

Methyl- β -naphthyl-äther, Äthyl- β -naphthyl-äther und Azobenzol herangezogen. Ohne die einzelnen Bestimmungs-Daten wiederzugeben, seien nur die Mittelwerte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung „E“ angeführt:

Mol-Proz. Pinen-dichlorid	Mol-Proz. Pinen-dibromid	E gef.	E ber.
100.00	0.00	56.20	56.20
76.55	23.45	62.78	62.00
49.00	51.00	68.36	68.80
25.96	74.04	74.75	74.49
0.00	100.00	80.90	80.90

Bei Lösungsmitteln, die einen Schmelzpunkt über 150⁰ zeigen, ist es angezeigt, die Bestimmungen in einem kleiner dimensionierten Apparat durchzuführen; und zwar soll das Glasgefäß, das mit Glycerin gefüllt ist, 6½ cm Durchmesser und 8 cm Höhe haben. Im übrigen ist die Anordnung und Durchführung der Molekulargewichts-Bestimmungen dieselbe, wie sie von mir⁸⁾ bereits beschrieben wurde.

170. Christian Johannes Hansen: Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf Polythionate.

(Eingegangen am 3. Mai 1933.)

I. Die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden auf Polythionate (Tri-, Tetra- und Pentathionat) sind in verschiedener Hinsicht noch nicht einwandfrei geklärt. Im allgemeinen wird die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff meist formuliert wie folgt: 1) $S_3O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 4 S + 3 H_2O$, 2) $S_4O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 5 S + 3 H_2O$, 3) $S_5O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 6 S + 3 H_2O$, während die Umsetzung mit Sulfiden durch folgende Gleichungen wiedergegeben wird: 4) $S_3O_6'' + S'' = 2 S_2O_3''$, 5) $S_4O_6'' + S'' = 2 S_2O_3'' + S$, 6) $S_5O_6'' + S'' = 2 S_2O_3'' + 2 S$. Nach einer Vermutung von Kurtenacker und Kaufmann¹⁾ soll dabei Schwefelwasserstoff auf Tri- und Tetrathionat zunächst einwirken nach den Gleichungen: 7) $S_3O_6'' + H_2S = 2 S_2O_3'' + 2 H'$, 8) $S_4O_6'' + H_2S = 2 S_2O_3'' + S + 2 H'$, wobei dann die Hälfte des gebildeten Thiosulfates nach der Gleichung: 9) $S_2O_3'' + 2 H' = SO_3H' + S + H'$, zerfällt und nach der Gleichung: 10) $SO_3H' + 2 H_2S + H' = 3 H_2O + 3 S$ mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel weiter reagiert. Durch Summierung der Gleichungen 7) bzw. 8) mit 9) bzw. 10) entstehen dann die Gleichungen 1) und 2) und in analoger Weise die Gleichung 3).

Daß die Gleichungen 1) bis 3) die primären Vorgänge kaum darstellen dürften, zeigt schon die dazu erforderliche hohe Reaktionsordnung. Uns kommt es also darauf an, die erste Reaktionsstufe zu ermitteln. Die weiteren Umsetzungen sind demgegenüber von weniger großer Bedeutung, zumal die Summe der Vorgänge bereits durchaus bekannt geworden ist.

Alle diese Umsetzungen erfordern also je Mol. Polythionat 3 Mol. Schwefelwasserstoff. Wird weniger angewandt, bildet sich bei angesäuerten

⁸⁾ Pirsch, B. **65**, 862 [1932], **66**, 507 [1933].

¹⁾ Kurtenacker u. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 256 [1925].

Tetrathionat-Lösungen, wie schon Debus²⁾ fand, in erheblicher Menge Pentathionat. Kurtenacker und Kaufmann (l. c.), die diese Beobachtung bestätigen, nehmen hierbei in der sauren Lösung eine glatte Kondensation des nach der Gleichung 8) entstehenden S_2O_3'' zu Pentathionat an: 11) $5 S_2O_3'' + 6 H^+ = 2 S_5O_6'' + 3 H_2O$. Dies erscheint jedoch nicht ohne weiteres als zulässig, da eine derart glatte Polythionat-Bildung aus Thiosulfat und Säure bekanntlich nur in Gegenwart von Arsen(III)-Verbindungen erfolgt und bei geringerer Acidität nicht allein Pentathionat entsteht, somit kein zureichender Grund für die Annahme besteht, daß dieser Vorgang hier auf einmal nun so glatt verlaufen soll. Auf diese Dinge wird in einer späteren Veröffentlichung ausführlich eingegangen werden.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pentathionat fehlen genauere Angaben vollkommen.

Nach verschiedenen Angaben soll Tetrathionat mit Schwefelwasserstoff am schnellsten, Trithionat am langsamsten reagieren. In saurer Lösung sollen die Umsetzungen stark verzögert werden. Lediglich nach Ansicht von Overdick³⁾ sollen diese Vorgänge „augenblicklich“ verlaufen.

