

331. Ernst Weitz † und Kurt Spohn: Über höhere Polythionsäuren, II. Mitteil.¹⁾: Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen²⁾

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Halle und der Universität (jetzt Justus-Liebig-Hochschule) Gießen]
(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Bei der Darstellung des Kaliumpentathionats nach Raschig³⁾ bzw. Foerster und Centner⁴⁾ entstehen in einer Menge von 30 bis 40% der Gesamtausbeute schwefelreichere Gemische aus Kaliumpolythionaten $K_2S_xO_6$ mit $6 < x < 12$. Fraktionierte Ausfällung der Benzidinpolythionate, $(C_{12}H_{14}N_2)_xO_6$, gestattet Zerlegung in Anteile von regelmäßig abnehmendem Schwefelgehalt. Fraktionen bis zu einem mittleren Schwefelgehalt von etwa $x = 10-11$ kristallisieren zwar, sind jedoch Gemische; auch gelingt es nicht, aus dem Gemisch ein einheitliches Hexathionat abzutrennen, welches mit dem in der 1. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Produkt identisch ist.

In der 1928 erschienenen I. Mitteil. dieser Reihe¹⁾ wurde bereits erwähnt, daß bei der Darstellung des Kaliumpentathionats nach F. Raschig³⁾ bzw. F. Foerster und C. Centner⁴⁾ in beträchtlicher Menge Nebenprodukte der Zusammensetzung $K_2S_xO_6$ mit $x > 6$ auftreten. Mit der eingehenden Untersuchung dieser Nebenprodukte⁵⁾ wurde der Nachweis erbracht, daß sich die Reihe der Polythionsäuren über die Hexathionsäure hinaus fortsetzt.

Unsere Beobachtungen wurden kurze Zeit später von A. Kurtenacker und A. Czernotzky⁶⁾ bestätigt und durch die Feststellung ergänzt, daß die Ausbeute an schwefelreichen Produkten mit zunehmender Salzsäurekonzentration wächst. Weitere bisher unveröffentlichte Untersuchungen⁷⁾ galten der Verbesserung der Aufarbeitungsmethoden des Polythionatgemisches sowie der Klärung der Frage, ob die daraus isolierbare Fraktion mit $x \approx 6$ mit dem in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Kaliumhexathionat identisch sei. A. Kurtenacker und K. Matejka⁸⁾ befaßten sich inzwischen gleichfalls mit dem Problem der Aufarbeitung des Polythionatgemisches und gaben an, daß man unter geeigneten Arbeitsbedingungen die Raschigsche Methode³⁾ auch zur Darstellung des Kaliumhexathionats heranziehen könne. Sie folgerten ferner auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen, daß es sich bei den Produkten $K_2S_xO_6$ mit $x > 6$ tatsächlich um eine Fortsetzung der Reihe der Polythionsäuren handle und nicht etwa um eine Adsorption von „ μ -Schwefel“ an Penta- bzw. Hexathionsäure. Freie Polythionsäuren $H_2S_xO_6$ mit

¹⁾ I. Mitteil.: E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 399 [1928]

²⁾ Vorläufige Mitteil.: E. Weitz u. Mitarbb., Angew. Chem. **64**, 166 [1952].

Herr Dr. Fr. Becker, jetzt Saarbrücken, hat dankenswerterweise die II.-V. Mitteil. dieser Reihe zusammengestellt. — Anforderungen von Sonderdrucken dieser Mitteil. gegebenenfalls an: Chem. Inst. d. Justus-Liebig-Hochschule, Gießen. H. M. Weitz

³⁾ Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 275, Verlag Chemie, Leipzig u. Berlin, 1924

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. **157**, 48 [1926].

⁵⁾ K. Spohn, Über höhere Polythionsäuren, Dissertat. Halle, 1930.

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **174**, 179 [1928].

⁷⁾ K. Spohn, Unveröffentlichte Versuche, Gießen 1932-1935.

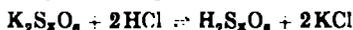
⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **229**, 19 [1936].

7.3 < x < 14.1 wurden außerdem von J. Janickis⁹⁾ in den „Gil-Beatoschen Lösungen“¹⁰⁾ nachgewiesen, die man durch Eintropfen von Natriumthiosulfatlösung in gekühlte, rauchende Salzsäure erhält.

Durch die Veröffentlichung einer neuen Darstellungsmethode für Kaliumhexathionat durch M. Goehring und U. Feldmann¹¹⁾ wurde unser Interesse in letzter Zeit wieder auf das Problem der Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen gelenkt. Im Verlauf der wiederaufgenommenen Untersuchungen¹²⁾ wurden neue Darstellungsmethoden für schwefelreiche Polythionate gefunden; auch ergaben sich allgemeinere Gesichtspunkte für die Bildungsweise und das Reaktionsvermögen dieser Körperklasse. In der vorliegenden II. Mitteil. dieser Reihe berichten wir zunächst über die Ergebnisse unserer in den Jahren 1928–1935 durchgeführten Untersuchungen an den genannten schwefelreichen Nebenprodukten bei der Darstellung des Kaliumpentathionats.

Das Verfahren von Foerster und Centner⁴⁾ zur Darstellung des Kaliumpentathionats beruht auf der Zersetzung von Kaliumthiosulfat durch konzentrierte Salzsäure bei tiefer Temperatur in Gegenwart von Arseniger Säure. Nach beendeter Umsetzung wird das wäßrige Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur öligen Konsistenz eingedampft; das sich währenddessen abscheidende Kaliumchlorid wird zwischendurch abgesaugt. Man erhält auf diese Weise eine klare, gelbliche Flüssigkeit von der Dichte 1.4–1.6, die neben Resten von Salzsäure und Kaliumpolythionat beträchtliche Mengen an freien Polythionsäuren enthält.

Das Auftreten freier Polythionsäuren ist darauf zurückzuführen, daß sich während des Eindampfens zunächst die Salzsäure konzentriert und infolgedessen das Gleichgewicht



nach rechts verschoben wird. Gleichzeitig nimmt die Löslichkeit des Kaliumchlorids ab, so daß die Flüssigkeit stark an Kaliumionen verarmt, wenn man in diesem Stadium das auskristallisierte KCl absaugt. Beim weiteren Eindampfen destilliert die flüchtige Salzsäure ab, während die schwerer flüchtigen Polythionsäuren zurückbleiben.

Die Darstellung der Kaliumpolythionate erfordert eine Neutralisation der stark sauer reagierenden öligen Lösung; hierfür haben sich infolge der großen Alkaliempfindlichkeit des Polythionsäuregemisches Kaliumhydrogencarbonat und Kaliumacetat bewährt⁴⁾. Die Zugabe wird abgebrochen, sobald ein η_r von 1.5–2 erreicht ist; bis zu diesem Zeitpunkt hat bereits reichliche Kristallisation von Kaliumpentathionat eingesetzt. Die Abtrennung der schwefelreicheren Kaliumpolythionate gelingt besonders leicht, wenn man die Mischung nach Beendigung der Neutralisation mit dem 4–5fachen Volumen Aceton verdünnt. In 90-proz., wäßrigem Aceton sind Kaliumpentathionat, Kaliumtetrathionat und Kaliumchlorid schwer, Kaliumhexathionat und höhere Kaliumpolythionate leicht löslich. Man erhält etwa 65% rohes Kaliumpentathionat, neben 35% acetonlöslichem Anteil.

