

333. Ernst Weitz †, Friedrich Becker, Karl Gieles*) und Bernhard Alt**): Über höhere Polythionsäuren, IV. Mittel.¹⁾ Polythionsäuren mit 15—40 Schwefelatomen²⁾

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Frankfurt a. M. und der Justus-Liebig-Hochschule (ehem. Universität) Gießen]
(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Zersetzt man Kaliumthiosulfat bei tiefer Temperatur durch Salzsäure in Gegenwart von Chlorschwefel, so erhält man ein Gemisch von sehr schwefelreichen Kaliumpolythionaten. Durch „Permutierung“ mittels Natriumchloridlösung erhält man daraus die wasserlöslichen Natriumpolythionate $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$. An Hand von Benzidinfraktionierungen wird gezeigt, daß x in diesem Gemisch die Werte von 15—40 umfaßt, wobei es jedoch nicht möglich ist, Produkte von einheitlicher Molekülgröße zu isolieren. Ihrem chemischen Verhalten nach stellen diese Verbindungen die Fortsetzung der in der II. Mittel.⁵⁾ beschriebenen Reihe der Polythionate mit 6—12 Schwefelatomen dar. Die Tendenz der Polythionate zur Abgabe aktiven Schwefels nimmt bis etwa $x = 20$ ständig zu. Produkte mit $x > 20$ besitzen dagegen wieder größere Stabilität und nähern sich in ihren Eigenschaften denjenigen des hydrophilen Odénschen kolloiden Schwefels, von dem in der folgenden V. Mittel.⁶⁾ gezeigt wird, daß er Natriumpolythionate $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mit $50 \leq x \leq 100$ enthält.

In der vorstehenden III. Mittel.¹⁾ dieser Reihe war gezeigt worden, daß man bei der Zersetzung von Natriumthiosulfat durch Salzsäure in Gegenwart von Chlorschwefel³⁾ kein einheitliches Kaliumhexathionat erhält, sondern ein Gemisch von Polythionaten $\text{K}_2\text{S}_x\text{O}_6$, in welchem x die Werte von 4—18 umfaßt. Da dieses Verfahren offenbar eine noch bessere Quelle zur Gewinnung von schwefelreichen Polythionaten darstellt als die Methode von F. Foerster und C. Centner^{4, 5)}, haben wir zunächst versucht, durch systematische Abwandlung die Ausbeute an Polythionaten mit mehr als 6 Schwefelatomen zu erhöhen. Durch Verwendung eines mit Schwefel gesättigten Chlorschwefels an Stelle von reinem Chlorschwefel oder aber durch Verdopplung der Chlorschwefelmenge gelingt es auch, den Anteil an Kaliumpolythionaten $\text{K}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mit $x > 10$ beträchtlich zu vergrößern. In den schwefelreichsten Benzidinpolythionatfraktionen, die aus dem Kaliumpolythionatgemisch abgetrennt werden konnten, erreichte x Werte von 18—20.

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

***) Teil der Diplomarb. B. Alt, Gießen, 1954.

1) III. Mittel.: E. Weitz, F. Becker u. K. Gieles, Chem. Ber. **89**, 2345 [1956], vorstehend.

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

Herr Dr. Fr. Becker, jetzt Saarbrücken, hat dankenswerterweise die II.—V. Mittel. dieser Reihe zusammengestellt. H. M. Weitz.

3) M. Goehring u. U. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 223 [1948].

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

5) Vergl. E. Weitz u. K. Spohn, Chem. Ber. **89**, 2332 [1956] (II. Mittel.).

6) Vergl. E. Weitz, J. Singer, K. Gieles u. B. Alt, Chem. Ber. **89**, 2365 [1956] (V. Mittel. nachstehend).