Die Umsetzung von Sulfiden mit Polythionaten ist neuerdings von Kurtenacker und Goldbach⁴⁾ genauer untersucht worden und soll in verd. Lösungen bei Zimmer-Temperatur nur recht langsam verlaufen, jedoch letzten Endes genau nach den Gleichungen 4)–6), so daß sie zur Bestimmung der Polythionat-Summe benutzt werden kann. Allerdings soll hierzu kurzes Erhitzen bis zur Kochtemperatur erforderlich sein. In bezug auf die Umsetzung des Trithionates bemerkt Raschig⁵⁾, daß hierbei entgegen der Gleichung 4) eine Schwefel-Abscheidung eintritt, die Umsetzung also in zwei Stufen: 12) $S_3O_6'' + S'' = S_2O_3'' + SO_3'' + S$, 13) $SO_3'' + S = S_2O_3''$ verlaufen soll, deren Summe die Gleichung 4) ergibt. Nachgewiesen ist die Entstehung von Sulfit indessen bisher nicht. Kurtenacker und Goldbach bestätigen diese Angaben insofern, als sie bei Zugabe eines Überschusses von Sulfid zu Trithionat eine starke Gelbfärbung beobachteten, die sie auf eine Polysulfid-Bildung durch Auflösung des entstehenden Schwefels in dem überschüssigen Sulfid zurückführen, und die beim längeren Stehen allmählich, beim Aufkochen sofort verschwindet, indem sich entsprechend der Gleichung 13) aus dem gebildeten Sulfit und Polysulfid-schwefel Thiosulfat bildet.

II. Es ist also zunächst die Frage zu prüfen, ob die bei der Schwefelwasserstoff-Einwirkung auf die drei Polythionate angenommene Primärreaktion entsprechend den Gleichungen 7) und 8) wirklich eintritt. Diese Prüfung kann so vorgenommen werden, daß die Schwefelwasserstoff-Einwirkung in Gegenwart von Acetat erfolgt, um so die Konzentration der H-Ionen nach Möglichkeit herabzusetzen. Zugleich ist dabei zu untersuchen, ob unter den Versuchs-Bedingungen Thiosulfat durch Schwefelwasserstoff im Sinne der Gleichungen 9) und 10) angegriffen wird, ob also die unter diesen Umständen zu erwartende H-Konzentration be-

²⁾ Debus, A. **244**, 129 [1888].

³⁾ Overdick, Ztschr. angew. Chem. **43**, 1048 [1930].

⁴⁾ Kurtenacker u. Goldbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 177 [1927].

⁵⁾ Raschig, Ztschr. angew. Chem. **33**, 260 [1920].

reits genügt, um während der Versuchsdauer erhebliche Mengen des entstandenen Thiosulfates weiter zu verändern.

Danach werden Alkalithiosulfate bei Zimmer-Temperatur von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Essigsäure auch noch bei Anwesenheit von Acetat merklich angegriffen, jedoch nicht in solchem Umfange, daß dadurch das Bild im ganzen wesentlich verändert werden würde. In Abwesenheit von Acetat verläuft der Angriff wesentlich schneller. Es zeigt sich hierbei, daß bei der Schwefelwasserstoff-Einwirkung auf Trithionat in acetat-haltiger Lösung wesentlich weniger als 2 Mol. S_2O_3'' je Mol. verbrauchtem H_2S entsteht. Der völlige Verbrauch des Schwefelwasserstoffes dauert auch bei einem erheblichen Trithionat-Überschuß mehrere Stunden, andererseits entsteht, wie schon Raschig richtig vermutet hat, auch noch in alkalischer Lösung mindestens teilweise Sulfit. Wie wir sehen werden, ist daher der Schluß berechtigt, daß die primäre Umsetzung des Trithionates mit Schwefelwasserstoff nicht nach der Gleichung 7) verläuft. Eher würde man eine der Gleichung 12) von Raschig entsprechende Umsetzung: 14) $S_3O_6'' + H_2S = S_2O_3'' + SO_3'' + S + 2H'$ anzunehmen haben. Hierbei würde dann mit unverbrauchtem H_2S in der acetat-haltigen Lösung aus dem hier entstehenden Bisulfit sich Thiosulfat und Trithionat bilden⁹⁾, welch letzteres allmählich wieder verschwinden müßte. In jedem Falle treten hier also so verwickelte sekundäre Umsetzungen ein, daß die erste Umsetzungsstufe nicht mehr unmittelbar nachgewiesen werden, sondern nur mit einiger Sicherheit erschlossen werden kann, insofern es sich also darum handelt, zu ermitteln, ob als erster Vorgang der nach der Gleichung 7) eintritt oder nicht. Daß er nicht eintritt, ist daher als sicher anzunehmen, umsomehr, als auch in alkalischer Lösung zunächst keine glatte Thiosulfat-Bildung eintritt.