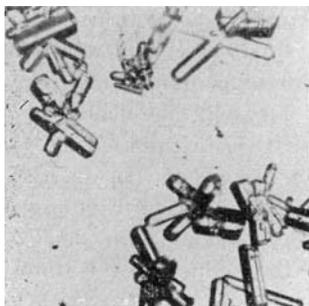
⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 234, 193 [1937].

¹⁰⁾ J. C. Gil u. J. Beato, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2451 [1923].

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 257, 223 [1948].

¹²⁾ E. Weitz, F. Becker u. K. Giesels, vergl. die folgende III. u. IV. Mitteil., Chem. Ber. 89, 2345, 2353 [1956].

Das so erhaltene rohe Kaliumpentathionat ist rein weiß und deutlich kristallin. Durch Umkristallisieren erhält man daraus das reine Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6 \cdot H_2O$, in stumpfen Nadeln oder Prismen (Abbild. 1). Das



Abbild. 1. Kristallisiertes Kaliumpentathionat, Vergr. 1:50

Material aus der Aceton-Mutterlauge ist gelblich gefärbt und läßt, auf einem Objektträger umkristallisiert, kugelartige Gebilde entstehen, die nach den Rändern zu in sehr feine Fasern auslaufen. Mehrfaches Umkristallisieren ändert wenig. Während das erste Reaktionsprodukt der Formel $K_2S_5O_6 \cdot H_2O$ entspricht, ist das zweite kristallwasserfrei und besitzt einen erheblich höheren Schwefelgehalt, etwa der Formel $K_2S_xO_6$ mit $x = 6.2$ bis 6.4 entsprechend. Angesichts dieser auffallenden Unterschiede und des beträchtlichen Anteils an der Gesamtausbeute ist es verwunderlich, daß diese Nebenprodukte nicht früher beachtet wurden.

Die im folgenden aufgeführten chemischen Eigenschaften lassen uns sie als ein Gemisch aus Kaliumpolythionaten $K_2S_xO_6$ mit $x = 6-12$ ansprechen:

1. Lösungen der Kaliumpolythionate $K_2S_xO_6$ in Wasser sind nur bei mineralaurer Reaktion beständig. Anfangs klare neutrale Lösungen trüben sich beim Stehenlassen infolge Schwefelausscheidung.

2. Versetzt man die Lösung mit verd. Ammoniak, so tritt bereits nach wenigen Sekunden eine kräftige Schwefelausscheidung ein. Bei einer Lösung von reinem Kaliumhexathionat dauert es etwa 30 Sek., bis die Trübung beginnt, beim Pentathionat dagegen 2–3 Minuten.

3. Die thermische Stabilität der Lösungen nimmt mit steigendem Schwefelgehalt ab. Kaliumpentathionat läßt sich aus siedendem Wasser umkristallisieren, Kaliumhexathionat aus $2n$ HCl bei 80° ; bei Polythionaten mit $x > 6$ darf im allgemeinen – auch vorübergehend – nicht über $45-50^\circ$ erwärmt werden.

4. Versetzt man die Lösung der Kaliumpolythionate $K_2S_xO_6$ mit Benzidinhydrochlorid-Lösung, so fallen schwerlösliche Benzidinpolythionate, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2S_xO_6$ bzw. $(C_{12}H_{14}N_2)S_xO_6$, aus, in Analogie zu den schwerlöslichen Benzidinsalzen der Penta- und Hexathionsäure. Die Löslichkeit der Benzidinsalze in Wasser nimmt mit steigendem Schwefelgehalt der Polythionsäuren regelmäßig ab. Es ist infolgedessen möglich, durch portionsweisen Zusatz von Benzidinhydrochlorid-Lösung zur Lösung eines Kaliumpolythionatgemisches Fraktionen mit regelmäßig abnehmendem Schwefelgehalt zu gewinnen. Die Benzidinpolythionate zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen und Stabilität aus; sie lassen sich ohne Zersetzung aus heißem, mit HCl schwach angesäuertem Wasser umkristallisieren. Obwohl sie bis etwa $x = 10$ kristallisiert erhalten werden können, hat x in den einzelnen Fraktionen keinen ganzzahligen Wert. Offenbar bilden die Benzidinpolythionate untereinander Mischkristalle, was verhindert, Fraktionen von einheitlicher Molekülgröße zu erhalten.

5. Ähnlich wie bei den Benzidinpolythionaten nimmt die Löslichkeit der Tolidinpolythionate, $(C_{14}H_{18}N_2)_SxO_6$, mit wachsendem x ab. Das Gemisch der Kaliumpolythionate kann deshalb auch durch portionsweises Versetzen mit Tolidin-hydrochlorid-Lösung in Fraktionen von regelmäßig abnehmendem Schwefelgehalt zerlegt werden. Auch diese fallen bis zu einem mittleren Schwefelgehalt von $x \approx 10$ kristallisiert an; es handelt sich gleichfalls um Mischkristalle.

6. Ähnlich wie die Penta- und Hexathionsäure bilden auch die Polythionsäuren mit $x > 6$ mit den komplexen Kationen der Luteo- und Praseoreihe des dreiwertigen Kobalts schwerlösliche und gut kristallisierte Salze. Auch hier nimmt die Löslichkeit mit steigendem Schwefelgehalt regelmäßig ab. Für analytische Zwecke eignen sich insbesondere die genau stöchiometrisch zusammengesetzten Kobalt(III)-dichlor-diäthylendiamin-polythionate von der Formel $[Co(en)_2Cl_2]_2SxO_6$. Aus der Lösung des Kaliumpolythionatgemisches fallen die Kobalt-praseo-dien-polythionat-Fraktionen bis zu einem mittleren Schwefelgehalt von etwa $x = 9$ in kristallisierter Form an. Der Schwefelgehalt ist in diesen Fraktionen wiederum nicht ganzzahlig, so daß es sich ebenfalls um Mischkristalle handeln muß.

7. Als „zweifach-einbasige“ Säuren bilden die Penta- und die Hexathionsäure keine sauren Salze¹³⁾. Die neutralen Erdalkalipenta- und -hexathionate sind wasserlöslich. Das gleiche gilt für die Polythionsäuren H_2SxO_6 mit $x > 6$, jedoch nimmt die Löslichkeit der Erdalkalisalze mit steigendem Schwefelgehalt rasch ab.

8. Die Natriumpolythionate sind erheblich leichter wasserlöslich als die Kaliumpolythionate. Das gleiche gilt auch für das Natriumpolythionatgemisch Na_2SxO_6 mit $x > 6$, welches durch Neutralisation des öligen Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisches mit Natriumhydrogencarbonat oder durch doppelte Umsetzung der Benzidinpolythionate mit Natriumsulfat dargestellt werden kann. Die Natriumpolythionate Na_2SxO_6 lösen sich auch in Aceton, in Methanol und in absol. Alkohol, jedoch nicht in Äther. Ihr Kristallisationsvermögen ist etwas besser als das der Kaliumpolythionate K_2SxO_6 , ihre Beständigkeit geringer. Nur in scharf getrocknetem Zustand können Natriumpolythionate mit $x > 6$ längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Da die Löslichkeit der Kaliumpolythionate mit steigendem Schwefelgehalt regelmäßig abnimmt, ist im Prinzip eine direkte Fraktionierung des Polythionatgemisches in Form der Kaliumsalze möglich. Infolge des schlechten Kristallisationsvermögens der Kaliumpolythionate mit $x > 6$ ist eine solche Fraktionierung erheblich weniger scharf als bei den Benzidinpolythionaten. Durch einen Zusatz von Kaliumsulfat zur Lösung der Kaliumpolythionate wird deren Löslichkeit herabgesetzt und die Tendenz zur Kristallisation vergrößert, wie dies auch schon beim Kaliumhexathionat beobachtet wurde.