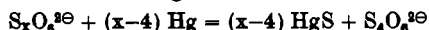
Beim Versuch, Kaliumthiosulfat an Stelle von Natriumthiosulfat als Ausgangsmaterial zu verwenden, nahm die Reaktion jedoch einen anderen Verlauf. Während beim Vermischen von Natriumthiosulfatlösung, Salzsäure und Chlorschwefel-Lösung bei -15° nur eine geringfügige Schwefelausscheidung erfolgt, bleibt das Reaktionsgemisch bei Verwendung von Kaliumthiosulfatlösung nur wenige Sekunden klar. Dann setzt – ähnlich wie bei der Kristallisation eines schwerlöslichen Salzes – die Ausfällung eines feinkörnigen, hellgelben Niederschlages in so reichlicher Menge ein, daß das ganze Gemisch breiartige Konsistenz annimmt. Bei der näheren Untersuchung des erhaltenen Produktes stellte es sich heraus, daß ein Gemisch von Kaliumpolythionaten $K_2S_xO_6$ vorliegt, in welchem x so hohe Werte aufweist, daß die Salze nur noch eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen. Schüttelt man das Produkt mit konzentrierter Natriumchloridlösung, so gelingt eine teilweise „Permutierung“ der Kaliumpolythionate in die entsprechenden Natriumpolythionate. Durch Wiederholung dieser Operation wird die Permutierung vervollständigt. Während die erhaltenen schwefelreichen Natriumpolythionate in der gesättigten Natriumchloridlösung schwerlöslich sind – gewissermaßen „ausgesalzen“ bleiben – lösen sie sich in Wasser, $2n$ HCl und verdünnter Natriumchloridlösung großenteils auf. Konzentrierte Natriumchloridlösung bewirkt eine Wiederausfällung der Salze; der Vorgang erinnert weitgehend an die Koagulation und Peptisation des Odénschen hydrophilen kolloiden Schwefels⁶⁾. Die Tatsache, daß die Löslichkeit der Natriumpolythionate in verdünnten Natriumchloridlösungen mit steigendem Schwefelgehalt der Verbindungen abnimmt, kann zur Zerlegung in einzelne Fraktionen herangezogen werden. Besonders einfach gelingt diese durch fraktionierte Auflösung des Gemisches in Natriumchloridlösungen abnehmender Konzentration. Zuerst gehen die schwefelärmeren Anteile mit $x = 12-18$ in Lösung, zuletzt die schwefelreichsten Verbindungen mit $x = 35-40$, die dem Filtrat bereits eine gelbliche Färbung verleihen. Zur Analyse werden wiederum die schwerlöslichen Benzidinsalze, $(C_{12}H_{14}N_2)_xS_xO_6$, und die Kobalt(III)-praseo-dien-Salze, $[Co(en)_2Cl_2]_2S_xO_6$, herangezogen; mikroskopisch erkennbare kristalline Fällungen werden allerdings in diesem Bereich nicht mehr erhalten. Innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethoden bleibt jedoch das stöchiometrische Verhältnis zwischen Kation und Anion auch bei den Polythionaten mit $20 \leq x \leq 40$ erhalten, so daß man diese als Fortsetzung der l. c.⁵⁾ beschriebenen Polythionate mit 6–12 Schwefelatomen ansprechen darf.

Da die Stabilität der Polythionate mit steigendem Schwefelgehalt geringer wird, ist die Zersetzlichkeit des Anteils mit $x = 12-18$ des Gemisches noch größer als die der Polythionate mit 6–12 Schwefelatomen. Das bei der Extraktion des durch Permutierung gewonnenen Natriumpolythionatgemisches mit 10-proz. NaCl-Lösung erhaltene farblose Filtrat bleibt nur wenige Minuten lang klar und wird bald milchig trübe. Die zur Analyse notwendige Benzidinfällung kann daher nur in der Weise vorgenommen werden, daß man in der Saugflasche einen Überschub an Benzidin-hydrochlorid-Lösung vorlegt. Bei der weiteren Extraktion mit 5-, $2\frac{1}{2}$ - und 1-proz. Natriumchloridlösung er-

hält man zunehmend gelblich gefärbte Filtrate, die sich auch nach mehrstündigem Stehenlassen nicht trüben. In diesen gelblich gefärbten Lösungen, die sich im übrigen in ihrem chemischen Verhalten von den farblosen Lösungen nicht unterscheiden, sind Polythionate mit 18–40 Schwefelatomen enthalten. Anscheinend nimmt die Stabilität der Polythionate in Lösung von $x = 6$ an zunächst ab und erreicht mit $x = 12$ – 15 ein Minimum. Ab $x = 18$ – 20 nimmt die Stabilität der Lösungen unter gleichzeitiger Gelbfärbung wieder zu; wahrscheinlich vollzieht sich in diesem Bereich der Übergang von der echten zur kolloiden Lösung, denn die Produkte nähern sich mit steigendem Schwefelgehalt in ihren Eigenschaften immer mehr denjenigen des Odénschen hydrophilen Schwefelkolloids. Letzteres hat aber, wie in der folgenden V. Mitteil.⁶⁾ gezeigt wird, alle Eigenschaften eines Natriumpolythionatgemisches $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mit $50 \leq x \leq 100$.

Die Tendenz zur Schwefelabgabe macht sich bei den höheren Polythionaten schon dadurch bemerkbar, daß sich Gegenstände aus unedlen Metallen oder Silber sofort mit einer Sulfidschicht überziehen, sobald man sie in eine Lösung dieser Produkte eintaucht oder auch schon mit einer der festen Verbindungen in Berührung bringt. Die Reaktionsfähigkeit des von den Polythionaten abgegebenen Schwefels weist darauf hin, daß dieser primär in einer sehr reaktionsfähigen Form frei wird. Im Gegensatz zu den alkalisch reagierenden Polysulfiden findet die Schwefelabgabe durch die Polythionate bei neutraler oder saurer Reaktion statt.

