

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.

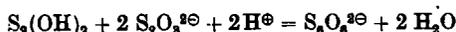
### 332. Ernst Weitz†, Friedrich Becker und Karl Gieles\*): Über höhere Polythionsäuren, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Vergleich der Darstellungsmethoden für Kaliumhexathionat<sup>1a)</sup>

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

(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Unter Anwendung der in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen Fraktionierungsverfahren werden die nach Weitz und Achterberg<sup>2)</sup> bzw. nach Goehring und Feldmann<sup>3)</sup> 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 Arbeitsvorschrift<sup>2)</sup> 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.<sup>2)</sup> beschriebenen Produkt identisch ist.

M. Goehring und U. Feldmann<sup>3)</sup> 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.

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

<sup>1a)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 257, 223 [1948].

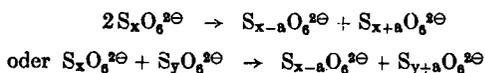
<sup>3)</sup> E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 399 [1928].

uns früher<sup>3)</sup> beschriebenen Verfahrens ist auch heute noch nichts Genaueres bekannt. Tatsächlich erhielten Goehring und Feldmann ein Produkt, dessen analytische Zusammensetzung weitgehend der Formel  $K_2S_6O_8$  entsprach; sie zweifelten deshalb auch nicht daran, daß der Reaktionsverlauf durch die obenstehende Gleichung wiedergegeben werde und das erhaltene Produkt einheitliches Kaliumhexathionat sei.

Bei der eingehenden Untersuchung der Nebenprodukte der Darstellung des Kaliumpentathionats nach F. Foerster und C. Centner<sup>4)</sup> (vergl. die II. Mitteil.<sup>1)</sup>) waren wir jedoch auf die „Pseudo-hexathionate“ gestoßen, die sich bei ähnlichem chemischem Verhalten und fast gleichartiger analytischer Zusammensetzung in charakteristischer Weise von dem in der I. Mitteil.<sup>3)</sup> beschriebenen „echten“ Kaliumhexathionat unterscheiden. Mittels der in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> angegebenen Fraktionierungsmethoden lassen sich die „Pseudo-hexathionate“ in schwefelreichere und schwefelärmere Anteile zerlegen von der Zusammensetzung  $K_2S_xO_8$  mit  $x = 5-9$ , während sich das „echte“ Hexathionat als einheitlich erweist. Aus diesem Grunde war es für uns von Interesse zu prüfen, ob es sich bei dem nach der Vorschrift von Goehring und Feldmann<sup>2)</sup> dargestellten Produkt um ein „echtes“ oder ein „Pseudo-“Kaliumhexathionat handelt.

Bei einer Fraktionierung nach der Benzidinmethode erwies sich das neue Produkt als ein sehr heterogenes Gemisch von Kaliumpolythionaten  $K_2S_xO_8$ , in welchem  $x$  alle Werte von 4 bis 15 umfaßt. Nur der Mittelwert von  $x$  liegt bei Einhaltung geeigneter Arbeitsbedingungen in der Nähe von 6. Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei den in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen Polythionatgemischen.

Die Entstehung der komplizierten Polythionatgemische bei Umsetzungen, die einheitliche, relativ niedrige Polythionate ergeben sollten, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die höheren Polythionsäuren leicht Disproportionierungsreaktionen nach dem Schema:



erleiden, wobei  $a$  alle möglichen Werte annehmen kann, so daß gleich ein ganzes „Polythionatspektrum“ entsteht. Am einen Ende des „Spektrums“ steht das stabile Tetrathionat-Ion  $S_4O_6^{2-}$ , am anderen schwefelreichste Polythionate, die kaum mehr wasserlöslich sind (vergl. die unmittelbar folgende IV. und V. Mitteil.).