Im Prinzip verhalten sich also alle diese Salze analog; sie sind bis zu einer S-Atomzahl 9–10 noch stabil, jedoch lassen sich wegen Mischkristallbildung keine einheitlichen Salze mit $S > 6$ gewinnen.

¹³⁾ E. Weitz u. H. Stamm, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1144 [1927].

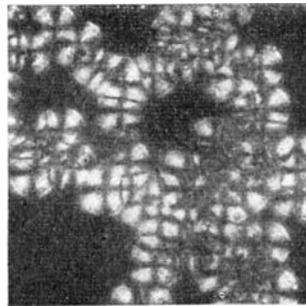
Bei der Überführung des Kaliumpolythionatgemisches in Benzidinsalzfraktionen stimmt die analytische Zusammensetzung der letzten Fraktionen nahezu mit der Formel $(C_{12}H_{14}N_2)_S_6O_6$ überein. Durch Rückverwandlung mittels Kaliumsulfats lassen sich daraus Kaliumsalze gewinnen, die auf Grund der Analysenergebnisse als Kaliumhexathionat angesprochen werden müßten. Wir haben uns daher eingehend mit der Frage beschäftigt, ob es möglich ist, dieses rein zu isolieren, da die Existenz einer einheitlichen Verbindung $K_2S_6O_6$ sichergestellt ist¹⁾.

Zwischen dem nach dem Nitrit-Verfahren¹⁾ hergestellten Kaliumhexathionat und dem durch Rückverwandlung aus Benzidinsalzfraktionen $(C_{12}H_{14}N_2)_S_xO_6$ mit $x \approx 6$ erhaltenen Kaliumpolythionat bestehen jedoch einige charakteristische Unterschiede:

1. Das nach dem Nitrit-Verfahren hergestellte Kaliumhexathionat kristallisiert aus $2n$ HCl (am besten unter Zusatz von etwas Kaliumsulfat) in Form sehr dünner und schmaler Blättchen, die häufig fächerförmig angeordnet sind (Abbild. 2). Aus der Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von Benzidinhydrochlorid-Lösung die Verbindung $(C_{12}H_{14}N_2)_S_6O_6$ in Form spitzer Nadeln



Abbild. 2. Nach dem Nitrit-Verfahren dargestelltes kristallisiertes Kaliumhexathionat, Vergr. 1:50



Abbild. 3. „Sphärolithe“ von höheren Kaliumpolythionaten im polarisierten Licht, Vergr. 1:225

aus. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfat kann daraus das Kaliumhexathionat zurückerhalten werden, welches auf Zusatz von Kaliumsulfat zu seiner Lösung in $2n$ HCl erneut in Form fächerartig angeordneter dünner Blättchen auskristallisiert.

2. Die Benzidinsalzfraktionen $(C_{12}H_{14}N_2)_S_xO_6$ mit $x \approx 6$ des Gemisches bestehen einheitlich aus kugligen Gebilden mit strahliger Struktur. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfat wird daraus ein Kaliumpolythionat $K_2S_xO_6$ mit $x \approx 6$ erhalten; löst man dieses in $2n$ HCl und versetzt die Lösung mit Kaliumsulfat, so erhält man nur uncharakteristische, flockige Niederschläge, manchmal Sphärolithe, die im polarisierten Licht – ähnlich wie Stärkekörner – deutliche Achsenkreuze zeigen (Abbild. 3). Allerdings kann man diese Erscheinung nur an frisch auskristallisierten Proben unter der Mutterlauge beobachten; bei älteren Proben sind die Achsenkreuze verschwunden.

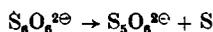
In vielen Fällen findet auf Zusatz von Kaliumsulfat überhaupt keine Kristallisation von Kaliumpolythionat statt.

3. Eine Tolidinsalzfraktion ($C_{14}H_{18}N_2$) S_xO_6 mit $x \approx 6$ des Gemisches kristallisiert ähnlich wie das reine Tolidinhexathionat in Form einheitlich aussehender Stäbchen. Das hieraus durch Rückverwandlung erhaltene Kaliumpolythionat $K_2S_xO_6$ mit $x \approx 6$ ergibt jedoch bei der Kaliumsulfatfällung ausschließlich kuglige Gebilde und nicht die charakteristischen Kristallformen des Kaliumhexathionats.

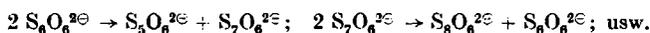
4. Eine Benzidinsalzfraktion ($C_{12}H_{14}N_2$) S_xO_6 mit $x \approx 6$ des Gemisches wurde durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfat in ein entsprechend zusammengesetztes Kaliumpolythionat übergeführt, eine Lösung dieses Produktes erneut der Benzidinfraktionierung unterworfen. Der Schwefelgehalt der Fraktionen zeigte eine regelmäßige Abnahme, und zwar von $x \approx 7$ bis $x \approx 5.5$. Das nach dem Nitrit-Verfahren dargestellte Kaliumhexathionat erweist sich jedoch gegenüber einer Benzidinfraktionierung als einheitlich.

Hiernach kann als sichergestellt gelten, daß es sich bei den aus dem Gemisch isolierten Fraktionen mit $x \approx 6$ um „Pseudohexathionate“ handelt, d. h. um Produkte, die zwar ähnliches chemisches Verhalten und gleichartige Zusammensetzung wie das Hexathionat zeigen, jedoch keine einheitliche Molekülgröße besitzen. Da eine Zerlegung des Gemisches in Verbindungen einheitlicher Molekülgröße mit den bisher bekannten Methoden nicht möglich ist, handelt es sich bei den daraus abgetrennten Fraktionen stets um „Pseudohexathionate“. Dies gilt insbesondere für das von Kurtenacker und Matejka⁸⁾ isolierte Produkt. Das Nitrit-Verfahren ist deshalb auch heute noch die einzige Methode, die ein „echtes“, kristallisiertes Kaliumhexathionat liefert.