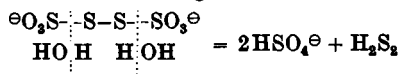
Um den Verlauf der Schwefelabgabe durch die Polythionate und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte näher kennenzulernen, wurde die Reaktion mit metallischem Quecksilber eingehender untersucht. Zu diesem Zweck wurden Polythionatlösungen bekannter Konzentration bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Quecksilber auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Der Abbau der Polythionate geht verhältnismäßig rasch bis zur Stufe des Tetrathionates nach der Gleichung:



vor sich. Der weitere Abbau des Tetrathionats zu Sulfat nach der Gleichung:



verläuft erheblich langsamer und kann an Hand der Zunahme der Acidität der Lösung verfolgt werden. Dabei findet wahrscheinlich eine Hydrolyse des Tetrathionat-Ions nach der Gleichung:



statt. Kaliumpentathionat wird durch 6stdg. Schütteln mit Quecksilber praktisch quantitativ in Kaliumtetrathionat übergeführt, während bis zu diesem Zeitpunkt kaum noch eine Sulfatbildung eingesetzt hat⁷⁾; das gleiche

⁷⁾ Vergl. hierzu die Untersuchungen von F. Foerster u. C. Centner (Z. anorg. allg. Chem. 157, 45 [1926]) bzw. von B. Foresti (ebenda 217, 33 [1934]), die fanden, daß Tetrathionat (im homogenen System!) wesentlich langsamer durch Sulfid bzw. Cyanid ein Schwefelatom verliert als Pentathionat.

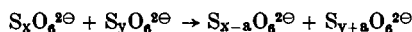
gilt für Kaliumhexathionat. Bei den Polythionaten mit mehr als 6 Schwefelatomen geht der Abbau zu Tetrathionat noch rascher vor sich und ist bereits in 2–3 Stdn. beendet. Die Zunahme der Säurekonzentration (d. h. der weitere Abbau) macht sich nach etwa 12stdg. Schütteln bemerkbar und ist erst nach 8 Tagen beendet. Es erfolgt dann keine weitere Bildung von HgS mehr, und in der Lösung ist keine andere Säure des Schwefels als H₂SO₄ nachweisbar.

Bemerkenswerte Befunde ergaben sich beim Quecksilberabbau der oben beschriebenen Polythionate mit 12–40 Schwefelatomen. Durch fraktionierte Auflösung in NaCl-Lösung erhaltene Produkte mit 12–18 Schwefelatomen waren nach 2stdg. Schütteln mit Quecksilber regelmäßig quantitativ zu Tetrathionat abgebaut. Polythionate mit mehr als 6 Schwefelatomen konnten nach diesem Zeitpunkt durch Benzidinfällung nicht mehr nachgewiesen werden. Behandelte man jedoch die gelblichen Lösungen der Polythionate mit mehr als 18 Schwefelatomen ebenso, so waren nach 2 Stdn. stets noch beträchtliche Mengen schwefelreicher Produkte ($x = 25-50$) durch Benzidinfällung nachweisbar. Die größere Stabilität der Polythionate mit $x > 18-20$ macht sich demnach auch gegenüber dem Quecksilberabbau bemerkbar. Tatsächlich geht der Abbau des Odénschen kolloiden Schwefels⁶⁾ erheblich viel langsamer vor sich, so daß es nicht mehr gelingt, die Stufe des Tetrathionats zu fassen. Die Acidität der Lösung nimmt schon gleich von Anfang an zu, weil Entschwefelung und Hydrolyse des gebildeten Tetrathionats mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.

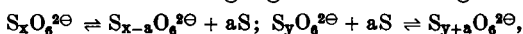
Der vollständige Abbau Odénscher Schwefelsole zu Sulfat dauert etwa 70–80 Stunden. Diese Versuche können als Stütze für die Auffassung angesehen werden, daß sich im Bereich $x = 18-20$ der Übergang von den in Lösung molekular-dispersen, labilen Polythionaten zu den wesentlich stabileren, kolloiden Produkten vollzieht.

Der Abbau der Polythionate läßt sich auch mit anderen Metallen durchführen, wie z. B. mit Kupfer-, Silber- oder Eisenpulver. Stets geht die Entschwefelung sehr viel rascher vor sich und unmittelbar bis zur Endstufe des Sulfats. Da die Reaktionen bereits nach wenigen Minuten beendet sind, konnten Stabilitätsunterschiede, wie beim Quecksilberabbau beobachtet, nicht festgestellt werden.