Die Disproportionierungsreaktionen laufen um so schneller an, je schwächer sauer die Lösungen reagieren und je höher die Versuchstemperatur ist. Es lag deshalb nahe zu prüfen, ob die Verwendung von starker methanolischer Kalilauge nach Goehring und Feldmann zur Neutralisation des nach dem Eindampfen erhaltenen öligen Polythionsäuregemisches Ursache der Disproportionierungen ist. Wir haben deshalb die Neutralisation durch Einrühren

<sup>4)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 157, 48 [1926].

von festem Kaliumhydrogencarbonat vorgenommen, bis ein  $p_H$  von 1–2 erreicht war. Auch hierbei ergab sich das gleiche Gemisch von Kaliumpolythionaten verschiedenen Schwefelgehalts, das sich nach der Benzidinmethode zerlegen läßt. Ganz ähnlich blieb das Ergebnis, wenn man auf Neutralisation überhaupt verzichtete und statt dessen das Säuregemisch mit Kaliumacetat abstumpfte. Selbst die Ausfällung der Kaliumpolythionate mittels gesättigter Kaliumchloridlösung, wobei die stark mineralisaure Reaktion ständig aufrechterhalten bleibt, brachte kein anderes Resultat.

Hiernach steht außer Zweifel, daß bereits im primären Reaktionsprodukt nach Goehring und Feldmann ein Gemisch aus freien Polythionsäuren  $H_2S_xO_6$  und Natriumpolythionaten  $Na_2S_xO_6$  vorliegt, in dem  $x$  alle Werte zwischen 4 und 15 umfaßt. Läßt man dieses Gemisch längere Zeit im Eischrank stehen, so kristallisieren schwefelreiche Natriumpolythionate aus, deren mittlerer Schwefelgehalt  $x = 12-14$  beträgt, während sich in der Mutterlauge Polythionate mit  $x < 6$  anreichern. Insbesondere läßt sich hieraus stets reines  $K_2S_6O_6 \cdot H_2O$  isolieren. Die Abtrennung der Anteile mit  $x > 6$  aus dem Gemisch gelingt am einfachsten, wenn man vor der Neutralisation mit dem vierfachen Volumen Aceton verdünnt. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Aceton-Wasser-Gemischen fallen dann die Kaliumpolythionate  $K_2S_xO_6$  mit  $x < 6$  aus, sobald man mit dem Zusatz von Kaliumhydrogencarbonat bzw. Kaliumacetat beginnt. Die neutralisierte Mutterlauge enthält nach dem Verdampfen des Acetons die schwefelreichen Kaliumpolythionate, die in ihrem Verhalten den in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen Produkten weitgehend ähnlich sind. Die Anwendung der Fraktionierungsverfahren, z. B. der Benzidinmethode, erlaubt zwar eine Zerlegung in Anteile fallenden Schwefelgehalts, jedoch gelingt es nicht, Verbindungen von einheitlicher Molekülgröße zu isolieren.

Das durch Zersetzung von Kaliumthiosulfat mit Salzsäure in Gegenwart von Salpetriger Säure erhaltene „echte“ Kaliumhexathionat<sup>2)</sup> besitzt einheitliche Molekülgröße und kann nicht in Fraktionen verschiedenen Schwefelgehalts zerlegt werden. Als Nebenprodukte treten ausschließlich Kaliumtetrathionat und Kaliumsulfat auf; Polythionate mit mehr als 6 Schwefelatomen und Pentathionsäure lassen sich nicht nachweisen.

Auch das „echte“ Kaliumhexathionat unterliegt Disproportionierungsreaktionen, wenn nicht für stark mineralisaures Milieu gesorgt wird. Wandelt man die in der I. Mitteil.<sup>3)</sup> angegebene Arbeitsweise ab, indem man das während des Eindampfens ausgeschiedene Kaliumchlorid absaugt und die erhaltene ölige Flüssigkeit nach Beendigung des Eindampfens mit Kaliumhydrogencarbonat neutralisiert, so erhält man kein einheitliches Kaliumhexathionat mehr, sondern ein ähnliches Polythionatgemisch wie bei Goehring und Feldmann. Die ursprünglich vorhandene einheitliche Ionenart  $S_6O_6^{2-}$  hat sich dabei durch irreversible Disproportionierung in ein „Polythionatspektrum“  $S_xO_6^{2-}$  verwandelt, in welchem  $x$  alle Werte zwischen 4 und 12 annimmt.