Auch das „echte“ Kaliumhexathionat hat die Tendenz, in ein uneinheitliches Polythionatgemisch überzugehen. Nur in festem, scharf getrocknetem Zustand ist es längere Zeit unverändert haltbar. In neutraler, wäßriger Lösung verändert es sich im Verlauf weniger Tage. Die anfangs klare Lösung wird trübe und scheidet am Boden des Gefäßes einen gelblichen Belag von „Schwefel“ ab (tatsächlich besteht dieser „Schwefel“ z. T. aus höchsten Kaliumpolythionaten, vergl. die IV. Mitteil. dieser Reihe¹²⁾). Nach etwa 10 Tagen erreicht die ausgeschiedene Schwefelmenge etwas mehr als 8% der Gewichtsmenge des eingesetzten Kaliumhexathionats, während die Lösung fast ausschließlich Kaliumpentathionat enthält. Der Vorgang läßt sich summarisch sehr gut durch die Gleichung:



wiedergeben: Unterbricht man jedoch den Prozeß vorzeitig und filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab, so lassen sich in der Lösung durch Ausfällung mit Benzidin-hydrochlorid-Lösung Polythionate mit mehr als 6 Schwefelatomen nachweisen. Wahrscheinlich verläuft die Zersetzung über Disproportionierungsreaktionen:



Der ausgeschiedene „Schwefel“ ist das Endprodukt der Aufschwefelung der Polythionate, während andererseits das Pentathionat-Ion keinen weiteren Schwefel mehr abgibt, bzw. sich mit erheblich verminderter Geschwindigkeit unter Übergang in Tetrathionat weiter zersetzt. Es ist anzunehmen, daß das bei der Kaliumpentathionat-Darstellung als Nebenprodukt anfallende Gemisch höherer Polythionate seine Entstehung ebenfalls solchen Disproportionierungsreaktionen verdankt. Sobald einmal Disproportionierungen eingesetzt haben, ist es nicht mehr möglich, einheitliches Kaliumhexathionat aus dem Gemisch zu isolieren (Kaliumpentathionat dagegen läßt sich stets auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in 80-proz. Aceton abtrennen und zur Kristallisation bringen). Im Bereich $6 \leq x \leq 10$ erhält man entweder Mischkristalle oder aber die „Sphärolithe“. Bei den Tolidin- und Kobalt(III)-praseodien-polythionaten, $(C_{14}H_{18}N_2)_xS_xO_8$ bzw. $[Co(en)_2Cl_2]_xS_xO_8$, ist die Mischkristallbildung offenbar lückenlos zwischen $x = 6$ und $x = 9-10$ möglich (auch mit Pentathionat werden Mischkristalle gebildet, wenn man dieses nicht vorher abtrennt), bei den Benzidinpolythionaten, $(C_{12}H_{14}N_2)_xS_xO_8$, nur zwischen $x = 8$ und $x = 10$. Im Bereich $6 \leq x \leq 8$ fallen die Benzidinpolythionate als Sphärolithe an; lediglich das reine Benzidinhexathionat ist kristallisiert. Die Kaliumpolythionate mit $x > 6$ werden durchweg als Sphärolithe erhalten, da hier anscheinend eine Mischkristallbildung nicht möglich ist. Diese Sphärolithe sind zwar keine amorphen Gebilde, sie können aber als Hinweis dafür angesehen werden, daß an ihrem Aufbau Stoffe verschiedener Molekülgröße beteiligt sind.

Aus dem bei der Kaliumpentathionat-Darstellung primär erhaltenen Polythionsäuregemisch (vergl. S. 2333) lassen sich die Kaliumsalze auch ohne Neutralisation durch Zugabe von Kaliumsulfat gewinnen. Die ölige Flüssigkeit erstarrt dabei rasch zu einem Kristallbrei, den man absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht. Die Kaliumpolythionate mit $x \geq 6$ extrahiert man durch Behandlung mit 90-proz. wäßrigem Aceton. Der Trockenrückstand des acetonehaltigen Filtrats stellt dann wieder ein Kaliumpolythionatgemisch $K_2S_xO_8$ dar, wobei x ebenso wie bei dem durch Neutralisation erhaltenen Produkt alle Werte zwischen 6 und 12 annimmt. Hieraus geht hervor, daß das Gemisch höherer Kaliumpolythionate seine Entstehung nicht dem Neutralisationsprozeß verdankt, sondern bereits bei der Umsetzung zwischen Kaliumthiosulfat, Salzsäure und Arseniger Säure gebildet wird. Über den Reaktionsmechanismus dieses Prozesses können vorläufig keine näheren Aussagen gemacht werden; wahrscheinlich laufen mehrere Elementarprozesse nebeneinander ab, deren relative Geschwindigkeiten weitgehend von den speziellen Versuchsbedingungen (Konzentrationen, Temperatur, Zusätze, wie As_2O_3) abhängen. Infolge des Zusatzes von As_2O_3 wird die Pentathionsäure das Hauptprodukt der Reaktion. Auch der Mechanismus der Bildung der Hexathionsäure bei dem Nitrit-Verfahren¹⁾ ist nicht bekannt; es steht jedoch fest, daß bei dieser Methode kein „Polythionsäurespektrum“ entsteht, sondern ausschließlich die Ionenarten $S_6O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ und SO_4^{2-} .

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung des Gemisches schwefelreicher Kaliumpolythionate

220 g krist. Kaliumthiosulfat (dargestellt nach F. Foerster und E. Mommsen¹⁴), gelöst in 300 ccm Wasser, sowie 400 ccm konz. Salzsäure werden – getrennt – auf -10° abgekühlt. Dann wird die Thiosulfatlösung mit einer Lösung von 6 g As_2O_3 in wenig Kalilauge vermischt und darauf unter kräftigem Umschütteln des 3-l-Rundkolbens die Salzsäure rasch hinzugefügt. Es scheidet sich dabei sofort ein anfangs rein weißer Niederschlag von Kaliumchlorid aus. Nach 1 stdg. Stehenlassen in Kältemischung wird von dem nun durch As_2S_3 schwach gelblich gefärbten Niederschlag abgesaugt; das klare Filtrat bleibt über Nacht stehen. Man saugt das inzwischen noch ausgeschiedene As_2S_3 ab und dampft das Filtrat bei 14–18 Torr ein. Die Wasserbadtemperatur soll anfangs, solange noch SO_2 entweicht, 30° betragen; später läßt man sie auf $40-45^{\circ}$ ansteigen. Während des Eindampfens kristallisiert zunächst KCl aus, gegen Ende auch etwas Kaliumpentathionat (erkenntlich an den nadelförmigen Kristallen). Diese Ausscheidungen werden abgesaugt und das Eindampfen solange fortgesetzt, bis das Volumen des inzwischen ölig gewordenen und schwach gelblich gefärbten Rückstandes nur noch etwa 50–70 ccm beträgt. In der mit Eis gekühlten Vorlage haben sich dann etwa 600 ccm Wasser und Salzsäure kondensiert. Nach Absaugen der erneut ausgeschiedenen Salzmenen erhält man eine klare, gelbliche Flüssigkeit von der Dichte 1.4–1.6, die neben Resten von Salzsäure und Kaliumpolythionat beträchtliche Mengen an freien Polythionsäuren enthält.

Wenn man das Eindampfen lange genug fortsetzt, so gelingt es, den Rückstand weitgehend von Salzsäure zu befreien, bevor eine Zersetzung eintritt. Die Dichte der öligen Flüssigkeit steigt dann auf 1.65. Das Verhältnis von freier zu gebundener Polythionsäure beträgt darin etwa 4:1; der mittlere Schwefelgehalt (berechnet für $K_2S_xO_6 + H_2S_xO_6$) ist $x = 5.2-5.6$. Beim Verdünnen mit Wasser tritt eine schwache Trübung ein, auf Zusatz von $CeCl_3$ findet jedoch keine Ausflockung von Schwefel statt. Die Flüssigkeit ist mischbar mit Alkohol und Aceton, jedoch nicht mit Äther.