Die große Tendenz aller höheren Polythionsäuren und ihrer Salze, bereits von $x = 6$ an einen Teil des gebundenen Schwefels in aktiver Form abzugeben, hängt mit der Entstehung der komplizierten Polythionatgemische eng zusammen. Die in der III. Mittel.¹⁾ formulierten Disproportionierungsreaktionen



können auch als Schwefelübertragungsreaktionen aufgefaßt werden:



d. h. die eine Ionenart $S_xO_6^{2\ominus}$ gibt den Schwefel in aktiver Form ab, die andere Ionenart $S_yO_6^{2\ominus}$ nimmt ihn auf. Aufschwefelungs- und Entschwefelungsprozesse laufen in der Lösung solange ab, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Man hat dann das ganze „Polythionatspektrum“ vorliegen, dessen eines Ende die schwefelärmste, in Lösung stabile Ionenart $S_4O_6^{2\ominus}$ ist.

Das andere Ende sind schwefelreichste, schwerlösliche Polythionate, die als Bodenkörper ausfallen. Entfernt man den Bodenkörper, so wird das Gleichgewicht gestört, und es setzen neue Schwefelübertragungen ein, bis sich wieder Bodenkörper gebildet hat. Tatsächlich wurde auch häufig beobachtet, daß sich die über einem Bodenkörper vorhandene klare Polythionatlösung trübte, sobald man diesen durch Absaugen entfernte.

Es wird jetzt verständlich, warum die Polythionate mit $x > 6$ in verdünnter Lösung relativ instabile Körper sind und warum man, wenn überhaupt einmal Disproportionierungen eingesetzt haben, immer gleich das ganze Polythionatspektrum vorliegen hat. Im festen Zustand, besonders dann, wenn die Produkte scharf getrocknet sind, ist die Haltbarkeit wesentlich größer als in Lösung. Die Geschwindigkeit der für die Zersetzung maßgeblichen Reaktionen wird unter diesen Bedingungen ganz bedeutend herabgesetzt, und selbst monatelang aufbewahrte Produkte $K_2S_xO_6$ mit $15 \leq x \leq 40$ können noch fast unverändert in Lösung gebracht werden. Die höchste, bisher in einheitlicher Form in Lösung erhältliche Ionenart, $S_6O_6^{2\ominus}$, ist gleichfalls zu Disproportionierungen fähig und geht dabei irreversibel in das „Polythionatspektrum“ über. Es erscheint daher wenig aussichtsreich, nach Reaktionen zu suchen, die einheitliche Polythionate mit $x > 6$ liefern sollen. Versuche zur Isolierung reiner Verbindungen aus dem Gemisch, besonders im Bereich $7 \leq x \leq 9$, unter Anwendung schärferer Trennungsmethoden können auch nur dann zu einem Erfolg führen, wenn man dabei weitere Disproportionierungsreaktionen ausschaltet.

Eine vollständige Röntgenstrukturanalyse ist bisher nur beim Bariumtetrathionat, $BaS_4O_6 \cdot 2H_2O$, und beim Bariumpentathionat, $BaS_5O_6 \cdot 2H_2O$, durchgeführt worden⁸⁾. Hiernach enthalten die Polythionsäuren eine gewinkelte, unverzweigte Kette von Schwefelatomen. Es ist anzunehmen, daß auch in der Hexathionsäure und den Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen eine Schwefelkette vorliegt. Die Ausbildung verzweigter Schwefelketten ist weniger wahrscheinlich, da der in einer Kette $-S-S-$ gebundene Schwefel erfahrungsgemäß kein weiteres Schwefelatom mittels eines seiner einsamen Elektronenpaare zu binden vermag⁹⁾. Die Annahme unverzweigter Schwefelketten in den höheren Polythionsäuren steht in Analogie zu der von Fehér und Mitarbb.¹⁰⁾ bewiesenen Kettenstruktur der Sulfane, H_2S_n , der Alkalipolysulfide, Me_2S_n , der Alkyl(oder Aryl-)sulfane, R_2S_n , und der Halogensulfane, X_2S_n . Die Annahme von Fadenmolekülen in den Lösungen der schwefelreichen Polythionate macht auch den Übergang in den kolloiden Zustand verständlich. Ähnlich wie bei den Seifen vereinigen sich die zunächst in der Lösung frei beweglichen Ionen $S_xO_6^{2\ominus}$ zu Micellen, sobald eine gewisse Kettenlänge erreicht ist.

Für das beobachtete Stehenbleiben des Abbaus der Polythionate auf der Stufe des Tetrathionats bzw. für den Übergang zu einem anderen Abbau-

⁸⁾ O. Foss, S. Furberg u. H. Zachariassen, *Acta chem. scand.* 8, 459 [1954]; O. Foss u. H. Zachariassen, ebenda 8, 473 [1954]; O. Foss u. O. Tjomsland, ebenda 9, 1016 [1955]. ⁹⁾ O. Foss, *Acta chem. scand.* 4, 404 [1950].