Frau M.-L. Gölz sprechen wir für eifrige Mitarbeit und die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Analysen unseren Dank aus.

## Beschreibung der Versuche

1. Untersuchung eines nach Goehring und Feldmann<sup>2)</sup> dargestellten „Kaliumhexathionats“

Das Ausgangsprodukt wurde unter strenger Einhaltung der Arbeitsvorschrift<sup>3)</sup> dargestellt; die Ausbeute betrug bei einem normalen Ansatz 39.5 g. Die Analyse des mit Methanol und Äther gewaschenen und getrockneten Rohproduktes ergab:

49.75% S; 19.95% K; Gehalt an KCl 2.45%, entsprechend K:S:O = 2:6.08:6.76.

35 g des Rohproduktes wurden in 300 ccm Wasser unter Zugabe von etwas verd. Salzsäure bei 50° gelöst; dabei blieben 1.2 g schwefelreiche Kaliumpolythionate (K<sub>1</sub>) ungelöst, die abfiltriert wurden. Beim Abkühlen der klaren Lösung auf Zimmertemperatur schieden sich nach anfangs starker Trübung weitere 4.2 g Kaliumpolythionate ab (K<sub>2</sub>). Das klare Filtrat von K<sub>2</sub> wurde anschließend einer fraktionierten Fällung mit Benzidin-hydrochlorid-Lösung unterworfen (4.2 g Benzidin-hydrochlorid in 95 ccm Wasser und 5 ccm 2 n HCl). Die jeweils erhaltenen Niederschläge von Benzidinpolythionaten (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>)S<sub>x</sub>O<sub>6</sub> wurden abgesaugt, in der in der II. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebenen Weise mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen analysiert (Fällungen B<sub>1</sub> bis B<sub>8</sub>)\*).

Tafel 1. Fraktionierung eines „Kaliumhexathionats“ nach Goehring und Feldmann

Fraktion	Ausbeute g	Fällungsdauer Min.	Benzidinlösung ccm	Äquiv.-Gew.	% S	% K	Atomverhältnisse K:S:O Bz:S:O	
K <sub>1</sub>	1.2	—	—	—	91.5	2.59	2	86.2 8.98
K <sub>2</sub>	4.2	—	—	—	71.5	11.65	2	15.05 7.02
B <sub>1</sub>	1.2	sofort	10	318	52.8	—	1	9.64 6.92
B <sub>2</sub>	1.2	sofort	15	287	48.5	—	1	8.42 6.26
B <sub>3</sub>	1.8	5	20	231	37.7	—	1	5.44 6.39
B <sub>4</sub>	2.4	60	25	228	36.3	—	1	5.17 6.52
B <sub>5</sub>	2.2	480	30	223	35.3	—	1	4.95 6.50
B <sub>6</sub>	3.5	1000	35	218	35.4	—	1	4.84 6.08
B <sub>7</sub>	3.0	480	40	220	35.6	—	1	4.88 6.06
B <sub>8</sub>	3.5	1000	50	223	35.3	—	1	4.93 6.40

Die schwefelreichste Fraktion K<sub>1</sub> war in 2 n HCl unlöslich (Näheres über Polythionate mit 40–100 Schwefelatomen vergl. die V. Mitteil.<sup>5)</sup>). Das gelblich gefärbte Kaliumsalz K<sub>2</sub> ging bei vorsichtigem Erwärmen mit 2 n HCl vollständig in Lösung. Beim Erkalten schied es sich aus der gelben Lösung in Form kleinster Kügelchen mit glattem Rand wieder aus. Aus der Lösung ließen sich durch fraktionierte Fällung Benzidinpolythionate mit regelmäßig abnehmendem Schwefelgehalt gewinnen.

Die Mutterlauge von der Kristallisation des als Ausgangsprodukt verwendeten Kaliumpolythionatgemisches wurde ebenfalls mit Benzidin-hydrochlorid fraktioniert. Sie enthält neben geringen Mengen von Polythionaten mit mehr als 6 S-Atomen Pentathionat, Tetrathionat und Sulfat.