Nach Verdünnen der öligen Flüssigkeit mit 20 ccm Wasser gibt man zunächst 15–20 g fein gepulvertes Kaliumhydrogencarbonat unter Umrühren hinzu. Dabei scheidet sich Kaliumpentathionat aus, das abgesaugt wird. Das Filtrat wird weiter mit Kaliumhydrogencarbonat versetzt, bis ein p_H von 1.5–2 erreicht ist (Indikator: Methylviolett); hierzu sind insgesamt 25–35 g $KHCO_3$ erforderlich. Nach Beendigung der Neutralisation versetzt man die Mischung mit dem 4–5fachen Volumen Aceton. Nach einigem Stehenlassen ist die Abscheidung des Kaliumpentathionats beendet, während die höheren Polythionate in Lösung bleiben. Man saugt ab und vertreibt das Aceton aus dem Filtrat durch Eindampfen i. Vak. bei einer Wasserbadtemperatur von 30° . Nach weiterem Eindampfen bzw. Eindunstenlassen an der Luft hinterbleiben 25–35 g schwach gelblich gefärbter Kaliumpolythionate. Die Gesamtausbeute an rohem Kaliumpentathionat beläuft sich demgegenüber auf rund 50 g. Es ist vorteilhaft, alle Operationen, vom Beginn des Eindampfens des Reaktionsgemisches bis zur Entfernung des Acetons aus der Lösung der höheren Polythionate, an einem Tage zu erledigen, da bei zu langem Stehenlassen der Lösungen Zersetzungen eintreten.

Zusammensetzung des Kaliumpentathionats nach Umkristallisieren aus Wasser:

46.1% S; 22.6% K, entspr. K:S:O = 2:5.00:6.86.

Zusammensetzung des Gemisches der höheren Kaliumpolythionate (Rohprodukt):

54.0% S; 20.4% K, entspr. K:S:O = 2:6.34:6.04.

(Der Sauerstoffgehalt ist aus der Differenz der Prozentzahlen gegen 100 errechnet; ein Kristallwassergehalt macht sich deshalb in einer Erhöhung der Atomzahl des Sauerstoffs bemerkbar. Kaliumpentathionat kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, die höheren Kaliumpolythionate kristallisieren wasserfrei.)

¹⁴) Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 258 [1924].

2. Fraktionierung des Gemisches mit Benzidin-hydrochlorid

30 g des Kaliumpolythionatgemisches werden in 60 ccm 2*n* HCl gelöst. Zur Ausfällung dient eine Lösung von 4.2 g Benzidin-hydrochlorid in 95 ccm Wasser und 5 ccm 2*n* HCl. Die Zugabe der Benzidinlösung erfolgt – insbesondere bei den ersten Fraktionen – tropfenweise unter kräftigem Umschütteln des Kolbens, wobei man noch zur Verbesserung der Kristallisationsbedingungen die Lösung vorher auf 30–40° erwärmen kann. Bei den ersten Fraktionen setzt die Ausfällung eines weißen Niederschlags bereits nach Zugabe weniger Tropfen ein, bei den späteren erst nach einigem Stehenlassen der zunächst noch klaren Lösung. Nach Beendigung einer jeden Ausfällung wird das weiße Benzidinsalz auf einer Glasfritte (G3 oder G4) abgesaugt und dreimal mit je 10 ccm Wasser gründlich gewaschen. Man trocknet dann durch je zweimaliges Auswaschen mit Methanol und Äther (jeweils 10 ccm), saugt trocken und bewahrt die Produkte im Vakuumexsiccator über Diphosphor-pentoxyd auf. Infolge der merklichen Löslichkeit der Benzidinsalze in Wasser und insbesondere in Methanol verringert sich die Gesamtausbeute beim Waschen. Auf diese Weise gewonnene und scharf getrocknete Benzidinsalze sind monatelang haltbar und können auch nach längerer Zeit noch unverändert aus heißem, mit etwas 2*n* HCl angesäuertem Wasser umkristallisiert werden.

In Tafel I sind die Ergebnisse einer typischen Fraktionierung des Polythionatgemisches wiedergegeben, wobei insgesamt 10 Benzidinsalzfraktionen (B₁ bis B₁₀) erhalten wurden.

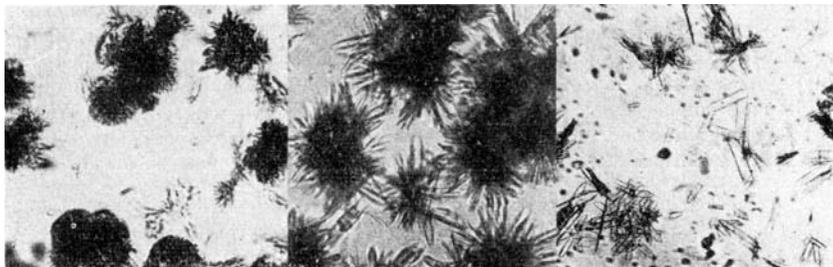
Tafel I. Fraktionierung des Polythionatgemisches nach der Benzidinmethode

Fraktion	Ausbeute g	Benzidin- lösg. ccm	Fällungs- dauer Min.	Äquiv.- Gew.	% S	Atomverhältnisse C ₁₂ H ₁₄ N ₂ :S:O	
B ₁	0.2	3	20	—	57.1	1	11.74 (6.00)
B ₂	0.35	5	20	315	54.7	1	10.74 6.16
B ₃	0.7	10	20	294	52.4	1	9.62 5.84
B ₄	0.8	10	30	288	51.4	1	9.25 5.88
B ₅	1.6	20	40	275	49.0	1	8.64 6.04
B ₆	1.8	25	40	269	47.8	1	8.04 5.92
B ₇	3.7	50	900	246	42.2	1	6.49 6.12
B ₈	1.8	50	60	259	43.6	1	7.06 6.60
B ₉	1.7	50	60	250	41.7	1	6.52 6.52
B ₁₀	4.5	100	1000	247	40.6	1	6.26 6.70

Der Schwefelgehalt nimmt von Fraktion zu Fraktion regelmäßig ab; lediglich B₇ macht eine Ausnahme infolge der sehr viel längeren Fällungsdauer (Stehenlassen über Nacht). Von B₁ wurde wegen der geringen Substanzmenge keine Äquivalentgewichtsbestimmung durchgeführt; die angegebene Zusammensetzung ist lediglich aus dem Schwefelgehalt ermittelt worden. Die Tatsache, daß die aus der Differenz der Prozentzahlen gegen 100 errechnete Atomzahl für den Sauerstoff stets nahe bei 6 liegt, spricht für die stöchiometrische Zusammensetzung der höheren Benzidinpolythionate. Abweichungen bis zu ± 0.2 vom Wert 6.0 für den Sauerstoff können auf der Unsicherheit in der Äquivalentgewichtsbestimmung beruhen. Der zu hohe Sauerstoffwert der drei letzten Fraktionen rührt von einem restlichen Feuchtigkeitsgehalt her. Es handelt sich hier um Fraktionen, die in Form von kugligen Gebilden kristallisieren, welche das eingeschlossene Wasser auch über P₂O₅ nur äußerst langsam abgeben. Das Verhältnis (C₁₂H₁₄N₂):S ist jedoch vom Wassergehalt unabhängig, sofern dieser in den für die Schwefel- und Äquivalentgewichtsbestimmung entnommenen Proben derselbe ist.

Zur Klärung der Frage des Kristallisationsvermögens wurden von sämtlichen Benzidinsalzfraktionen im frisch gefällten Zustand unter der Mutterlauge Mikroaufnahmen an-

gefertigt*). Aus den in Abbild. 4–6 wiedergegebenen Aufnahmen geht hervor, daß im Bereich $x = 8–10$ kristallisierte Benzidinpolythionate $(C_{12}H_{14}N_2)_S_xO_6$ erhalten werden.



