

362. Hellmuth Stamm und Hellmut Wintzer: Zur Kenntnis der Alkylthiosulfite, III. Mittel.: Thioschweflige Säure als Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion*).

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

(Eingegangen am 19. September 1938.)

Die Wackenrodersche Reaktion, das ist die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser, ist eine bis heute nicht völlig aufgeklärte Folge von Teilvorgängen, als deren Produkte man bekanntlich Polythionsäuren, Schwefel und (in alkal. Medium) Thio-sulfat¹⁾ erhält. Die meisten Forscher, die dies Problem in neuerer Zeit bearbeitet haben, sind darin einig, daß bei der Reaktion zunächst kurzlebige Zwischenprodukte gebildet werden; doch gehen die Ansichten über die Natur der Zwischenstoffe auseinander²⁾. Häufig ist die Möglichkeit erörtert worden³⁾, daß als Primärprodukt durch Addition von Schwefelwasserstoff an Schwefeldioxyd thioschweflige Säure, $H_2S_2O_2$, entstehe. In der Tat ist diese thioschweflige Säure „das denkbar einfachste zwischen Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure mögliche Reaktionsprodukt“ (Foerster). Über die chemische Natur der zunächst hypothetischen Verbindung $H_2S_2O_2$ sind Vermutungen ausgesprochen worden. Während E. Noack aus seinen Versuchen schließt, daß $H_2S_2O_2$ durch Jod nicht oxydierbar sei, hält Foerster die Verbindung für ein starkes Reduktionsmittel, aber weniger stark als H_2S , da es sich mit diesem zu freiem Schwefel umsetzt; und nach v. Deines und Graßmann hätte man es mit einer durch Formaldehyd stabilisierbaren, Indigo reduzierenden Substanz zu tun. Die Auffassung, daß $H_2S_2O_2$ ein Zwischenprodukt der Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd sei, hat Noack⁴⁾ dadurch zu bestätigen gesucht, daß er die Vorgänge, die sich bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 abspielen, das man ja mit Noack als das Säurechlorid der thioschwefligen Säure betrachten kann, mit der H_2S-SO_2 -Reaktion verglich. Dabei ergab sich, daß unter analogen Reaktionsbedingungen in beiden Fällen die gleichen Reaktionsprodukte, noch dazu in annähernd gleichen Mengen, auftraten; Noack konnte also wohl behaupten, daß vermutlich in beiden Fällen das gleiche Primärprodukt entstehe.

Indessen kann man gegen diese Schwefelchlorür-Versuche einwenden, daß bei der Hydrolyse von S_2Cl_2 ja auch HCl entsteht. Die Lösung enthält also, besonders gegen Schluß der Umsetzung, erheblich mehr H^+ als die Wackenrodersche Flüssigkeit, und damit ist die Analogie zwischen beiden Systemen vielleicht doch wesentlich gestört. Hätte man ein Thioschwefligsäurederivat zur Verfügung, das bei seinem Übergang in die vermutlich nicht in wägbarer Menge darstellbare freie Säure keine zusätzlichen H-Ionen liefert, so müßte sich hiermit eine noch erheblich bessere Analogie zu den Verhältnissen in der Wackenroderschen Flüssigkeit erreichen lassen. Eine solche Substanz liegt nun vor in den Produkten, die man erhält, wenn

*) I.: B. 68, 673 [1935]; II.: B. 70, 2058 [1937].

1) v. Deines u. Grassmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 220, 341 [1934].

2) vgl. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 1, 1. Hälfte, S. 542 ff.

3) Foerster u. Hornig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 125, 86 [1922]; Foerster, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 177, 66 [1929]; Noack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 146, 239 [1925]; v. Deines u. Grassmann, l. c., S. 353.

4) l. c.

man auf S_2Cl_2 unter geeigneten Bedingungen Natriumalkylat einwirken läßt, und die die Zusammensetzung von Thioschwefligsäure-alkylestern $R_2S_2O_2$ besitzen. Der Methyl- und der Äthylester sind bereits vor mehr als 40 Jahren von Lengfeld⁵⁾ kurz beschrieben worden; doch hat man sich erst in neuester Zeit wieder mit diesen Substanzen beschäftigt⁶⁾. Nun besitzen diese Ester allerdings nicht die Struktur einfacher Thiosubstitutionsprodukte von Schwefligsäureestern. Vielmehr haben wir mit Hilfe von Parachormessungen⁷⁾ ebenso wie Scheibe und Stoll⁸⁾ auf Grund des Raman-Spektrums und des Dipolmoments zeigen können, daß die Ester keine normale Doppelbindung besitzen, sondern entweder eine semipolare Doppelbindung oder eine kettenförmige Struktur ROS.SOR. Trotzdem halten wir es für zweckmäßig, die Bezeichnung Alkylthiosulfite beizubehalten.