## 2. Abwandlungen der Methode von Goehring und Feldmann

Anwendung von Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumacetat und Kaliumchlorid zur Ausfällung der Kaliumpolythionate: Als Ausgangsprodukt diente in allen Fällen das gelbliche, ölige Gemisch aus freien Polythionsäuren und Natriumpolythionaten, welches man bei Einhaltung der Vorschrift von Goehring und Feldmann<sup>2)</sup> nach dem Eindampfen des wäßrigen Reaktionsgemisches i. Vak. erhält.

\*) Analysenmethoden s. II. Mitteil.<sup>1)</sup>.

<sup>5)</sup> E. Weitz u. Mitarbb., Chem. Ber. 89, 2365 [1956].

Bei einem Versuch (doppelter Ansatz der Originalarbeit) wurde das ölige Gemisch über Nacht im Eisschrank stehengelassen; in dieser Zeit schieden sich 12 g eines gelblichen, schwefelreichen Natriumpolythionats von der Zusammensetzung:

$$71.6\% \text{ S; } 7.7\% \text{ Na, entspr. Na:S:O} = 2:13.4:7.75$$

aus (infolge eines restlichen Wassergehaltes ergibt sich für die aus der Differenz der Prozentgehalte gegen 100 errechnete Atomzahl des Sauerstoffs ein etwas zu hoher Wert). 10 g dieses Salzes wurden in 2 n HCl gelöst und mit Benzidin-hydrochlorid fraktioniert (Tafel 2).

Tafel 2. Fraktionierung eines schwefelreichen Natriumpolythionats

Fraktion	Ausbeute g	% C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	% S	Atomverhältnisse C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> :S:O			
B <sub>1</sub>	1.0	20.3	67.6	1	19.3	6.9	
B <sub>2</sub>	1.0	23.8	63.4	1	15.4	6.3	
B <sub>3</sub>	2.0	25.1	62.3	1	14.4	5.8	
B <sub>4</sub>	2.0	22.9	63.9	1	16.2	6.7	
B <sub>5</sub>	1.5	23.9	62.5	1	15.2	6.6	
B <sub>6</sub>	1.5	29.7	59.3	1	10.4	6.6	
B <sub>7</sub>	1.0	36.7	42.7	1	6.8	6.5	
B <sub>8</sub>	0.5	Benzidinsulfat					

a) Neutralisation mit KHCO<sub>3</sub>: In das ölige Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisch (doppelter Ansatz der Originalarbeit) wurde unter Eiskühlung und Umrühren feingepulvertes Kaliumhydrogencarbonat eingetragen. Nach Zusatz von jeweils 10 g KHCO<sub>3</sub> wurde das ausgeschiedene Kaliumpolythionat abgesaugt, gewaschen, getrocknet und analysiert (Tafel 3). Die letzte Fraktion K<sub>6</sub> wurde nach vorherigem Einengen der Flüssigkeit erhalten.

Tafel 3. Fraktionierte Neutralisation des Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisches mit Kaliumhydrogencarbonat

Fraktion	Ausbeute g	% K	% S	Atomverhältnisse K:S:O		
K <sub>1</sub>	6.5	13.34	68.3	2	12.5	6.7
K <sub>2</sub>	8.3	16.68	62.2	2	9.1	6.2
K <sub>3</sub>	9.7	19.62	54.7	2	6.8	6.4
K <sub>4</sub>	11.9	21.3	49.0	2	5.6	6.8
K <sub>5</sub>	15.4	22.0	46.9	2	5.2	6.9
K <sub>6</sub>	14.3	22.9	45.2	2	4.8	6.8

Bei einem weiteren Versuch wurde die ölige Ausgangsflüssigkeit zunächst mit dem vierfachen Volumen Aceton vermischt und dann portionsweise das feingepulvertes Kaliumhydrogencarbonat unter Umrühren solange eingetragen, bis ein p<sub>H</sub> von 1–2 erreicht war (Indikator: Methylviolett). Hierbei schieden sich das in wäßrigem Aceton schwerlösliche Kaliumchlorid und die Kaliumpolythionate K<sub>2</sub>S<sub>x</sub>O<sub>6</sub> mit x < 6 aus, während die Kaliumpolythionate mit x ≥ 6 in Lösung blieben. Nach Absaugen und Auswaschen mit Aceton wurden zunächst die schwefelärmeren Anteile (30 g) einer Benzidinfraktionierung unterworfen (Tafel 4).