Tetra- und Pentathionat ergeben im Gegensatz zum Trithionat in acetat-haltiger Lösung mit Schwefelwasserstoff in ganz kurzer Zeit (weniger als 1 Min.) bei Zimmer-Temperatur nach bzw. analog der Gleichung 8) je Mol. H_2S genau 2 Mol. S_2O_3'' , wenn weniger als 1 H_2S je Mol. Polythionat angewandt wird. Das gilt auch noch, wenn der acetat-haltigen Lösung von vornherein Essigsäure zugesetzt wird. Diese wirkt bereits deutlich verzögernd. Neutrale, acetat-freie Lösungen reagieren bei allen Polythionaten wesentlich langsamer, noch langsamer, wie bereits bekannt, mineralsaure Lösungen.

Während in acetat-haltigen Trithionat-Lösungen bei einer molaren Konzentration von etwa 0.1 und weniger und einem Verhältnis $S_3O_6'' : H_2S > 1$ bei etwa 15⁰ der Schwefelwasserstoff in etwa 6 Stdn. verschwindet, brauchen anfangs neutrale Lösungen in Abwesenheit von Acetat dazu bereits etwa 2 Wochen, während in einer schwefelsäure-haltigen Lösung der Schwefelwasserstoff noch nach 4 Wochen nicht völlig verschwunden war.

Wesentlich schneller reagieren Tetra- und Pentathionat-Lösungen. In acetat-haltiger Lösung ist der Schwefelwasserstoff nach etwa 15–20 Sek. verbraucht. Ist von vornherein Essigsäure vorhanden, dauert die Umsetzung merklich länger, und zwar etwa 5 Min. Eine anfangs neutrale acetat-freie Tetrathionat-Lösung war in etwa 48 Stdn., eine schwefelsäure-haltige erst in etwa 144 Stdn. schwefelwasserstoff-frei. Bei einer anfangs neutralen Pentathionat-Lösung dauerte der erstere Vorgang etwa 72 Stdn., also deutlich länger als beim Tetrathionat. Die Angaben von Kurtenacker und Kauf-

⁹⁾ Hansen, Chem.-Ztg. 57, 25 [1933].

mann über die Unterschiede in der Reaktions-Geschwindigkeit der einzelnen Polythionate gegenüber Schwefelwasserstoff sind also zutreffend.

Wie in vielen anderen Fällen verhält sich also Trithionat auch gegen Schwefelwasserstoff wesentlich anders als die höheren Polythionate, bei denen das erste Reaktions-Stadium der bereits von Kurtenacker und Kaufmann geäußerten Vermutung entspricht. Hierauf wird in einer späteren Veröffentlichung in anderem Zusammenhang noch eingegangen werden.

Ähnlich Unterschiede wie im Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff zeigen auch Trithionat einerseits, Tetra- und Pentathionat andererseits gegen Alkalisulfide. Während bei Zimmer-Temperatur und etwa 0.1-mol. oder noch verdünnteren Lösungen eine den Betrag der Gleichung 4) nicht erreichende Menge Alkalisulfid erst in mehreren Stunden verbraucht ist, reagieren unter gleichen Bedingungen Tetra- und Pentathionat fast augenblicklich, und erst die letzten Spuren verbrauchen etwas mehr Zeit zum Verschwinden. Man kann also diese Polythionate mit eingestellter Schwefelnatrium-Lösung und Tüpfeln auf Bleipapier entsprechend der bekannten Zink-Bestimmungsmethode nach Schaffner direkt titrieren. Zur Bestimmung von Trithionat muß dagegen entweder mit einem Überschuß von Alkalisulfid einige Stunden stehengelassen oder kurz aufgeköcht werden. In jedem Falle ist das Ergebnis genau das der Gleichungen 4)–6) 7).

Hierbei verhält sich Trithionat indessen, wie oben bereits angedeutet wurde, wesentlich anders, indem entgegen der Gleichung 4) zunächst Schwefel ausgeschieden wird, zumal wenn man die Sulfid-Lösung in einem Unterschuß allmählich zu der Thionat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zulaufen läßt. Bei schneller Zugabe eines Überschusses färbt sich die Lösung gelb, wie schon Kurtenacker und Goldbach erwähnt haben, und zwar durch Bildung von Polysulfid, das seinen Schwefel nur langsam an das gleichzeitig gebildete Sulfit abgibt. Nachgewiesen ist dies Sulfit bisher noch nicht. Es kann aber ohne weiteres gefunden werden, wenn zu einer Trithionat-Lösung allmählich eine zur völligen Umsetzung unzureichende Sulfid-Menge zugesetzt und nach dessen Verbrauch und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels jodometrisch in bekannter Weise das S_2O_3'' und SO_3'' bestimmt werden. Naturgemäß wird man niemals die gesamte Menge des gebildeten Sulfites entsprechend der Raschigschen Gleichung 12) finden, da immer ein Teil des Schwefels nach Gleichung 13) damit Thiosulfat bilden muß. Für die Richtigkeit der Gleichung 12) spricht ferner, daß die danach zu erwartende Molsumme $S_2O_3'' + SO_3''$ genau das Doppelte der angewandten Sulfid- und der verbrauchten Trithionat-Menge beträgt. Bei Anwendung eines Sulfid-Überschusses löst sich der Schwefel unter Gelbfärbung (Polysulfid) darin auf. Die Gelbfärbung verschwindet aber beim Erwärmen sehr schnell, beim Stehenlassen jedoch erst nach einigen Stunden wieder, und es ist dann neben unverbrauchtem Sulfid nur Thiosulfat in der Lösung nachzuweisen.