Während Meuwesen⁹⁾ hauptsächlich das Verhalten der Alkylthiosulfite gegen Alkali studierte, wobei er die sehr interessante Möglichkeit einer Überführung des Thiosulfits (unter Abspaltung eines S-Atomes) in Schwefelmonoxyd-dialkylacetal $S(OR)_2$ auffand, haben wir uns besonders mit dem Verhalten der Alkylthiosulfite gegen Säuren beschäftigt, weil wir hofften, hierbei auch Reaktionen der freien thioschwefligen Säure studieren zu können. Wir fanden, daß bei der

Verseifung von Dimethylthiosulfit

mit verd. Salzsäure Polythionsäuren (hauptsächlich Pentathionsäure), Schwefel, schweflige Säure und Thioschwefelsäure entstehen. Zu Beginn der Versuche ließ sich außerdem Schwefelwasserstoff nachweisen. Vorläufige quantitative Untersuchungen über diese Verseifungsreaktion ergaben, daß die Pentathionsäuremenge, die man dabei erhält, anscheinend wesentlich größer ist als die, die bei der Einwirkung entsprechender Mengen H_2S und H_2SO_3 aufeinander entsteht. Vielleicht kann man das bereits als einen Hinweis darauf betrachten, daß $H_2S_2O_2$, das ja bei der Thiosulfitverseifung zuerst entstehen dürfte, tatsächlich Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion ist. $H_2S_2O_2$ kann nun, wie unsere qualitativen Untersuchungen zeigen, seinerseits zerfallen in H_2S und SO_2 ; die Möglichkeit eines solchen Zerfalls der hypothetischen thioschwefligen Säure wurde bereits durch die Untersuchungen von Noack⁴⁾ über die S_2Cl_2 -Hydrolyse nahegelegt.

Um die Zerfallsprodukte H_2S und SO_2 , die ja ihrerseits mit noch unzerfallenem $H_2S_2O_2$ und miteinander weiterreagieren können, abzufangen, führten wir die Verseifung von Dimethylthiosulfit auch bei Gegenwart von Ag^+ durch, wobei naturgemäß die Einleitung der Hydrolyse nicht mit HCl , sondern z. B. mit verdünnter HNO_3 oder $HClO_4$ vorzunehmen war. Die bei solchen Versuchen erhaltenen Fällungskörper bestanden aus Ag_2S und Ag_2SO_3 ; sie enthielten manchmal außerdem elementaren Schwefel oder etwas Ag_2SO_4 . Auffallenderweise sahen die Bodenkörper häufig nicht schwarz aus, wie das von einem gewöhnlichen Gemisch von Ag_2S und Ag_2SO_3 zu erwarten wäre, sondern wir erhielten dunkelrote, braunrote oder auch ziegelrote Niederschläge. Nun ist in der Literatur ein Produkt $Ag_2S \cdot Ag_2SO_4$

5) B. 28, 449 [1895].

6) Meuwesen, B. 68, 121 [1935]; 69, 935 [1936]; Stamm, B. 68, 673 [1935].

7) Stamm u. Wintzer, B. 70, 2058 [1937].

8) B. 71, 1571 [1938].

9) l. c., sowie Meuwesen u. Gebhardt, B. 69, 937 [1936].

beschrieben worden¹⁰⁾, ein rotbraunes Pulver ohne äußerlich erkennbare Krystallstruktur, das sich beim Kochen in Salpetersäure löst. Es wird durch siedendes Wasser in Ag_2S und Ag_2SO_4 zerlegt, HCl bildet in der Kälte roten AgCl und Ag_2S . Dies legte den Gedanken nahe, daß es sich bei unseren roten Niederschlägen um eine analoge Additionsverbindung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ handeln könne. Die Darstellung eines solchen braunroten Fällungskörpers geschieht zweckmäßig wie folgt:

Zu einer Lösung von 20 g AgNO_3 und 0.5 ccm 2-n. HNO_3 in 150 g H_2O , die sich in einer Schlißstopfenflasche befindet, fügt man 0.5—1 g Dimethylthiosulfid hinzu. Nachdem man durch kräftiges Schütteln mit der Hand dafür gesorgt hat, daß der Ester gut emulgiert ist, wird auf der Maschine bis zum Ausflocken der feinen, ziegelroten Suspension, die sofort nach Zugabe des Esters die Lösung trübt, weitergeschüttelt. Das rotbraune, flockige Produkt wird abfiltriert, kurz mit Methanol gewaschen und zur restlosen Befreiung vom anhaftenden Silbernitrat wieder in eine Schliß-Flasche gebracht und 3 Stdn. mit CH_3OH geschüttelt. Dann wird mit Äther auf einer Glasfilternutsche nachgewaschen und die Substanz unter Stickstoff im dunklen Exsiccator aufbewahrt. Statt des anfangs erwähnten Silbernitrats kann man auch AgClO_4 verwenden.

Das rotbraune Produkt gibt folgende Reaktionen:

Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren gibt es Ag^+ ab und wird dabei im Laufe einiger Minuten schwarz. Trocken erhitzt, schmilzt es und gibt dabei SO_2 ab. Mit 2-n. Ammoniak in der Kälte versetzt, wird es sofort schwarz. Erwärmen mit Pyridin und Wasser führt Schwärzung herbei. KCN-Lösung bewirkt schon in der Kälte sofortige Schwärzung. Durch Stoffe, die mit Ag^+ -Komplexe bilden, sowie durch Wasser und durch Säuren wird also offenbar Ag_2SO_3 aus dem Niederschlag herausgelöst, wobei schwarzes Ag_2S übrig bleibt. Der trockne Körper selbst ist lichtempfindlich und schwärzt sich bei direkter Beleuchtung schnell. Die Analyse der roten Fällungsprodukte führten wir, ähnlich wie es bei genauen Pyritanalysen üblich ist, durch, indem wir die sorgfältig mit Methanol und Äther gewaschenen Produkte im Bombenrohr bei 150° mit konz. HNO_3 zersetzten und dann den Schwefel als BaSO_4 , das Silber als AgCl bestimmten und den Sauerstoff aus dem Rest errechneten. Die Atomverhältniszahlen wurden auf den Schwefel bezogen.

Analysen einiger in verschiedenen konzentrierten Ag -Lösungen hergestellter Bodenkörper.

Einwaage an getrocknetem Bodenkörper stets 0.2000 g.

Ag	S	O	Atomverhältnis Ag : S : O
0.1580 g	0.0238 g	0.0182 g	3.93 : 2.00 : 3.06
0.1589 g	0.0243 g	0.0168 g	3.86 : 2.00 : 3.16
0.1582 g	0.0244 g	0.0174 g	3.86 : 2.00 : 3.16
0.1563 g	0.0241 g	0.0196 g	3.80 : 2.00 : 3.20
0.1570 g	0.0238 g	0.0192 g	3.92 : 2.00 : 3.24
0.1592 g	0.0234 g	0.0174 g	4.04 : 2.00 : 2.98
0.1593 g	0.0234 g	0.0173 g	4.04 : 2.00 : 2.98

¹⁰⁾ Poleck u. Thümmel, B. **16**, 2435 [1883]; dort wird auch eine grüngelbe bis dunkelgrüne Verbindung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$ beschrieben.

Die Analysenzahlen der Fällungsprodukte deuten auf das Vorhandensein eines einheitlichen Körpers hin. Zu den Abweichungen, die bei manchen Körpern auftreten, ist zu bemerken, daß es sich hierbei nicht um ganz reine Produkte handelt, sondern daß wir von diesen Analysenzahlen ausgehend erst die Darstellungsbedingungen aufgesucht haben. Das Atomverhältnis, das sich in allen Fällen sehr dem Verhältnis $\text{Ag}:\text{S}:\text{O} = 4:2:3$ nähert, macht eine Verbindung $\text{Ag}_4\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ sehr wahrscheinlich.