Tafel 4. Fraktionierung der in wäßr. Aceton unlöslichen Anteile des Kaliumpolythionatgemisches

Fraktion	Ausbeute g	Fällungsdauer Min.	Benzidinlösung ccm	Äquiv.-Gew.	% S	Atomverhältnisse $C_{12}H_{14}N_2:S:O$		
B <sub>1</sub>	1.3	30	20	197	27.6	1	3.40	5.32
B <sub>2</sub>	1.1	210	20	211	31.8	1	4.18	6.32
B <sub>3</sub>	2.4	1000	30	218	35.2	1	4.80	6.04
B <sub>4</sub>	3.6	240	40	232	39.6	1	5.74	5.88
B <sub>5</sub>	2.0	1000	40	234	40.2	1	5.88	5.88
B <sub>6</sub>	4.5	240	50	233	39.8	1	5.76	5.84
B <sub>7</sub>	2.4	2000	100	239	37.4	1	5.60	7.04

Die acetonhaltige Mutterlauge, welche die Kaliumpolythionate mit  $x \geq 6$  enthielt, wurde i. Vak. bis zur öligen Konsistenz des Rückstandes eingedampft. Bei Eiskühlung schieden sich daraus 16 g eines gelblichen Kaliumsalzes von der Zusammensetzung:

53.3% S; 18.3% K, entspr. K:S:O = 2:7.12:7.46

aus. Die in der Mutterlauge weiterhin noch vorhandenen schwefelreichen Polythionsäuren wurden dann fraktionsweise als Benzidinsalze ausgefällt (Tafel 5).

Tafel 5. Fraktionierung der in wäßr. Aceton löslichen Anteile des Kaliumpolythionatgemisches

Fraktion	Ausbeute g	Fällungsdauer Min.	Benzidinlösung ccm	Äquiv.-Gew.	% S	Atomverhältnisse $C_{12}H_{14}N_2:S:O$		
B <sub>1</sub>	1.1	30	20	279	50.9	1	8.90	5.48
B <sub>2</sub>	1.1	210	20	260	44.6	1	7.26	6.38
B <sub>3</sub>	3.6	1000	30	244	41.4	1	6.30	6.22
B <sub>4</sub>	2.3	240	40	246	41.6	1	6.38	6.32
B <sub>5</sub>	2.5	1000	40	245	41.5	1	6.36	6.28
B <sub>6</sub>	2.9	240	50	230	40.0	1	5.74	5.60
B <sub>7</sub>	1.8	1000	50	246	40.7	1	6.26	6.62
B <sub>8</sub>	3.1	1000	80	236	40.6	1	5.68	5.68

b) Fraktionierte Fällung mit Kaliumacetat: Versetzt man das ölige Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisch portionsweise mit gesätt. Kaliumacetatlösung, so erhält man der Reihe nach Kaliumpolythionatfraktionen mit abnehmendem Schwefelgehalt. Zu diesem Zweck ließ man in die ölige Flüssigkeit unter Eiskühlung und Umrühren jeweils 20 ccm der Kaliumacetatlösung eintropfen, saugte das ausgefallene Produkt nach kurzem Stehenlassen ab, wusch und analysierte. Die Zusammensetzung der dabei erhaltenen schwefelreichsten Polythionatfraktionen zeigt Tafel 6.