Wie nach dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff in acetat-haltigen Lösungen zu erwarten ist, setzt sich Sulfid mit Tetra- und Pentathionat fast augenblicklich analog den Gleichungen 5) und 6) um.

7) Hansen, *Angew. Chem.* **45**, 595 [1932]; Kurtenacker u. Goldbach, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **166**, 177 [1927].

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß von den Polythionaten das Trithionat in saurer und alkalischer Lösung nur langsam mit Schwefelwasserstoff reagiert, während die höheren Polythionate in alkalischer Lösung fast augenblicklich bereits bei Zimmer-Temperatur reagieren. In mineral-saurer Lösung ist die Umsetzung in jedem Falle stark verzögert. Die starke Beschleunigung der Umsetzung des Schwefelwasserstoffes mit Polythionaten in ammoniakalischer Lösung bildet die Grundlage des vom Verfasser ausgearbeiteten modernen Ammoniumpolythionat-Verfahrens der I.-G. Farben-Industrie A.-G.⁸⁾

Dieses Verhalten der Polythionate zeigt, daß es vermutlich das Ion SH^- ist, das sich mit den einzelnen Polythionaten umsetzt. Es besteht hier eine deutlich Analogie mit dem Verhalten der Polythionate gegen Alkalien, das bisher einheitlich noch nicht hat zusammengefaßt werden können, und worauf später in anderem Zusammenhang noch einzugehen sein wird.

Beschreibung der Versuche.

A) Umsetzung mit Schwefelwasserstoff.

Die Versuche wurden so angestellt, daß die zu untersuchenden Präparate in einem Meßkolben in Wasser gelöst und mit unter den erforderlichen Vorsichts-Maßregeln abgemessenen, frisch titrierten Schwefelwasserstoff-Wasser versetzt wurden (Druckpipette, Einlaufenlassen mit eingetauchter Spitze). Darauf wurde bis zur Marke mit Wasser gefüllt und verschlossen stehen gelassen, bis die Schwefelwasserstoff-Reaktion auf Bleipapier verschwunden war, worauf sofort analysiert wurde. Um das unangenehme und nicht besonders genaue Arbeiten mit Schwefelwasserstoff-Wasser zu vermeiden, wurde vielfach auch das in Wasser gelöste Polythionat mit Essigsäure versetzt und dazu eine gemessene Menge einer Schwefelnatrium-Lösung genau bekannten Gehaltes zugegeben. Über die benutzten Analysen-Methoden s. Kurtenacker und Mitarbeiter⁹⁾. Aus dem umfangreichen Beobachtungs-Material werden nur die unbedingt erforderlichen charakteristischen Versuche wiedergegeben, soweit dadurch neue Aufschlüsse sich ergeben. Alle Angaben in Millimol.

1) Thiosulfat und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Essigsäure bzw. Essigsäure und Acetat: 10 Millimol Thiosulfat = 2.482 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 100 Millimol (14 g) $\text{CH}_3\text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$, 10 Millimol $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.600$ g Essigsäure wurden in einem 250-ccm-Meßkolben in Wasser gelöst und mit 100 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser = 10.7 Millimol H_2S versetzt, sodann bis zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 30 Min. begann sich die Flüssigkeit durch Schwefel-Ausscheidung zu trüben. Nach 8 Tagen wurde der nicht verbrauchte Schwefelwasserstoff mit Cadmiumacetat gefällt und in der Lösung das unverbrauchte Thiosulfat, im Cadmium-Niederschlag der unverbrauchte Schwefelwasserstoff bestimmt. Gef. 8.04 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und 6.93 Millimol H_2S , somit verbraucht 1.06 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und 3.77 Milli-

⁸⁾ Hansen, Dtsch. Reichs-Pat. 476382.

⁹⁾ Kurtenacker u. Fritsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **121**, 335 [1922]; Kurtenacker, Ztschr. analyt. Chem. **64**, 56 [1924]; Kurtenacker u. Bittner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **142**, 119, 165 [1925]; Kurtenacker u. Wollak, *ibid.* **161**, 201 [1927]; Kurtenacker u. Wollak, Ztschr. analyt. Chem. **37**, 37 [1927]; Kurtenacker u. Goldbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 177 [1927].