Abbild. 4. Fraktion B₂,
 $(C_{12}H_{14}N_2)_S_{10.74}O_{6.16}$;
Vergr. 1:225

Abbild. 5. Fraktion B₃,
 $(C_{12}H_{14}N_2)_S_{9.63}O_{5.84}$;
Vergr. 1:225

Abbild. 6. Fraktion B₄,
 $(C_{12}H_{14}N_2)_S_{9.25}O_{5.88}$;
Vergr. 1:50

Bei der Fraktion B₁ mit $x = 11.74$ war unter dem Mikroskop eine kristalline Struktur nicht zu erkennen. B₂ dagegen (Abbild. 4) ist sicherlich nicht amorph, wenn auch noch keine charakteristisch geformten Einzelkristalle zu beobachten sind. Die Fraktionen B₃ (Abbild. 5), B₄ (Abbild. 6) und B₅ zeigen bereits typische Kristallformen. Die obere Grenze für das Auftreten mikroskopisch erkennbarer Kristallgebilde liegt danach bei etwa $x = 10$, und das Kristallisationsvermögen steigt mit fallendem Schwefelgehalt. Merkwürdigerweise zeigen nun aber die späteren Fraktionen (ab B₇) trotz gleichbleibender Fällungsbedingungen wieder eine stark verminderte Kristallisationstendenz. Es treten fast ausschließlich kuglige Gebilde auf, die nur am Rand eine feinfaserige Struktur zeigen. Im trockenen Zustand haben diese Fraktionen auch das gleiche „sandige“ Aussehen wie das rohe Kaliumpolythionatgemisch. Während es bei Fraktionen mit $x \geq 8$ gelingt, durch Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser etwa vorhandene kuglige Gebilde in nadelförmige Kristalle zu verwandeln, ist es bei den schwefelärmeren Produkten mit $6 < x \leq 7$ auch nach wiederholtem Umkristallisieren nicht möglich, gut ausgebildete Einzelkristalle zu erzeugen. Weil sich diese Erscheinung bei allen bisher durchgeführten Fraktionierungen wiederholt hat, muß das Auftreten der kugligen Fällungen für Benzidinpolythionatfraktionen mit $6 \leq x \leq 7$ als charakteristisch angesehen werden. Dies gilt auch für die letzten Fraktionen des Gemisches, die sich in ihrer Zusammensetzung weitgehend derjenigen des Benzidinhexathionats nähern. Die reine Verbindung $(C_{12}H_{14}N_2)_S_6O_6$ kristallisiert dagegen gut, und zwar in Form spitz auslaufender Nadeln.

3. Fraktionierung des Gemisches mit Tolidin-hydrochlorid-Lösung

An Stelle von Benzidin-hydrochlorid kann auch das homologe Tolidin-hydrochlorid, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$, als Fällungsmittel für Polythionate verwendet werden. Prinzipielle Unterschiede gegenüber der Benzidinfraktionierung ergeben sich dabei nicht. Da jedoch Tolidin-hydrochlorid erheblich schwerer wasserlöslich ist als Benzidin-hydrochlorid (Verhältnis der Löslichkeiten etwa 1:5), müssen die Polythionatlösungen ziemlich konzentriert vorgelegt werden, damit das Flüssigkeitsvolumen gegen Ende der Fraktionierung nicht übermäßig anschwillt. Bei der Aufteilung des Gemisches in eine größere Anzahl von Fraktionen muß außerdem das Filtrat zwischendurch auf dem Wasserbad i. Vak. ein-

) Die hier wiedergegebene Fraktionierung sowie die zugehörigen Mikroaufnahmen wurden an Hand der Angaben von K. Spohn) unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops Type III M IIVTR und einer Aufsatzkamera „Makam“ der Firma E. Leitz, Wetzlar, im Sommer 1951 von Herrn Dr. F. Becker im Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt.

genügt werden. Das Kristallisationsvermögen der Tolidinpolythionate ist gut; die Tendenz, Einzelkristalle zu bilden, größer als bei den Benzidinpolythionaten. Alle Tolidinpolythionatfraktionen ($C_{14}H_{12}N_2$) S_xO_6 mit $6 < x \leq 10$ kristallisieren in schönen, länglichen Blättchen. Die eigentümlichen kugelförmigen Gebilde, die bei der Benzidinfraktionierung stets auftreten, sobald der Schwefelgehalt $x = 7$ unterschreitet, bleiben bei der Tolidinfraktionierung aus. Es besteht auch kein sichtbarer Unterschied zwischen Tolidinsalzfraktionen des Gemisches mit $x = 6$ und reinem Tolidinhexathionat. Die Tolidinpolythionate lassen sich aus heißem, ganz schwach angesäuertem Wasser umkristallisieren, ohne daß ihre Zusammensetzung eine Veränderung erleidet; selbst kurzes Kochen der wäßrigen Lösung hat noch keine Zersetzung zur Folge.

4. Fraktionierung des Gemisches mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung

Auf die Fällbarkeit der Lösungen von Polythionaten mit Luteokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, und Praseo-dien-kobaltchlorid, $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, wurde bereits in der I. Mitteil.¹⁾ hingewiesen. Die Zusammensetzung der Niederschläge entspricht den Formeln $[Co(NH_3)_6]Cl(S_xO_6)$ bzw. $[Co(en)_2Cl_2]_2(S_xO_6)$, wobei also, wohl infolge des einfacheren Zahlenverhältnisses der Ladungen von Kation und Anion, nur das Praseo-dien-Salz chloridfrei ausfällt. Letzteres besitzt auch das bessere Kristallisationsvermögen, so daß es sich gut zu einer Fraktionierung von Polythionatgemischen eignet. Die obere Grenze für das Auftreten kristallisierter Fällungen $[Co(en)_2Cl_2]_2S_xO_6$ liegt bei etwa $x = 9$. Alle Fraktionen mit $6 < x < 9$ sind schön kristallisiert, und zwar in Form langer grüner Stäbchen, häufig schon für das bloße Auge erkennbar. Kuglige Gebilde treten im Bereich $6 < x < 7$ nicht auf. Fraktionen mit $x = 6$ des Gemisches unterscheiden sich äußerlich nicht von der reinen Verbindung $[Co(en)_2Cl_2]_2S_6O_6$.

5. Rückverwandlung von Benzidin- in Kaliumpolythionate

5 g des Benzidinpolythionats werden in einer Mischung aus 20 ccm Aceton und 20 ccm 0.1 n HCl aufgeschlämmt und 5 Stdn. mit überschüss. Kaliumsulfat geschüttelt. Dann wird mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Kaliumhydrogencarbonat (hier 0.19 g) neutralisiert. Zur Ausfällung des Kaliumsulfats versetzt man die Aufschlammung mit 100 ccm Aceton, saugt ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird dann i. Vak. bei einer Wasserbadtemperatur von 30° eingedampft. Den harten und glasigen Trockenrückstand wäscht man mit Methanol und Äther. Die Ausbeute beträgt rund 3.2 g (70–80% d. Th.). Das erhaltene Kaliumpolythionat ist in 2 n HCl fast klar löslich und praktisch sulfatfrei. Es enthält jedoch gewöhnlich noch geringe Mengen an Kaliumchlorid. Ein chloridfreies Produkt erhält man durch Auflösen des rohen Kaliumsalzes in 90-proz. Aceton, Absaugen und erneutes Eindampfen zur Trockne.