Tafel 6. Fraktionierte Ausfällung schwefelreicher Kaliumpolythionate mit Kaliumacetatlösung

Fraktion	% S	% K	Atomverhältnisse K:S:O		
K <sub>1</sub>	74.3	9.96	2	18.2	7.73
K <sub>2</sub>	73.6	11.05	2	16.3	6.78
K <sub>3</sub>	70.0	11.33	2	15.3	7.65

Die vollständige Entwässerung der Kaliumsalzfraktionen ist sehr schwierig, da die „Sphärolithe“ (vergl. II. Mitteil.<sup>1</sup>) hartnäckig Wasser einschließen. Infolgedessen zeigen

die aus der Differenz der Prozentzahlen gegen 100 errechneten Atomzahlen für den Sauerstoff verhältnismäßig große Überschreitungen des theoretischen Wertes von 6.0.

c) Fraktionierte Fällung mit Kaliumchlorid: Ohne Abstumpfung der Säure können die Kaliumpolythionate erhalten werden, wenn man das ölige Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisch portionsweise mit gesätt. Kaliumchloridlösung versetzt. Die dabei erhaltenen Ausfällungen werden auf einer Glasfritte abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen, getrocknet und analysiert (Tafel 7).

Tafel 7. Fraktionierte Ausfällung von Kaliumpolythionaten mit Kaliumchloridlösung

Fraktion	% S	% K	Atomverhältnisse			Kaliumchloridlöslg. ccm
			K:S:O			
K <sub>1</sub>	61.4	13.15	2	11.4	9.45	25
K <sub>2</sub>	58.9	15.0	2	9.6	8.5	50
K <sub>3</sub>	54.9	18.1	2	7.45	7.3	50
K <sub>4</sub>	54.2	19.7	2	6.75	6.48	50
K <sub>5</sub>	46.8	21.0	2	5.45	7.64	50

### 3. Untersuchung eines nach E. Weitz und F. Achterberg<sup>6)</sup> dargestellten „echten“ Kaliumhexathionats

Das Ausgangsprodukt wurde nach der geringfügig modifizierten Vorschrift von H. Stamm, O. Seipold und M. Goehring<sup>6)</sup> dargestellt; die Ausbeute betrug bei einem einfachen Ansatz 30.2 g. Das Rohprodukt bestand auf Grund der mikroskopischen Untersuchung aus kugligen, uncharakteristischen Massen, die nur bei starker Vergrößerung (1:450) und im Entstehungszustand eine radialstrahlige Struktur erkennen ließen. Das Salz war fast rein weiß; es enthielt noch beträchtliche Mengen Kaliumchlorid und geringe Mengen Kaliumsulfat. Zur Reinigung wurde es – der Vorschrift entsprechend – aus 55 ccm 2 n HCl umkristallisiert; beim Köhlen mit Eiswasser schieden sich 15.2 g eines in Wasser klar löslichen Salzes aus, welches nur noch geringe Mengen Chlorid und fast kein Sulfat mehr enthielt.

Zur Feststellung der Nebenprodukte wurde die Mutterlauge von der Umkristallisation des Rohprodukts mit Benzidin-hydrochlorid fraktioniert. Bei den erhaltenen Ausfällungen, die in einer Aceton-Wassermischung 1:1 schwer löslich waren, handelte es sich um Benzidintetrathionat und Benzidinsulfat; Pentathionsäure und Polythionsäuren mit mehr als 6 S-Atomen konnten nicht nachgewiesen werden. Das gleiche Ergebnis brachte die Fraktionierung der Mutterlauge, aus welcher das Rohprodukt auskristallisiert war.

Das umkristallisierte Kaliumsalz wurde nach dem Waschen und Trocknen analysiert: 51.3% S; 21.4% K, entspr. K:S:O = 2:5.85:6.21.

Die Abweichungen von der Formel K<sub>2</sub>S<sub>6</sub>O<sub>6</sub> sind auf einen restlichen KCl- und Wassergehalt zurückzuführen; auf eine weitere Reinigung wurde jedoch verzichtet, da diese Verunreinigungen bei der anschließenden Benzidinfraktionierung nicht stören (Tafel 8).