mol H_2S bzw. 19.6 und 34.9%. $\text{S}_2\text{O}_3''$ und H_2S waren also im Verhältnis 1.96:3.77 = 1:1.93 verbraucht, also nahezu im Verhältnis 1:2 entspr. der Gleichung 10). Danach ist also der Thiosulfat-Verbrauch in der für die Trithionat-Schwefelwasserstoff-Umsetzung erforderlichen Zeit so klein, daß dadurch das Ergebnis nicht wesentlich beeinflusst wird, zumal sich dabei die Säure erst allmählich bildet. Nach 4-wöchigem Stehen war der Schwefelwasserstoff noch nicht vollkommen verschwunden. Mit Rücksicht auf die Selbstzersetzung des Schwefelwasserstoffes in wäßriger Lösung wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

In Abwesenheit von Acetat reagiert Schwefelwasserstoff mit Thiosulfat in essigsaurer Lösung viel schneller: In einer Lösung, die in 100 ccm 5 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3''$, 0.5 g CH_3COOH und 0.68 Millimol H_2S enthielt, war der Schwefelwasserstoff bereits nach 24 Stdn. vollkommen verbraucht. Verbraucht waren 0.39 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3''$, während die Gleichung 10) 0.34 erwarten läßt.

2) Trithionat und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Acetat:
a) 10 Millimole $\text{S}_3\text{O}_6''$ = 2.704 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, 14 g $\text{CH}_3\text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ und 100 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser = 10.65 Millimol H_2S wurden zu 250 ccm gelöst und bei Zimmer-Temperatur bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffes stehen gelassen. Nach 6 Stdn. war dies praktisch der Fall. Am nächsten Tage ergab die Analyse: 4.07 Millimol unverändertes $\text{S}_3\text{O}_6''$, ferner 8.60 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3''$. Verbraucht waren demnach auf 10.65 H_2S 5.93 $\text{S}_3\text{O}_6''$, also je 1 $\text{S}_3\text{O}_6''$ 1.79 H_2S . Je 1 verbrauchtes $\text{S}_3\text{O}_6''$ waren entstanden 1.45 $\text{S}_2\text{O}_3''$, also wesentlich weniger als die Gleichung 7) erfordert. Dem entsprechend ist auch der H_2S -Verbrauch größer. Dies deutet darauf hin, daß das Trithionat mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung 14) unter Bildung von Sulfit reagiert, woraus in Gegenwart von Acetat und unter der Wirkung der gleichzeitig entstehenden H^+ -Ionen Bisulfit gebildet werden muß, das, wie bereits erwähnt, mit Schwefelwasserstoff sofort in Trithionat und Thiosulfat übergeht. Dadurch würde sich der höhere Schwefelwasserstoff-Verbrauch und die geringere Thiosulfat-Bildung erklären. In Übereinstimmung damit war auch die Acidität der Lösung geringer, und zwar entsprach sie 7.12 Millimol H^+ , während die erwähnten Gleichungen je Mol gebildeten Thiosulfates 2 H^+ erfordern würden, hier also 17.2 Millimol H^+ .

b) 12.5 Millimol $\text{S}_3\text{O}_6''$ = 3.38 g $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und 15 g $\text{CH}_3\text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit 100 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser = 10.5 Millimol H_2S in verschlossenem Gefäß gelöst. Nach 6-stdg. Stehen wurde nach wiederholtem Umschütteln, um im Gasraum vorhandenes H_2S sicher umzusetzen, die jetzt schwefelwasserstoff-freie Lösung analysiert. Gef.: 6.05 Millimol $\text{S}_3\text{O}_6''$, 9.87 Millimol $\text{S}_2\text{O}_3''$ und 0.2759 g = 8.60 Millimol Schwefel. Verbraucht waren demnach 6.45 Millimol Trithionat. Auf 1 $\text{S}_3\text{O}_6''$ waren somit 1.63 H_2S umgesetzt und 1.53 $\text{S}_2\text{O}_3''$ entstanden, daneben eine kleine Menge nicht bestimmtes SO_4'' . Das Ergebnis entspricht im ganzen dem des vorstehenden Versuches.

Schwefel-Bilanz: Angew.	12.5 Millimol	$\text{S}_3\text{O}_6''$	=	0.0375 S
	10.5	,,	H_2S	= 0.0105 S
			Sa.	= 0.0480 S

Gef.	6.05 Millimol	$\text{S}_3\text{O}_6''$	=	0.0182 S
	9.87	,,	$\text{S}_2\text{O}_3''$	= 0.0197 S
	8.60 Milliatom	S	=	0.0086 S

Sa. = 0.0465 S = 96.9%

Der Verlust von ca. 3% S ist nicht bestimmtes SO_4'' und beim Herstellen der Lösung verdunsteter Schwefelwasserstoff. Höhere Polythionate waren auch nicht spurenweise entstanden.