Um die Formulierung des Körpers als $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ weiter festzulegen, untersuchten wir den Ammoniakabbau einiger Fällungsprodukte, die verschieden gefärbt waren und verschiedene Entstehungsbedingungen hatten, quantitativ:

Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Körpers wird in eine Steilbrustflasche von 150—180 ccm mit Schliffstopfen gebracht und mit etwa 150 ccm 2-n. Ammoniak übergossen. Nach mehrstündigem Schütteln auf der Maschine wird das Unlösliche auf eine Glasfilternutsche gebracht, mit Methanol und Äther getrocknet und gewogen. Im einzelnen wurden gefunden:

Einwaage:	0.5000 g	ungelöst	0.2799 g	braun
„	0.5000 g	„	0.2573 g	
„	0.5000 g	„	0.2587 g	
„	0.5000 g	„	0.2498 g	
„	0.5000 g	„	0.2440 g	
„	0.5000 g	„	0.2316 g	
„	0.5000 g	„	0.2248 g	ziegelrot.

Bei einer Zusammensetzung von $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ sind bei einer Einwaage von 0.5000 g 0.2279 g Unlösliches, d. h. Ag_2S zu erwarten. In der obigen Aufstellung sind die einzelnen Körper so angeordnet, daß die Produkte mit der dunkelsten Farbe oben, die am hellsten gefärbten unten stehen. Die hellsten Produkte sind gleichzeitig die, welche bei der Darstellung sofort nach der Fällung isoliert wurden. Von den angeführten Körpern erreicht nur der letzte das theoretisch zu fordernde Minimum an unlöslicher Substanz. Alle anderen enthalten mehr Unlösliches als der Formel $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ entspricht. Dieses Produkt war unmittelbar nach der Fällung isoliert worden und zur Entfernung der anhaftenden Ag-Lösung 3 Stdn. auf der Schüttelmaschine mit Methanol gewaschen worden. Daß unsere braunroten Silberverbindungen Additionsprodukte von Ag_2S an Ag_2SO_3 darstellen und nicht etwa Orthosalze der thioschwefligen Säure, scheint uns im übrigen daraus hervorzugehen, daß die Produkte bei derselben Temperatur wie reines Ag_2SO_3 beginnen SO_2 abzuspalten, nämlich bei 100—110°, und daß sie beim Behandeln mit Äthyljodid, ebenfalls wie Ag_2SO_3 , Äthylsulfonsäure-äthylester liefern.

Aus der Tatsache, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, einen Fällungskörper zu erhalten, der genau der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$ entspricht, kann geschlossen werden, daß unter eben diesen Bedingungen die bei der Verseifung des Alkylthiosulfits entstehende thioschweflige Säure quantitativ die Umsetzung



erlitten hat. Dies erscheint uns besonders interessant im Hinblick darauf,

daß sowohl Heinze¹¹⁾ wie Noack¹²⁾ auf Grund ihrer Versuche zu der Überzeugung gekommen sind, daß das bei der Wackenroderschen Reaktion entstehende Primärprodukt mit H_2S und H_2SO_3 in einem umkehrbaren Gleichgewicht stehen müsse. In den Fällen, wo unsere Bodenkörper zuviel S oder O enthielten, ist offenbar, bevor die Fällung von Ag_2S und Ag_2SO_3 quantitativ erfolgt war (z. B. infolge zu geringer Ag^+ -Konzentration), teilweise Thiosulfat bzw. Polythionat gebildet worden, und bei dem darauf (in bekannter Weise) folgenden Silber-Abbau des Thiosulfats bzw. Polythionats sind Ag_2S , Ag_2SO_4 oder S entstanden.

Nach den Auffassungen anderer Autoren¹³⁾ über die Verhältnisse bei der H_2S — SO_2 -Reaktion war zu erwarten, daß die Verseifung von Alkylthiosulfit in Gegenwart von viel H_2S hauptsächlich Schwefel, aber wenig Polythionsäure liefern müsse, während die Thiosulfitspaltung bei Gegenwart von viel H_2SO_3 so gut wie ausschließlich Polythionsäure ergeben sollte. Beides fanden wir bestens bestätigt. Über die quantitativen Verhältnisse bei diesen Umsetzungen wird in Kürze berichtet werden.

Die Umsetzung von Alkylthiosulfit mit Jodwasserstoff.