Tafel 8. Fraktionierung eines „echten“ Kaliumhexathionats nach der Benzidinmethode

Fraktion	Fällungsdauer Min.	Benzidinlösung ccm	Äquiv.-Gew.	% S	Atomverhältnisse	
					C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> :S:O	
B <sub>1</sub>	20	10	244	41.2	1	6.28 6.32
B <sub>2</sub>	30	20	241	40.0	1	6.02 6.41
B <sub>3</sub>	60	30	236	39.7	1	5.85 6.13
B <sub>4</sub>	120	50	240	39.8	1	5.97 6.41
B <sub>5</sub>	1000	50	235	40.1	1	5.90 5.95

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 247, 277 [1941].

Zu diesem Zweck wurden 10 g des Salzes in 100 ccm 0.5 n HCl gelöst und bei 30° tropfenweise mit dem jeweils angegebenen Volumen einer Lösung von 4.2 g Benzidin-hydrochlorid in 100 ccm Wasser versetzt. Die Schwankungen in der Zusammensetzung der einzelnen Benzidinsalzfraktionen halten sich innerhalb der Grenzen der Analysenfehler (Unsicherheit in der aus der Differenz der Prozentzahlen gegen 100 errechneten Atomzahl des Sauerstoffs  $6.0 \pm 0.3$ ) bzw. können durch einen restlichen Wassergehalt der Präparate erklärt werden. Insbesondere zeigt der mit der geringsten Unsicherheit behaftete Schwefelgehalt nur geringe Abweichungen vom theoretischen Wert (ber. für  $(C_{12}H_{14}N_2)_2S_6O_8$ : 40.4% S; Äquiv.-Gew. 237), vor allem, wenn man die erste, rasch gefällte Fraktion B<sub>1</sub> mit der letzten, nach Stehenlassen über Nacht erhaltenen Fraktion B<sub>5</sub> vergleicht.

#### 4. Abwandlung der Methode von Weitz und Achterberg: Neutralisation mit Kaliumhydrogencarbonat

Bei einem Versuch wurde in Abänderung der in der I. Mitteil.<sup>3)</sup> angegebenen Vorschrift zur Darstellung des Kaliumhexathionats das während des Eindampfens des Reaktionsgemisches ausgeschiedene Kaliumchlorid abgesaugt. Die Flüssigkeit enthält dann gegen Ende des Eindampfens einen beträchtlichen Anteil an freien Polythionsäuren. Der ölige Rückstand von etwa 80 ccm wurde mit dem vierfachen Volumen Aceton verdünnt; unter Eiskühlung und Umrühren wurde dann solange fein gepulvertes Kaliumhydrogencarbonat eingetragen, bis ein  $p_H$  von 1–2 erreicht war. Nach Absaugen vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid und den niederen Kaliumpolythionaten ( $x < 6$ ) wurde das Aceton aus dem klaren Filtrat durch Eindampfen i. Vak. entfernt. Nach Verdünnen des Rückstandes mit Wasser wurde in üblicher Weise mit Benzidin-hydrochlorid fraktioniert (Tafel 9). Der in Aceton-Wassermischung unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes enthielt beträchtliche Mengen Kaliumpenta- und -tetrathionat.

Tafel 9. Fraktionierung eines durch Disproportionierung veränderten Kaliumhexathionats nach der Benzidinmethode

Fraktion	Ausbeute g	Fällungs- dauer Min.	Benzidin- lösung ccm	Äquiv.- Gew.	% S	Atomverhältnisse $C_{12}H_{14}N_2:S:O$		
B <sub>1</sub>	1.8	15	20	368	58.8	1	13.50	7.32
B <sub>2</sub>	0.9	90	20	286	49.5	1	8.84	6.40
B <sub>3</sub>	0.5	120	30	279	49.1	1	8.58	6.12
B <sub>4</sub>	0.5	120	30	280	46.7	1	8.14	6.98
B <sub>5</sub>	0.9	1000	50	252	44.0	1	6.92	5.98
B <sub>6</sub>	1.6	1200	100	246	39.6	1	6.08	6.90