¹⁰⁾ Zusammenfassende Darstellung: F. Fehér, *Angew. Chem.* 67, 337 [1955].

mechanismus (Hydrolyse) bei $\ominus\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3\ominus$ gibt die unverzweigte Kettenstruktur der Moleküle nicht ohne weiteres eine Erklärung. Anscheinend werden nur diejenigen Schwefelatome leicht aus der Kette herausgelöst, die mit zwei weiteren zweiwertigen S-Atomen und nicht mit einer $\text{SO}_3\ominus$ -Gruppe verbunden sind. Die $\text{S}-\text{SO}_3\ominus$ -Bindung ist, da sich eines der Schwefelatome im 2-wertigen, das andere im 6-wertigen Zustand befindet, nicht unpolar und weist deshalb gegenüber einer $\text{S}-\text{S}$ -Bindung im Inneren der Kette veränderte Eigenschaften auf. Man könnte auch die Möglichkeit einer Verzweigung der Schwefelketten in den höheren Polythionsäuren in Erwägung ziehen, wobei die Seitenzweige einem beschleunigten Abbau unterliegen. Eine Verzweigung von Schwefelketten ist röntgenographisch bisher nur beim Polyäthylentetra-sulfid, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_4-)$, (Thiokol, Perduren) nachgewiesen worden¹¹⁾. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen scheint hingegen für ihre lineare Struktur zu sprechen¹²⁾. Da sich Thiokol aber auch (reversibel) entschwefeln läßt, ist zur Erklärung der Beobachtungen beim Quecksilberabbau der Polythionate die Annahme ihrer verzweigten Struktur nicht unbedingt erforderlich.

Frau M.-L. Gölz danken wir für fleißige Mitarbeit und die sorgfältige Ausführung zahlreicher Analysen.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung von Polythionaten mit 15–20 Schwefelatomen durch systematische Variation der Arbeitsweise von Goehring und Feldmann³⁾

a) Verwendung einer Lösung von Schwefel in Chlorschwefel: Eine Lösung von 200 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser und eine Mischung von 160 ccm Salzsäure (d 1.18) mit 160 ccm Wasser werden – getrennt – auf -10° abgekühlt. Außerdem kühlt man eine Lösung von 15 g Schwefelblumen in einer Mischung von 32.1 ccm S_2Cl_2 und 200 ccm CCl_4 auf -15° ab. Unter Umschwenken werden dann die Salzsäure und die Natriumthiosulfatlösung in die Lösung des Chlorschwefels eingegossen. Nach 1stdg. Stehenlassen in Kältemischung wird die wäßrige Phase abgetrennt und in der üblichen Weise³⁾ bei 15 Torr und 30° auf ein Volumen von etwa 100 ccm eingedampft. Neben größeren Mengen NaCl scheiden sich während dieses Vorgangs nur geringe Schwefelmengen ab (tatsächlich handelt es sich nicht um reinen Schwefel, sondern um Natriumsalze höchster Polythionsäuren⁶⁾). Das gelb gefärbte, ölige Filtrat wird nach dem Verdünnen mit der vierfachen Menge Aceton mittels Kaliumhydrogencarbonats neutralisiert, bis ein p_{H} von 1–2 erreicht ist. Die währenddessen ausgefallenen Kaliumsalze (KCl , $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$) werden abgetrennt.

Aus der Mutterlauge entfernt man das Aceton durch Eindampfen i. Vak. bei 30° . Der ölige Rückstand wird mit Wasser auf 150 ccm verdünnt und dann mit Benzidinhydrochlorid-Lösung fraktioniert gefällt (Tafel 1).

Die Ausbeute an den schwefelreichsten Benzidinsalzen ist – bei gleicher Gewichtsmenge des Ausgangsprodukts – infolge des Schwefelzusatzes deutlich vergrößert worden. Die Fraktionierung (Tafel 1) wurde nach B_6 abgebrochen.

¹¹⁾ J. C. Patrick, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 347 [1936]; J. R. Katz, ebenda **32**, 89 [1936]; C. S. Fuller, *Chem. Reviews* **26**, 160 [1940]; J.-J. Trillat u. R. Tertian, *C. R. heb. Séances Acad. Sci.* **219**, 395 [1944].

¹²⁾ E. H. Farmer u. F. W. Shipley, *J. chem. Soc. [London]* **1947**, 1526; G. F. Bloomfield, ebenda **1947**, 1547.