Mit den bisher beschriebenen Versuchsergebnissen ist zwar wahrscheinlich gemacht, aber natürlich noch keineswegs bewiesen, daß die thioschweflige Säure das Primärprodukt der Wackenroderschen Reaktion ist. Wir haben gezeigt, daß die Umsetzungen, die sich in der Wackenroderschen Flüssigkeit abspielen, und die, die bei der Hydrolyse von Alkylthiosulfit verlaufen, zu den gleichen Endsubstanzen führen. Da aber die Thiosulfithydrolyse, wie wir mit Hilfe der roten Silberverbindung feststellen konnten, unter Umständen quantitativ H_2S und SO_2 liefert, so ist die Analogie zwischen den beiden Reaktionen verständlich, auch wenn nicht thioschweflige Säure, sondern irgendeine andere Substanz die Rolle des Primärproduktes spielt. Beweisend für thioschweflige Säure als primäres Zwischenprodukt wäre es dagegen, wenn man eine für thioschweflige Säure charakteristische Reaktionsweise auch bei der Wackenroderschen Flüssigkeit wiederfände. Eine solche charakteristische Reaktion scheint uns nun vorzuliegen in der Umsetzung von Alkylthiosulfit mit Jodwasserstoff.

Gibt man zu einer Lösung von Kaliumjodid in Methanol etwas reines (insbesondere schwefelchlorürfreies) Dimethylthiosulfit, so färbt sich die Lösung höchstens schwach gelb¹⁴⁾. Als wir eine solche Lösung nun mit wenig HCl ansäuerten, färbte sie sich sofort tiefbraun von ausgeschiedenem Jod, während Schwefel in gelben Flocken ausfiel. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man Lösungen des Esters in Äthanol, Äther, Dioxan, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder auch die wäßrige Emulsion eines Alkylthiosulfits mit angesäuerter, wäßriger Jodkaliumlösung versetzt und nötigenfalls durchschüttelt. Da der Ester selbst Jod-Ion nicht oxydiert, muß eine der Substanzen, die bei der Hydrolyse von Alkylthiosulfit entstehen, die oxydierende Wirkung besitzen. Da nun H_2S , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Poly-

¹¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 118 [1919].

¹²⁾ l. c., S. 249.

¹³⁾ vgl. besonders Noack, l. c., S. 249.

¹⁴⁾ Meuwesen, B. **68**, 122 [1935].

thionsäuren und Schwefel, die Endprodukte der Thiosulfitverseifung und der Wackenroderschen Reaktion, sämtlich Jodwasserstoff nicht oxydieren, muß die Oxydationswirkung einem Zwischenprodukt zugeschrieben werden. Als überhaupt vernünftigerweise diskutierbare kurzlebige Zwischenstoffe beider Reaktionen kann man thioschweflige Säure, Sulfoxylsäure und Schwefelmonoxyd betrachten¹⁵⁾. Da aber Formaldehydsulfoxylat (Rongalit) eine stark reduzierende und Schwefelmonoxyddiäthylacetal¹⁶⁾ eine autoxydable Substanz ist, kann man weder H_2SO_2 noch SO als Ursache der von uns beobachteten Jodausscheidung gelten lassen. Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Jodausscheidung nur hervorgerufen sein kann durch freie thioschweflige Säure, das erste Produkt der Alkylthiosulfitverseifung, und daß $H_2S_2O_2$ eine meßbare Lebensdauer, d. h. eine im Verhältnis zur Bildungsgeschwindigkeit kleine Umwandlungsgeschwindigkeit haben muß.

Es mag vielleicht im ersten Augenblick verwunderlich erscheinen, daß eine Substanz wie $H_2S_2O_2$, in der der Schwefel die Oxydationsstufe 1 hat, Jodwasserstoff zu Jod oxydieren soll, während doch alle anderen Säuren des Schwefels, die eine Oxydationsstufe bis zu 4 haben, umgekehrt durch Jod mehr oder weniger leicht oxydiert werden. Aber die Erscheinung wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß ja auch sonst besondere Oxydationswirkungen gerade bei niederen Oxydationsstufen von Elementen auftreten; es braucht hier nur an das Beispiel der unterchlorigen Säure erinnert zu werden. Im übrigen macht Schwefelchlorür, worin der Schwefel auch die Oxydationsstufe 1 hat, aus angesäuerter KJ-Lösung ebenfalls Jod frei, aber wohl (bei Gegenwart von Wasser!) nicht, wie Perret und Perrot¹⁷⁾ meinen, weil das Chlor im S_2Cl_2 besonders aktiv ist, sondern weil die Hydrolyse des Chlorids primär das Oxydationsmittel $H_2S_2O_2$ liefert.