3) Tetrathionat und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Acetat: 25 ccm einer 0.1-mol. Natriumtetrathionat-Lösung = 2.50 Millimol S_4O_6'' und 15 g $CH_3.COO\text{Na} + 3 H_2O$ wurden in einem 250-ccm-Meßkolben zu etwa 200 ccm gelöst und nach Zugabe von 25 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser = 1.09 Millimol H_2S sofort zur Marke aufgefüllt. Die Reaktion auf Bleipapier war sofort verschwunden. Gefunden wurden in der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierten Lösung 2.20 Millimol S_2O_3'' und 1.40 Millimol unverändertes S_4O_6'' . Verbraucht waren demnach 1.10 Millimol S_4O_6'' auf 1.09 Millimol H_2S , woraus, genau entsprechend der Gleichung 8), 2.20 Millimol S_2O_3'' entstanden waren.

Ein ähnlicher Versuch nach Zusatz von 3 ccm 10-proz. Essigsäure ergab ein ganz ähnliches Resultat, nur dauerte es 5 Min., bis die Schwefelwasserstoff-Reaktion verschwunden war.

4) Pentathionat und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Acetat (bzw. in Gegenwart von Essigsäure und Schwefelnatrium): Zu den Versuchen wurde jeweils 1 g = 2.71 Millimol eines etwas tetrathionathaltigen Kaliumpentathionates in einem 100-ccm-Meßkolben unter Zusatz von Essigsäure und gegebenenfalls Acetat in Wasser gelöst und dazu je 14 ccm einer 0.189-mol. Na_2S -Lösung, entspr. 2.646 Millimol Na_2S , zugesetzt, also je Mol Polythionat etwas weniger als 1 Mol. Na_2S bzw. H_2S . Der sofort verschlossene Kolben wurde dann bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoff-Reaktion geschüttelt, was in der Regel in 5–10 Min. der Fall war. Hierbei war in der Flüssigkeit die Reaktion auf Bleipapier wesentlich schneller verschwunden als im Gasraum. Wird vor der Prüfung auf Verbrauch des Schwefelwasserstoffes lange genug gewartet, lassen sich Schwefelwasserstoff-Verluste praktisch vermeiden. Nach Verbrauch desselben wird das gebildete Thiosulfat mit Jod bestimmt. Aus 14.00 ccm der erwähnten Schwefelnatrium-Lösung müssen, entsprechend den Gleichungen 4)–8), 5.292 Millimol S_2O_3'' = 52.92 ccm 0.1-n. Jodlösung entstehen. Zur vollständigen Überführung des Na_2S müssen andererseits 5.29 Milliatom H^+ = 2.65 ccm 2-n. Essigsäure zugesetzt werden.

Im folgenden ist das Ergebnis von 4 Versuchen wiedergegeben, deren erster ohne Essigsäure-Zusatz, deren zweiter und dritter mit einer nicht ganz zureichenden Menge und deren letzter mit einem Überschuß von Essigsäure angestellt ist.

ccm 2-n. Essigsäure	g $CH_3.COO\text{Na}$ + $3H_2O$	gef. ccm 0.1-n. Jod	gef. Millimol S_2O_3''	% S_2O_3'' d. Th.
0.00	0.00	53.10	5.31	100.4
2.00	0.00	50.20	5.02	95.0
2.00	5.00	52.40	5.24	99.0
5.00	5.00	52.40	5.24	99.0

Demnach entstehen aus 1 Mol. S_5O_6'' und 1 Mol. H_2S primär wie beim Tetrathionat genau 2 Mol. S_2O_3'' , wie die Versuche in Gegenwart von Acetat zeigen. Ist von vornherein kein Acetat anwesend, findet man merklich weniger Thiosulfat, da ein Teil desselben ebenfalls mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von H-Ionen reagiert hat. Würde man andererseits nicht mit Essigsäure und Schwefelnatrium, sondern etwa mit Salz- oder Schwefelsäure arbeiten, so würde noch weniger Thiosulfat gefunden werden, da im ersteren Falle durch die Umsetzung der Essigsäure mit dem Schwefelnatrium bereits eine gewisse Menge Acetat gebildet wird.

B) Umsetzung mit Alkalisulfiden.

1) Trithionat und Schwefelnatrium.

a) 2.704 g $K_2S_3O_6 = 10$ Millimol S_3O_6'' , gelöst in 200 ccm Wasser, wurden bei 15° tropfenweise aus einer Bürette mit genau eingestellter 0.2-mol. Na_2S -Lösung versetzt, wovon die Lösung entsprechend der Gleichung 4) 50.0 ccm aufnehmen müßte. Der Verbrauch des S'' geht nur sehr langsam vor sich. Beispielsweise waren 4–5 ccm auf einmal zugesetzten Sulfides erst in etwa 20' verschwunden. Darauf wurden im ganzen 25 ccm, ohne Rücksicht auf den Verbrauch, zugegeben und bis zum Verschwinden der Bleipapier-Reaktion gewartet, was etwa über 2 Stdn. erforderte. Hierbei schied die Lösung von Anfang an erhebliche Mengen Schwefel ab. Nach Filtration wurde analysiert (Formaldehyd-Methode zur Bestimmung von S_2O_3'' neben SO_3'' nach Kurtenacker).