Tafel 1. Fraktionierung eines mit Schwefel angereicherten Kaliumpolythionatgemisches nach der Benzidinmethode

Fraktion	Ausbeute g	Benzidinlösung ccm	Fällungsdauer Min.	% S	Äquiv. Gew.	Atomverhältnisse $C_{12}H_{14}N_2:S:O$	
B ₁	1.8	10	60	67.9	422	1	18.42 5.28
B ₂	1.6	20	120	57.5	338	1	12.10 6.28
B ₃	1.2	20	120	51.9	296	1	9.62 6.20
B ₄	1.1	20	120	55.8	340	1	11.86 7.15
B ₅	1.8	30	1000	48.8	286	1	8.72 6.68
B ₆	1.35	30	30	47.5	274	1	8.14 6.35

b) Verwendung eines Überschusses an Chlorschwefel: Bei im übrigen gleicher Arbeitsweise wie unter a) wird an Stelle der Lösung von Schwefel in Chlorschwefel ein Überschuß an Chlorschwefel verwendet (50 ccm statt 32 ccm). Die Schwefelausscheidung nach der Vermischung der gekühlten Lösungen ist dann allerdings nicht mehr so geringfügig wie bei der normalen Arbeitsweise⁵⁾, d. h. ein Teil des überschüss. Schwefels wird gleich am Anfang als solcher bzw. in Form höchster Natriumpolythionate wieder ausgeschieden.

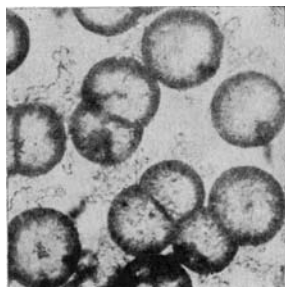
Das nach dem Eindampfen erhaltene ölige Polythionsäure-Natriumpolythionatgemisch wurde fraktioniert neutralisiert. Zu diesem Zweck wurde ohne vorherige Verdünnung portionsweise unter Umrühren feingepulvertes Kaliumhydrogencarbonat eingetragen und jedesmal gewartet, bis die Ausscheidung des Kaliumpolythionats beendet war. Die erhaltenen Fällungen wurden jeweils abgesaugt und vor der Analyse aus 2 n HCl umkristallisiert, in welcher sie sich klar auflösten (Tafel 2).

Tafel 2. Fraktionierte Neutralisation eines mit Schwefel angereicherten Polythionsäuregemisches mittels Kaliumhydrogencarbonats

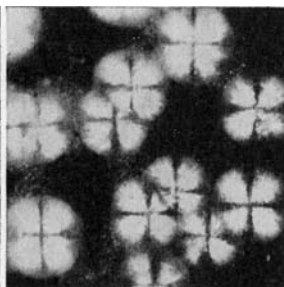
Fraktion	% S	% K	Atomverhältnisse K:S:O	
K ₁	78.1	10.0	2	19.1 5.8
K ₂	75.6	11.2	2	16.5 5.8
K ₃	69.9	12.0	2	14.3 7.4
K ₄	68.6	13.5	2	12.4 6.5
K ₅	67.8	13.9	2	11.9 6.4
K ₆	66.2	15.2	2	10.6 6.0
K ₇	63.6	15.5	2	10.0 6.6
K ₈	56.3	17.9	2	7.7 7.0
K ₉	53.2	21.4	2	6.1 5.8

Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt, die Fraktionierung nach K₉ abgebrochen. Die Kaliumsalzfraktionen sind wesentlich instabiler als die Benzidinsalzfraktionen. Nach einigen Tagen lösen sich die Produkte, insbesondere, wenn sie nicht genügend scharf getrocknet sind, nicht mehr völlig klar in 2 n HCl auf; die beginnende Zersetzung macht sich auch am Auftreten eines Geruches nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Kristallisiert man Kaliumpolythionate K₂S_xO₆ mit $10 \leq x \leq 20$ auf dem Objektträger aus 2 n HCl um, so beobachtet man unter dem Mikroskop das Entstehen kleiner Kügelchen mit glattem Rand. Im frischen Zustand zeigen diese im polarisierten Licht Achsenkreuze, ähnlich wie Stärkekörner⁵⁾. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen ein Präparat von der Zusammen-

setzung K:S:O = 2:18.2:7.78 in gewöhnlichem und in polarisiertem Licht. Das Auftreten solcher „Sphärolithe“ bei den Kaliumpolythionaten ist nicht an einen bestimmten Schwefelgehalt gebunden, jedoch müssen bestimmte Arbeitsbedingungen eingehalten werden, wenn man sie in gut ausgebildeter Form beobachten will. Die Ausscheidung der



Abbild. 1. Kaliumpolythio-
nat $K_2S_xO_6$ mit $x = 18.2$.
Gewöhnliches Licht,
Vergr. 1:225



Abbild. 2. Kaliumpolythio-
nat $K_2S_xO_6$ mit $x = 18.2$.
Polarisiertes Licht,
Vergr. 1:225

Kugeln muß langsam erfolgen; bei längerem Stehenlassen unter der Mutterlauge verschwinden die Achsenkreuze wieder. Bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff geben die Kaliumsalzfraktionen mit $15 \leq x \leq 20$ keinen Schwefel an das Lösungsmittel ab.

