalls abfiltriert wurde. Die etwas sirupöse Lösung erstarrte manchmal schon während des Filtrierens im Laufe von einigen Minuten zu einer weißen Gallerte. Geling es aber, die Lösung ganz abzusaugen, so trat das gleiche „Gerinnen“ nach kürzerer oder längerer Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stde. bis 12 Stdn.) doch ein, und zwar entweder beim Stehen an der Luft oder evtl. auch erst im Vakuum über Schwefelsäure. In Wasser löst sich die Gallerte klar auf und gibt dann mit Ammoniak die für Hexathionsäure charakteristische schnelle Schwefel-Ausscheidung.

## Benzidin-Salze der Hexa-, sowie der Penta-, Tetra- und Trithionsäure.

Diese Salze werden leicht durch doppelte Umsetzung schwach salzsaurer Lösungen der betr. Kalium-polythionate mit der wäßrigen Lösung von reinstem Benzidin-Hydrochlorid<sup>26)</sup> als farblose, feine, oft miteinander verfilzte Nadeln erhalten; ihre Löslichkeit ist relativ gering und scheint vom Tri- bis zum Hexathionat kontinuierlich abzunehmen, immerhin lassen sie sich noch bequem aus heißem Wasser umkrystallisieren. Die Salze zeigen keinen „Schmelzpunkt“, sondern zersetzen sich beim Erhitzen unter Gelb-, Braun- und schließlich Schwarzfärbung.

Zur Analyse werden die über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten, wasserfreien Salze bei etwa  $60-70^{\circ}$  in Wasser gelöst und dann mit 0.1-n. Alkalilauge, unter Anwendung von Methylrot als Indicator, titriert. Da die Polythionsäuren sämtlich recht starke Säuren sind, lassen sich die Titrationsen glatt durchführen.

Für die Schwefel-Bestimmung wird die neutralisierte Lösung der Benzidin-Salze mit elementarem Brom in reichlichem Überschuß versetzt und dann auf dem Wasserbade (nicht allzu stark) erhitzt, bis im Verlaufe von 3—4 Stdn. die Schwefelbromide vollständig verseift bzw. oxydiert sind und sämtliches unverbrauchte Brom allmählich verdampft ist. Bei dieser Behandlung wird das Benzidin in ein in Wasser unlösliches braunes, krümeliges Produkt verwandelt, das leicht von der Lösung abfiltriert werden kann; der Schwefel der Polythionsäure hingegen bleibt quantitativ in Lösung als Schwefelsäure und kann entweder als Barium- oder als Benzidin-Sulfat (nach Raschig, jedoch ebenfalls mit Methylrot als Indicator) bestimmt werden.

Hexathionat: 1. 0.1508 g Stbst. verbr. 6.35 ccm und das nach der Oxydation gefällte Benzidin-Sulfat dann 38.8 ccm 0.1-n. NaOH. — 2. 0.4532 g Stbst. verbr. 18.7 ccm 0.1-n. NaOH; nach der Oxydation auf 200 ccm aufgefüllt: 50 ccm, mit Benzidin gefällt, verbr. 29.2 ccm 0.1-n. NaOH; 50 ccm gaben 0.3320 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Äq. 237, S 40.8. Gef. Äq. 238, 242, S 41.2, 40.3, 41.2.

Pentathionat: 0.4986 g Stbst. verbr. 22.0 ccm 0.1-n. NaOH; nach der Oxydation auf 200 ccm aufgefüllt: 50 ccm, mit Benzidin gefällt, verbr. 28.7 ccm 0.1-n. NaOH; 50 ccm gaben 0.3268 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Äq. 221, S 36.3. Gef. Äq. 226, S 36.9, 36.1.

<sup>25)</sup> Nach Divers, Journ. chem. Soc. London 67, 1095.

<sup>26)</sup> Die Lösung muß wasserhell sein.

Tetrathionat: 0.2028, 0.1554 g Sbst. verbr. 9.8, 7.6 ccm 0.1-n. NaOH und gaben 0.4644, 0.3472 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Äq. 205, S 31.4. Gef. Äq. 207, 205, S 30.8, 30.7.

Trithionat: 0.1338 g Sbst. verbr. 7.3 ccm 0.1-n. NaOH und gaben 0.2460 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1546, 0.1676 g Sbst. verbr. 8.2, 9.0 ccm 0.1-n. NaOH.

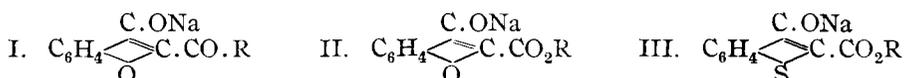
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Äq. 189, S 25.5. Gef. Äq. 183, 188.5, 186.5, S 25.3.

#### 64. K. v. Auwers: Über Alkylierungen.

(Nach Versuchen von Th. Bahr, G. Wegener und Chr. Wiegand.)

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

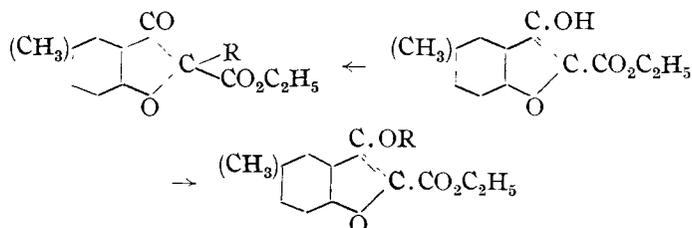
Vor etwa 15 Jahren teilte ich mit<sup>1)</sup>, daß Alkylhaloide und Dialkylsulfate als Alkylierungsmittel sich nicht nur in der Stärke ihrer Wirkung unterscheiden, sondern in bestimmten Fällen auch verschiedene Produkte liefern können. So wurde u. a. festgestellt, daß bei der Behandlung der Natriumsalze von den Typen:



mit Dialkylsulfat regelmäßig *O*-Äther entstehen, während Alkylhaloide Verbindungen nach I und II ganz überwiegend, solche nach III wenigstens zum Teil in *C*-Alkyl-Derivate verwandeln. Gleichzeitig beobachtete man, daß bei den Alkylierungen mit Alkylhaloide das Mengenverhältnis zwischen entstandenem *O*- und *C*-Derivat nicht in allen Fällen das gleiche war, sondern deutlich von der Natur der angewandten Halogenverbindung abhing.

Später wurden ähnliche Verhältnisse bei den Indazolen und verwandten Körpern aufgefunden<sup>2)</sup>, denn beispielsweise auf die Entstehung von 1- oder 2-*N*-Alkyl-indazolen übt — neben den Versuchsbedingungen — die Art des Alkylhaloids einen tiefgehenden Einfluß aus. Erhöhtes Interesse gewannen diese Beobachtungen dadurch, daß hierbei anscheinend die Valenz-Bearspruchung der einzelnen Radikale eine gewisse Rolle spielte, und dies gab Anlaß, diese Alkylierungsvorgänge in einigen Fällen genauer zu studieren.

Gemeinsam mit Hrn. Wegener habe ich zunächst Alkylierungsversuche mit dem 3-Oxy-cumaron-2-carbonsäure-äthylester und dessen 5-Methylderivat angestellt, wobei die Umsetzungen im Sinne des Schemas:



<sup>1)</sup> B. 45, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. B. 54, 1738 [1921], 57, 1098 [1924].