In ganz entsprechender Weise werden auch die Tolidinpolythionate in Kaliumpolythionate zurückverwandelt; allerdings darf hierbei die Aufschlammung nur ganz schwach angesäuert werden.

6. Freie Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen

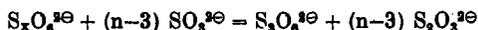
Die freien Polythionsäuren, $H_2S_xO_6$, können aus den Kaliumsalzen durch Umsetzung mit Überchlorsäure dargestellt werden. Nach Absaugen vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat dampft man das Filtrat i. Vak. ein, wobei die Wasserbadtemperatur 30° nicht übersteigen darf. Man erhält gelbliche Öle mit einer Dichte bis zu 1.6 und einem Gehalt an freier Säure bis zu 70% neben 0.1–0.2% Kalium. Diese Lösungen sind allerdings nicht sehr beständig; an der Luft tritt bald ein Geruch nach SO_2 auf, später auch eine Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel. Auch beim Verdünnen mit Wasser beobachtet man eine geringe Trübung. Die Lösungen der freien Polythionsäuren sind mit Alkohol und Aceton beliebig mischbar, nicht jedoch mit Äther. Veresterungsversuche mit Diazomethan führten zu keinem Ergebnis.

7. Analysenmethoden

a) Kaliumpolythionate: Die mit Methanol und Äther gewaschenen Kaliumpolythionate werden zunächst über Nacht im Vakuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt, um

sie von dem oftmals hartnäckig festgehaltenen Wasser zu befreien. Den Kaliumgehalt bestimmt man durch Verflühen an der Luft zu Kaliumsulfat, wobei die Salze $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Bunsenbrenner im Platintiegel erhitzt werden. Eine größere (mehr als 5%) Beimengung von Kaliumchlorid gibt sich daran zu erkennen, daß der Tiegelinhalt beim Glühen schmilzt. Falls eine Bestimmung des Chloridgehaltes notwendig ist, oxydiert man das Kaliumpolythionat in wäßriger Lösung mit einigen cem 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 5-proz. Natronlauge. Nach Beendigung der Oxydation durch Erwärmen auf dem Wasserbad säuert man mit HNO_3 an und titriert das vorhandene Chlorid nach Volhard.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde in den meisten Fällen die „Sulfitmethode“ von A. Kurtenacker und E. Goldbach¹⁵⁾ herangezogen. Nach der Gleichung:



werden auch die Polythionate mit $n > 6$ quantitativ zu Trithionat abgebaut. Man versetzt zu diesem Zweck die Lösung zuerst mit überschüssigem 0.4 n Na_2SO_3 und wenige Minuten später zur Bindung des überschüss. Sulfits mit Formaldehyd und Essigsäure. Das entstandene Thiosulfat wird anschließend mit Jodlösung titriert.

Daß diese Methode auch bei Polythionaten mit mehr als 6 Schwefelatomen richtige Resultate liefert, wurde durch Bestimmung des Gesamtschwefels bewiesen. Zu diesem Zweck werden Proben von etwa 0.1 g der Kaliumpolythionate mit 10 cem Wasser versetzt und dann 3 cem Brom zugefügt und umgeschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht dampft man das überschüssige Brom vorsichtig auf dem Wasserbad ab, filtriert, neutralisiert mit reinem Kaliumcarbonat und säuert anschließend mit etwas Salzsäure wieder schwach an. Die entstandene Schwefelsäure wird nun in der üblichen Weise gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt. Diese zwar umständliche und langwierige Schwefelbestimmung hat den Vorzug uneingeschränkter Anwendbarkeit und unbedingter Zuverlässigkeit. Die Fehlergrenze der gravimetrischen Schwefelbestimmung liegt bei ± 0.1 –0.2%.

Der Sauerstoffgehalt errechnet sich aus der Differenz der Prozentzahlen von Kalium und Schwefel gegen 100. Enthält das Salz Feuchtigkeit oder Kristallwasser, so findet man eine höhere Atomzahl als 6.0 für den Sauerstoff.

b) Benzidinpolythionate: Die Äquivalentgewichtsbestimmung der Polythionsäuren in den Benzidinpolythionaten beruht darauf, daß diese Salze – genau wie das Benzidinsulfat – in wäßriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind und sich wie freie Säuren titrieren lassen. Zu diesem Zweck löst man 0.2–0.3 g der im Vakuumexsiccator über P_2O_5 sorgfältig getrockneten Benzidinsalze unter schwachem Erwärmen in einer Mischung von 20 cem Aceton und 20 cem Wasser. Nach Verdünnen mit 200 cem Wasser wird mit 0.1 n NaOH mit Methylrot als Indikator titriert. Die Polythionsäuren müssen als starke, zweibasische Säuren in Rechnung gesetzt werden, deren beide Dissoziationskonstanten größenordnungsmäßig gleich sind. Das Verfahren wurde an den Benzidinsalzen der Penta- und Hexathionsäure, deren Zusammensetzung einwandfrei feststeht, geprüft. Die erreichbare Genauigkeit hängt von der Löslichkeit der Proben in Aceton-Wasser ab und beträgt je nachdem 1–3%.

Die Löslichkeit der Benzidinpolythionate in einer Mischung aus gleichen Teilen Aceton und Wasser ist für Pentathionat und Hexathionat gut; sie nimmt jedoch mit steigendem Schwefelgehalt ab. Die farblosen und anfangs klaren Lösungen scheiden beim Stehenlassen um so schneller Schwefel aus, je größer x ist. Bei den Polythionaten mit $10 \leq x \leq 12$ ist die Flüssigkeit gegen Ende der Titration schon milchig trübe, so daß die Erkennung des Endpunkts erschwert wird. Während man bei Penta- und Hexathionat das Äquivalentgewicht noch ohne Schwierigkeit auf 1% genau bestimmen kann, muß bei den höheren Polythionaten schon mit Abweichungen von ± 2 –3% gerechnet werden. Hierdurch lassen sich dann auch Schwankungen in dem durch Differenzbildung errechneten Sauerstoffwert von etwa 6.0 ± 0.3 erklären.

Die Schwefelbestimmung erfolgt bei den Benzidinpolythionaten ausschließlich gravimetrisch als BaSO_4 nach vorheriger durchgreifender Oxydation mit Brom, entsprechend

¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 166, 177 [1927].

der bei den Kaliumsalzen beschriebenen Arbeitsweise. Die braunen, krümeligen Oxydationsprodukte des Benzidins werden vor der Fällung abfiltriert; sie stören die Analyse nicht.

c) Kobalt(III)-praseo-dien-polythionate: Der Kobaltgehalt wird durch Vergleichen der Substanzen und Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure aus dem Gewicht des erhaltenen violettfarbenen Kobaltsulfats ermittelt. Die Schwefelbestimmung erfolgt ebenso wie bei den Benzidinsalzen gravimetrisch als BaSO_4 nach vorheriger Oxydation des gesamten gebundenen Schwefels durch überschüssiges Brom zu Schwefelsäure. Zur Ermittlung des Chlorgehaltes muß die Substanz nach Carius mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat 3–4 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt werden. Das Verhältnis Co:Cl betrug in allen untersuchten Fällen hinreichend genau 1:2, so daß den Salzen die Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$ zugeschrieben werden kann (d. h. sie enthalten kein Chlorid als Anion).

d) Freie Polythionsäuren: Der Gehalt an freien Polythionsäuren in den öligen Eindampfrückständen kann nach Verdünnen mit Wasser unmittelbar durch Titration mit 0.1 n NaOH bestimmt werden (Indikator: Methylorange). Der Kaliumgehalt ergibt sich aus dem Gewicht des als Glührückstand erhaltenen Kaliumsulfats, der Schwefelgehalt über Trithionat nach der Sulfitmethode von Kurtenacker¹⁵).