2. Darstellung von Kaliumpolythionatgemischen $K_2S_xO_6$ mit $15 \leq x \leq 40$ aus Kaliumthiosulfat, Chlorschwefel und Salzsäure

Mischungen von 16.0 cem Chlorschwefel und 100 cem Tetrachlorkohlenstoff, 80 cem Salzsäure ($d = 1.18$) und 80 cem Wasser, sowie eine Lösung von 100 g Kaliumthiosulfat in 150 cem Wasser werden – getrennt – auf -10° abgekühlt. Dann schüttet man unter Umschwenken Kaliumthiosulfatlösung und Salzsäure gleichzeitig in einem Guß in die in einem 3-l-Kolben befindliche Lösung des Chlorschwefels. Die Mischung, deren Temperatur -10° nicht übersteigt, wird nach wenigen Sekunden trüb, und innerhalb von 10 Min. erfolgt eine reichliche Ausscheidung gelb gefärbter Kaliumpolythionate, die sich allmählich am Boden absetzen. Nach 1stdg. Stehenlassen in Kältemischung saugt man den Niederschlag auf einem Hartfilter ab oder trennt ihn durch Zentrifugieren von der Mutterlauge. Zur Entfernung der gleichzeitig entstandenen niederen und mittleren Polythionate ($x < 15$) rührt man den auf der Nutsche möglichst trocken gesaugten Rückstand mit 150 cem einer 15-proz. Kaliumchloridlösung an, die mit 10 cem 2 n HCl angesäuert ist. Dann saugt man wiederum möglichst scharf ab, wiederholt die gleiche Operation und wäscht zum Schluß mit 10-proz. Kaliumchloridlösung nach. Durch die Verwendung einer 15-proz. Kaliumchloridlösung als Waschflüssigkeit wird erreicht, daß nur Kaliumpolythionate $K_2S_xO_6$ mit $x < 15$ in Lösung gehen, während die schwefelreicheren Produkte „koagulierte“ bleiben. Die unvermeidliche Verunreinigung durch Kaliumchlorid kann durch weitgehendes Trockensaugen ziemlich klein gehalten werden. Das Reaktionsprodukt wird nun noch zweimal mit je 100 cem Methanol und zweimal mit je 100 cem Äther angerührt, jedesmal abgesaugt und schließlich getrocknet. Das erhaltene feinkörnige, hellgelbe Pulver wird über P_2O_5 aufbewahrt; Ausb. 21–23 g.

3. „Permutierung“ des Kaliumpolythionatgemisches in die Natriumsalze und fraktionierte Auflösung in Natriumchloridlösungen

Zur Permutierung in die Natriumpolythionate schüttelt man das Rohprodukt mit 200 cem 20-proz. NaCl-Lösung, die man mit 5 cem 2 n HCl angesäuert hat. Der Rückstand wird abgesaugt und erneut in gleicher Weise mit NaCl-Lösung durchgeschüttelt.

Der äußerlich unveränderte, nun jedoch im wesentlichen aus Natriumpolythionaten bestehende Rückstand wird von einer verdünnten, schwach mit HCl angesäuerten NaCl-Lösung zu etwa 75% gelöst. Die Lösungen geben leicht Schwefel ab, besonders wenn die Säure z. T. oder ganz abgestumpft wird. Eine Zerlegung des Gemisches in Anteile steigenden Schwefelgehalts gelingt durch fraktionierte Auflösung in NaCl-Lösungen abnehmender Konzentration. Zu diesem Zweck wird das Gemisch jeweils 10 Min. mit 200 ccm NaCl-Lösung geschüttelt, die mit 5 ccm 2 n HCl angesäuert ist. Aus den Filtraten wird der in Lösung gegangene Anteil mit Hilfe eines Überschusses an Benzidin-hydrochlorid-Lösung (4.2 g Benzidin-hydrochlorid in 95 ccm Wasser und 5 ccm 2 n HCl) als Benzidinsalz gefällt. Die Benzidinsalze werden abgesaugt, dreimal sorgfältig mit Wasser gewaschen, durch Auswaschen mit Methanol und Äther getrocknet und schließlich über P_2O_5 im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Ergebnisse einer solchen fraktionierten Auflösung zeigt Tafel 3.