Die Tatsache, daß bei der Umsetzung zwischen Alkylthiosulfit und HJ Schwefel frei wird, legt folgende Reaktionsgleichung nahe:



Um die Richtigkeit dieser Gleichung zu prüfen, wurde ein quantitativer Versuch in folgender Weise durchgeführt: Zu einer Lösung von 2 g KJ in 2 ccm Wasser + 10 ccm Methanol gaben wir 0.0968 g Dimethylthiosulfit und anschließend ein Gemisch von 1 ccm konz. Salzsäure und 4 ccm Methanol. Nach 5 Min. wurde mit $n/_{10}$ -Natriumthiosulfat titriert. Verbrauch an $n/_{10}$ -Thiosulfat: 13.80 ccm. Setzt man eine Reaktion nach obigem Schema voraus, so müßten theoretisch 15.34 ccm $n/_{10}$ -Thiosulfat verbraucht werden. Zur Zeit der Titration waren also nur 89.95% der zu erwartenden Jodmenge vorhanden. In völlig gleicher Weise wurden 0.1281 g Dimethylthiosulfit der Spaltung mit HJ unterworfen. Verbrauch an $n/_{10}$ -Thiosulfat: 18.62 ccm (89.25% d. Th.). Andere Versuche, die mit $(CH_3O)_2S_2$ unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben ebenfalls nur etwa 90% der zu erwartenden Jodmenge. Wir schlossen daraus, daß die oben angegebene Reaktion zwar stattfindet, jedoch unter den vorliegenden Bedingungen entweder nicht vollständig verlaufen ist, oder von einer zweiten, Jod ver-

¹⁵⁾ Literatur vergl. Abeggs Handb., I. c., S. 546.

¹⁶⁾ Meuwesen u. Gebhardt, I. c.

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 1, 1531 [1934] (C. 1935 II, 1519).

brauchenden Umsetzung überlagert wird. Eine solche Jod verbrauchende Umsetzung haben wir im ersten Teil dieser Abhandlung bereits kennen gelernt, es ist die Aufspaltung von thioschwefliger Säure in H_2S und H_2SO_3 nach:



Wir fanden, daß bei wachsendem Wassergehalt des gesamten Systems die titrierten Jodmengen kleiner wurden. Entsprechende Versuche, die wir jeweils mit etwa 0.1 g Dimethylthiosulfit durchführten, ergaben folgendes:

ccm H_2O	% d. Theorie Jod
2	87.56
6	85.69
12	55.02
22	54.27

Um die Reaktion (II) quantitativ zu gestalten, ist es also offenbar zweckmäßig, Wasser soweit wie möglich auszuschließen. Wir versuchten daher, die Zersetzung in Gegenwart wasserfreier organischer Säuren durchzuführen. Diese müßten gleichzeitig die Geschwindigkeit der Verseifung des Alkylthiosulfits im Sinne einer „allgemeinen Säurekatalyse“ beschleunigen.

Zunächst machten wir Modellversuche mit Schwefelchlorür. Das Schwefelchlorür wurde in Eisessig, in dem KJ suspendiert war, bei Zimmertemperatur gelöst. Die Schliff-Flasche, in der sich das Reaktionsgemisch befand, wurde dann auf der Maschine geschüttelt. Da der bei der Reaktion entstehende Schwefel Jod einschließt, fügten wir vor Beginn der Titration Schwefelkohlenstoff zu. Die für die Reaktion angewandten Mengen betragen jeweils 50 ccm Eisessig, 3 g KJ, etwa 0.2 g Schwefelchlorür. Bis zur Titration vergingen etwa 30—60 Min. Zur Titration versetzten wir mit 5 ccm konz. Salzsäure, verdünnten dann mit 50 ccm Wasser und gaben schließlich 30 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu. Durch Schütteln brachten wir sodann den suspendierten Schwefel soweit wie möglich in Lösung. Nun wurde mit Thiosulfat titriert, bis die Schwefelkohlenstoffschicht nur noch schwach hellbraun erschien. Den letzten Rest des Jods titrierten wir dann unter Zusatz von Stärkelösung aus. So durchgeführte Versuche ergaben 101, 104 und 103% der theoretisch erforderlichen Thiosulfatmenge. Offenbar hatte das Schütteln eine Luftoxydation der Jodwasserstoffsäure bewirkt. Durch geringe Abänderungen der Versuchsbedingungen kamen wir indessen zu befriedigenden Ergebnissen. Statt auf der Maschine längere Zeit zu schütteln, emulgierten wir das S_2Cl_2 durch kurzes Schütteln mit der Hand und ließen dann bis zur Titration ruhig stehen. Die Ergebnisse einiger Versuche dieser Art waren:

g S_2Cl_2 angewandt:	0.2404	0.1970	0.1933	0.2407	0.2875	0.1959
% d. Th. Jod gef.:	98.5	99.6	99.6	100.0	100.1	99.23

Solche Versuche sind unter Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen gut reproduzierbar, allerdings ist schon die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien vor der Titration wesentlich. Wenn man zum Beispiel, umgekehrt wie oben angegeben, erst mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann 5 ccm Salzsäure zufügt, bekommt man zu niedrige Jodwerte.