Anhang

Als Ergänzung zur I. Mitteil.¹⁾ soll hier noch über die Darstellung und die Eigenschaften des Natrium- und Ammoniumsulfates der Hexathionsäure berichtet werden.

1. Das Natriumhexathionat, $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$: Bei dem in der I. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Versuch zur Darstellung des Natriumhexathionats war es nicht gelungen, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Als erschwerende Ursache hierfür kann neben der relativ geringen Kristallisationstendenz die extreme Wasserlöslichkeit des Salzes angesehen werden. Wir versuchten deshalb zunächst, das Natriumhexathionat durch Umsetzung von reinem Kaliumhexathionat mit Natriumperchlorat darzustellen. Dabei wird auch ein Produkt erhalten, welches nahezu die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$ besitzt; es ist jedoch stets durch NaClO_4 verunreinigt. Wesentlich besser geeignet ist die doppelte Umsetzung von Benzidinhexathionat mit Natriumsulfat. Zu diesem Zweck wird eine fast neutrale Lösung von krist. Benzidinhexathionat 2 Stdn. mit überschüss. Natriumsulfat geschüttelt. Man saugt das ausgeschiedene Benzidinsulfat ab und entfernt das Natriumsulfat aus dem Filtrat durch Vermischen mit dem fünffachen Volumen Aceton. Dann wird das Aceton und anschließend sämtliches Wasser i. Vak. verdampft. Den Trockenrückstand löst man zur weiteren Reinigung in Methanol und dampft das Filtrat abermals zur Trockne ein. Der feste Rückstand wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und über P_2O_5 aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 5 g $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$ aus 7.5 g $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{S}_6\text{O}_6$. Bei der Analyse wurde das Atomverhältnis Na:S:O = 2:5.94:9.14 gefunden. Infolge der sehr langsamen Wasserabgabe, auch über P_2O_5 (Kristallwasser?), darf nur auf das Verhältnis Na:S Gewicht gelegt werden.

Das Natriumhexathionat ist rein weiß, löst sich extrem leicht und klar in Wasser, sehr leicht auch in Methanol, absol. Alkohol und Aceton und wird aus diesen Lösungen durch Äther wieder ausgefällt. Beim Eindunsten alkoholischer oder acetonischer Lösungen scheidet sich das Salz jedoch nicht kristallin aus. Dagegen gelingt es, beim Umkristallisieren aus 2 n HCl auf dem Objektträger beim Verdunsten einen kristallisierten Rückstand zu erhalten. Man beobachtet dann unter dem Mikroskop lange, spießige Blättchen, die zu eisblumenartigen Gebilden angeordnet sind. Versetzt man eine Lösung von 0.3 g $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_6$ in 1 ccm 2 n HCl mit Kaliumsulfat, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dichter Brei von Blättchen des Kaliumhexathionats aus.

Das Natriumhexathionat ist in festem und gelöstem Zustand weniger stabil als das Kaliumhexathionat.

2. Das Ammoniumhexathionat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{O}_6$: Zur Darstellung des Ammoniumhexathionats eignet sich ebenfalls der beim Natriumhexathionat eingeschlagene Weg.

Man schüttelt eine Benzidinhexathionat-Suspension mit überschüssigem Ammoniumsulfat und arbeitet das Reaktionsprodukt in der oben beschriebenen Weise auf. Es hinterbleibt ein harziger Eindampfrückstand, der beim Verreiben mit wenig Methanol und viel Äther zu einem weißen Kristallbrei erstarrt. Aus 12 g ($C_{12}H_{14}N_2$) S_6O_6 erhält man 5.5 g eines in Wasser klar löslichen Ammoniumhexathionats, noch durch etwas Ammoniumsulfat verunreinigt. Die Atomverhältnisse betragen auf Grund der Analyse (NH_4):S:O = 2:5.90:7.0. Vollständig sulfatfreie Produkte werden auch beim Umlösen des Rohprodukts in Mischungen von Methanol und Aceton und Eindampfen des Filtrats zur Trockne nicht erhalten.

Das frisch dargestellte Ammoniumhexathionat ist rein weiß und löst sich sehr leicht und klar in Wasser. Beim Umkristallisieren aus 2 n HCl erhält man überraschend gut ausgebildete, bis zu 1 cm lange Stäbchen. Allerdings ist das Ammoniumhexathionat noch wesentlich leichter zersetzlich als Natriumhexathionat. In Lösung tritt sehr bald Disproportionierung ein, und man kann dann mittels Benzidin-hydrochlorid-Lösung Polythionate mit $x > 7$ und $x < 6$ nachweisen.

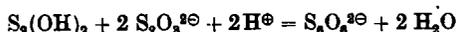
332. Ernst Weitz†, Friedrich Becker und Karl Gieles*): Über höhere Polythionsäuren, III. Mitteil.¹⁾: Vergleich der Darstellungsmethoden für Kaliumhexathionat^{1a)}

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Unter Anwendung der in der II. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Fraktionierungsverfahren werden die nach Weitz und Achterberg²⁾ bzw. nach Goehring und Feldmann³⁾ dargestellten Präparate von Kaliumhexathionat auf ihre Einheitlichkeit untersucht. Dabei zeigt es sich, daß das letztere Verfahren im Gegensatz zum ersteren ausschließlich Gemische von Kaliumpolythionaten $K_2S_xO_6$ liefert, in denen x alle Werte von 4 bis 15 umfaßt. Lediglich die mittlere Zusammensetzung dieser Gemische kommt bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift²⁾ der Formel $K_2S_6O_6$ nahe. Es gelingt nicht, aus dem Gemisch ein einheitliches, kristallisierbares Kaliumhexathionat zu isolieren, welches mit dem in der I. Mitteil.²⁾ beschriebenen Produkt identisch ist.

M. Goehring und U. Feldmann³⁾ haben 1948 ein neues Verfahren zur Darstellung von Kaliumhexathionat veröffentlicht. Sie gehen dabei von der Überlegung aus, daß sich freie Thioschwefelsäure mit dem bei der Hydrolyse von Chlorschwefel primär entstehenden Dischwefelhydroxyd, $S_2(OH)_2$, zu Hexathionsäure umsetzen müsse:



Hierbei wird zum ersten Mal versucht, einen systematischen Weg zum Aufbau der Hexathionsäure zu beschreiten, denn über den Mechanismus des von

*) Teil der Dissertat. K. Gieles, Frankfurt a. M., 1954.

¹⁾ II. Mitteil.: E. Weitz u. K. Spohn, Chem. Ber. 89, 2332 [1956], vorstehend.

^{1a)} Vorläufige Mitteil.: E. Weitz u. Mitarbb., Angew. Chem. 64, 166 [1952].

Herr Dr. Fr. Becker, jetzt Saarbrücken, hat dankenswerterweise die II.-V. Mitteil. dieser Reihe zusammengestellt.

H. M. Weitz.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 257, 223 [1948].

³⁾ E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 399 [1928].