Gefunden wurden: 5.01 Millimol unverändertes S_3O_6'' , verbraucht also, entsprechend der Gleichung 4) bzw. 12) 4.99 Millimol, woraus 9.98 Millimol S_2O_3'' entstanden sein müßten. Gefunden wurden nur 9.30 Millimol S_2O_3'' und 0.71 Millimol SO_3'' , zusammen 10.01 Millimol. Die Umsetzung muß also wenigstens teilweise nach den Gleichungen 12) und 13) vor sich gegangen sein. Ob sie nur danach verläuft, kann nicht entschieden werden, da sich immer ein Teil des abgeschiedenen Schwefels mit dem gleichzeitig gebildeten Sulfit umsetzen muß.

b) Je 0.5408 g Kaliumtrithionat = 2 Millimol S_3O_6'' wurden mit nicht ganz der zur vollständigen Umsetzung in Thiosulfat usw. erforderlichen Schwefelnatrium-Menge von 9 ccm 0.2-mol. Schwefelnatrium-Lösung versetzt, und zwar wurde das Trithionat einmal in festem Zustande mit der Schwefelnatrium-Lösung übergossen, einmal dagegen vorher in etwa 100 ccm Wasser gelöst. Im ersteren Falle ging das Trithionat ohne Schwefel-Abscheidung unter Gelbfärbung in Lösung, im zweiten Falle schied sich Schwefel ab. Nach Verbrauch des Schwefelnatriums, wozu etwas über 2 Stdn. erforderlich waren, wurden Thiosulfat und Sulfit bestimmt.

Der erste Versuch ergab 3.55 Millimol S_2O_3'' , der zweite dagegen 3.25 Millimol S_2O_3'' und 0.35 Millimol SO_3'' , zusammen 3.60 Millimol.

2) Tetrathionat und Schwefelnatrium.

a) 25 ccm einer 0.1-mol. Lösung = 2.50 Millimol S_4O_6 wurden mit 20 ccm einer 0.2-mol. Lösung von Na_2S versetzt. Die Reaktion auf Bleipapier verschwindet fast augenblicklich. Gefunden wurden 4.00 Millimol S_2O_3'' , genau entsprechend der Gleichung 5). Das gleiche Ergebnis wurde in einer mit etwa der 10-fachen Wasser-Menge verdünnten Lösung erhalten.

b) Titrierversuch: 1.5314 g reines $Na_2S_4O_6 + 2 H_2O = 5$ Millimol S_4O_6'' wurden in etwa 200 ccm Wasser gelöst und sofort bei Zimmer-Temperatur mit einer 0.2-mol. Na_2S -Lösung aus einer Bürette unter Tüpfeln auf Bleipapier versetzt. Es wurden verbraucht 25.0 ccm = 5.0 Millimol S'' und gebildet 10.0 Millimol S_2O_3'' . Die Lösung wurde untersucht, nachdem eine etwa 5 Min. bestehenbleibende, eben merkliche Bleipapier-Reaktion vorhanden war. Tetrathionat kann also ohne Erwärmen bei Zimmer-Temperatur unmittelbar mit Schwefelnatrium titriert werden. Wird hierbei das Schwefelnatrium nur langsam aufgenommen, so ist das direkt eine qualitative Reaktion auf gleichzeitig vorhandenes Trithionat.

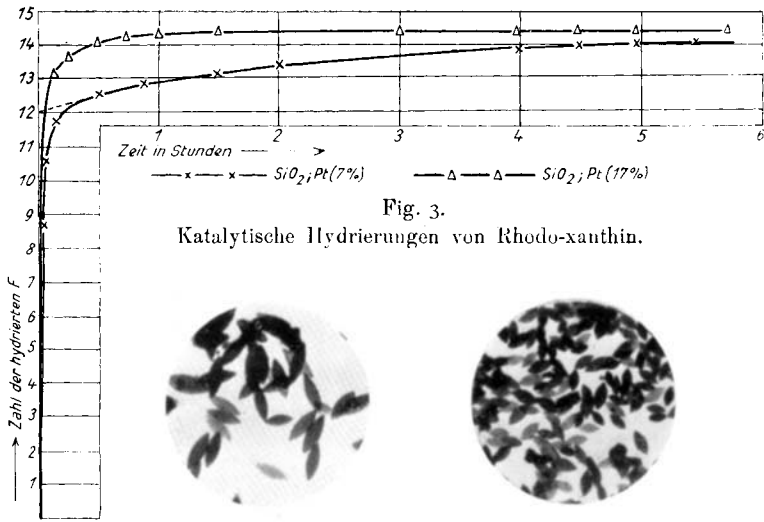


Fig. 3.

Katalytische Hydrierungen von Rhodo-xanthin.

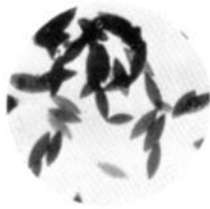


Fig. 1.

Rhodo-xanthin aus Äthylalkohol, 225 ×

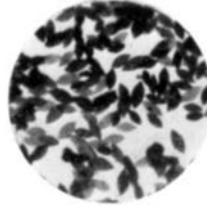


Fig. 2.