Wir wendeten nun die beim Schwefelchlorür gewonnenen Erfahrungen auf die Reaktion zwischen Dimethylthiosulfit und HJ an. Hier erwies sich indessen Eisessig oder mit HCl-Gas gesättigter Eisessig als Reaktionsmedium nicht recht geeignet. Dagegen lieferten Versuche in 98-proz. analysenreiner Ameisensäure, die wir bis auf die Verwendung von Ameisensäure an Stelle

von Eisessig völlig analog den Versuchen mit S_2Cl_2 ausführten, folgende Ergebnisse:

g $S_2(OCH_3)_2$ angew.:	0.1995	0.0918	0.1577	0.1552	0.1538
ccm $n/_{10}$ -Thiosulfat:	30.65	14.60	24.59	24.60	23.87
% d. Th. Jod gef.:	97.0	100.2	98.4	100.0	98.2

Bei diesen Versuchen ist also die Umsetzung offensichtlich quantitativ im Sinne der Gleichung (II) verlaufen.

Darin, daß thioschweflige Säure nicht mit Jod reagiert, sondern im Gegenteil Jodwasserstoff zu oxydieren vermag, sehen wir eine Möglichkeit unter geeigneten Umständen $H_2S_2O_2$ auch in dem Reaktionsgemisch der Wackenroderschen Umsetzung nachzuweisen. Nun dürfte es zwar schwierig sein, bei der Wackenroderschen Reaktion die Konzentration an $H_2S_2O_2$ gegenüber den Ausgangsstoffen H_2S und H_2SO_3 so weit zu steigern, daß man die oxydierende Wirkung der thioschwefligen Säure direkt sichtbar machen kann. Indessen sollte man erwarten, daß, wenn H_2S und H_2SO_3 in wäßriger Lösung zusammengebracht und kurze Zeit danach mit Jod zurücktitriert werden, das Vorhandensein von thioschwefliger Säure daran zu erkennen ist, daß der Jodverbrauch kleiner ist, als der Summe von angewandtem H_2S und H_2SO_3 entspricht. Wenn aber dann nach einiger Zeit infolge der Umkehrung der Bildungsreaktion entsprechend unserer Gleichung (I) aus $H_2S_2O_2$ Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zurückgebildet worden sind, muß man mit Jodlösung noch weiter titrieren können. Dieser Effekt ist nun tatsächlich sowohl von Heinze¹¹⁾ bei der Wackenroderschen Reaktion als auch von Noack¹⁸⁾ bei der Schwefelchlorür-Hydrolyse beobachtet worden. Zur Deutung dieses Effektes haben beide Autoren das Auftreten eines unbekanntes Zwischenstoffes angenommen, und Noack hat die Vermutung ausgesprochen, daß es sich dabei vielleicht um $H_2S_2O_2$ handeln könnte. Die Richtigkeit dieser Vermutung halten wir ebenso wie die Annahme von Foerster, daß thioschweflige Säure das erste Zwischenprodukt der Wackenroderschen Reaktion sei, nunmehr für erwiesen, nachdem es uns gelungen ist, das chemische Verhalten der freien thioschwefligen Säure unmittelbar zu studieren.

Die Vermutung von v. Deines und Graßmann¹⁹⁾, daß der Indigo reduzierende Stoff, der sich nach ihren Beobachtungen bei der Wackenroderschen Umsetzung mit Formalin abfangen läßt, thioschweflige Säure sei, ist nach unseren experimentellen Befunden nicht mehr aufrecht zu erhalten. Wir nehmen an, daß jene reduzierende Substanz vielleicht Sulfoxylsäure war, obwohl die genannten Autoren diese Möglichkeit ausdrücklich ablehnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

¹⁸⁾ l. c.

¹⁹⁾ l. c.