Dihydro-rhodoxanthin aus Benzol-Methanol, 150 ×

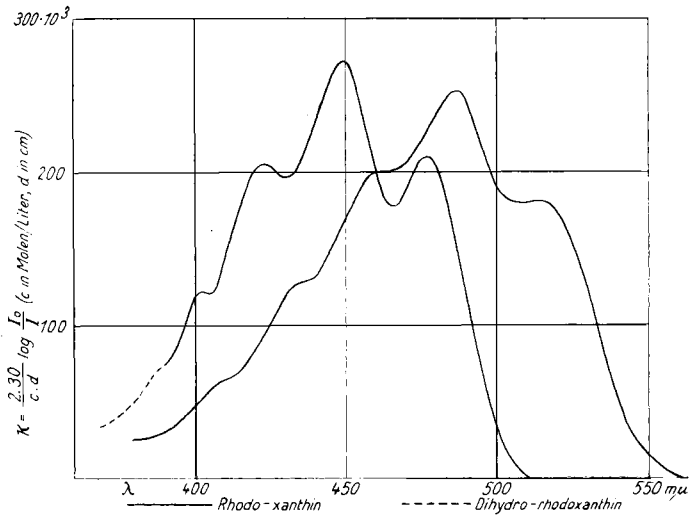


Fig. 4.

Absorptionsspektren in Hexan.

3) Pentathionat und Schwefelnatrium.

Pentathionat verhält sich gegen Schwefelnatrium bei gewöhnl. Temperatur etwas träger als Tetrathionat, kann aber ebenso wie dieses kalt bestimmt werden. Auf die Wiedergabe der Ergebnisse kann daher verzichtet werden.

Essen-Stadtwald, 2. Mai 1933.

171. W. Dilthey:
Konstitution und Farbe (Heteropolare, XXII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 25. April 1933.)

Vor kurzem hat A. Burawoy unsere Einwände gegen seine Behauptung, daß *p*-Dimethylamino-triphenyl-carbeniumperchlorat weniger tief farbig sei als *p*-Methoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat, daß also die CH₃O-Gruppe stärker bathochrom wirke als die (CH₃)₂N-Gruppe, als angeblich unberechtigt nachgewiesen¹⁾. Auf die weitschweifigen Ausführungen dieses Forschers braucht nicht mehr näher eingegangen zu werden, da sie sachlich ohne Bedeutung sind und nur Wiederholungen darstellen.

Nur ein Satz, der in der 6 Seiten langen Abhandlung fast verschwindet, sei hervorgehoben, weil er unsere Angaben voll bestätigt. Er lautet: Eine Diskrepanz zwischen der von W. Dilthey und R. Wizinger²⁾ hervorgehobenen, mir keineswegs neuen Tatsache, daß Mono-*p*-dimethylamino-triphenyl-carboniumperchlorat dem Auge tiefer farbig erscheint als Mono-*p*-methoxy-triphenyl-carboniumperchlorat und dem Verhalten der Spektren besteht im übrigen keineswegs; denn die Bande des ersten Ions ist wesentlich breiter als die des letzteren Ions. Zwar liegt der Schwerpunkt der Absorption, das Maximum der Bande bei kürzeren Wellen; doch absorbiert es sowohl im Rot, aber auch im Ultraviolett bei größeren Konzentrationen wesentlich stärker und ruft infolgedessen die tiefere Farbe hervor¹⁾.

Also: Die Dimethylamino-Verbindung ist tiefer farbig sowohl als fester Körper, als auch in Lösung, denn ihre Absorption bedeckt einen weit größeren Raum des Spektralgebiets nach dem Rot und Ultraviolett hin. Nach einer Aufnahme, die den Betrachtungen unserer zitierten Abhandlung zugrunde lag, schließt die Absorption der Dimethylamino-Verbindung die der Methoxy-Verbindung bei gleichen Konzentrationen in Essigsäure-anhydrid nach allen Seiten, auch in der Tiefe vollkommen ein. Nur das Maximum der Absorption liegt bei der Dimethylamino-Verbindung scheinbar bei kürzeren Wellen. Es wird sich vielleicht noch Gelegenheit bieten, über die Lage des Maximums genauer zu berichten. Schon jetzt kann aber gesagt werden, daß hier, wie auch in manchen anderen Fällen, die Lage eines Maximums nicht brauchbar ist, wenn es sich, wie im vorliegenden Fall, um die Entscheidung bathochrom-hypsochrom handelt. Hier kann nur die Gesamtabsorption (oder vielleicht die Lage des langwelligeren Astes, wie vielfach gebräuchlich) maßgebend sein. Logischerweise muß man daher anerkennen, daß bei diesen Salzen, wie im festen Zustand, so auch in Lösung die batho-

¹⁾ B. 66, 232, Zeile 5 v. o. [1933].

²⁾ W. Dilthey u. R. Wizinger, B. 65, 1329 [1932].