Tafel 3. Fraktionierte Auflösung eines Gemisches schwefelreicher Natriumpolythionate; Analyse der Benzidinfällungen

Fraktion	Ausbeute g	Konz. der NaCl- Lösung in %	Fällungs- dauer Min.	% S	Äquiv.- Gew.	Atomverhältnisse $C_{12}H_{14}N_2 : S : O$	
B ₁	0.12	10	10	51.2	(289)	1	9.25 (6.00)
B ₂	1.7	5	10	69.1	445	1	19.2 5.56
B ₃	1.45	2.5	10	69.7	478	1	20.8 6.46
B ₄	0.8	1	10	79.0	720	1	35.4 7.16
B ₅	0.18	0.5	10	87.5	(801)	1	41.4 (6.00)

Ausgangsprodukt (20 g Kaliumpolythionatgemisch): 67.4 % S; 11.0 % K

Rückstand (7.2 g, unlöslich in 0.5proz. NaCl-Lösg.): 99.73% S; 0.129% K

Von den Fraktionen B₁ und B₅ wurde infolge der geringen Substanzmenge keine Äquivalentgewichtsbestimmung durchgeführt; die Zusammensetzung ist lediglich auf Grund des Schwefelgehalts errechnet.

Nach dem ersten Durchschütteln mit 10-proz. NaCl-Lösung erhält man ein farbloses und anfangs klares Filtrat, welches sich jedoch sehr rasch trübt, so daß die Benzidin-fällung unmittelbar vorgenommen werden muß. Am besten legt man in der Saugflasche überschüssige Benzidin-hydrochlorid-Lösung vor. Beim zweiten Durchschütteln mit 5-proz. NaCl-Lösung erhält man ein klares, gelblich gefärbtes Filtrat, das sich nicht mehr trübt; das gleiche gilt für die Filtrate der folgenden Ausschüttelungsoperationen. Die hieraus gefällten Benzidinpolythionate (Fraktionen B₂-B₅) sind schwach gelblich und setzen sich rasch zu Boden. Der Rückstand, d. h. das restliche Natriumpolythionatgemisch, wird im Verlauf der Ausschüttelungsoperationen immer feinkörniger und kann zuletzt nur noch durch Zentrifugieren abgetrennt werden.

Der letzte unlösliche Rückstand (7.2 g von anfangs 20 g) wurde mehrmals mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther aufgeschlämmt, abzentrifugiert und getrocknet. Es war fast reiner, in CS₂ zu 97.5% löslicher Schwefel.

Bei einem weiteren Versuch wurde der CS₂-lösliche Anteil des Kaliumpolythionatgemisches von vornherein extrahiert. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt vor der Permutierung in die Natriumsalze dreimal mit je 80 ccm Schwefelkohlenstoff angerührt und abgesaugt. Der Rückstand, ein hellgelbes, stäubendes Pulver, unterschied sich äußerlich nicht vom Rohprodukt. Die Ergebnisse einer nach der Permutierung durchgeführten fraktionierten Auflösung in NaCl-Lösungen abnehmender Konzentration zeigt Tafel 4.

Von dem extrahierten Gemisch gingen insgesamt 92% in Lösung; der unlösliche Rest von 0.8 g bestand allerdings wieder in der Hauptsache aus CS₂-löslichem Schwefel.

Tafel 4. Fraktionierte Auflösung eines mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Natriumpolythionatgemisches; Analyse der Benzidinsalze

Fraktion	Ausbeute g	Konz. der NaCl- Lösg. in %	Fällungs- dauer Min.	% S	Äquiv.- Gew.	Atomverhältnisse C ₁₂ H ₁₄ N ₂ :S:O		
B ₁	1.7	5.0	10	66.6	391	1	16.4	4.84
B ₂	1.2	2.5	10	65.3	454	1	18.5	8.06
B ₃	0.9	1.0	10	81.5	775	1	39.5	6.30

Ausgangsprodukt (10 g CS₂-extrahiertes Gemisch): 69.7% S; 9.25% K

Rückstand (0.8 g, unlöslich in 1-proz. NaCl-Lösg.): 89.3% S; 0.94% K

Wegen der Schwierigkeit, die eine genaue Äquivalentgewichtsbestimmung bei Benzidinpolythionaten (C₁₂H₁₄N₂)S_xO₆ mit $x > 20$ bereitet (s. unten), wurden auch Fällungen mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung vorgenommen. Die Kobaltbestimmung in den grünen Ausfällungen durch Abrauchen mit Schwefelsäure aus dem Gewicht des erhaltenen CoSO₄ läßt sich unabhängig vom Schwefelgehalt mit gleicher Zuverlässigkeit durchführen (Tafel 5).

Tafel 5. Fraktionierte Auflösung eines Gemisches schwefelreicher Natriumpolythionate; Analyse der Kobalt(III)-praseo-dien-Salze, [Co(en)₂Cl₂]₂ S_xO₆

Fraktion	Ausbeute g	Konz. der NaCl- Lösg. in %	% Co	% S	Atomverhältnisse Co:S:O		
C ₁	2.2	15	9.78	50.9	2	19.1	5.7
C ₂	1.4	10	8.18	58.5	2	26.3	6.1

Ausgangsprodukt (5 g Kaliumpolythionatgemisch): 74.4% S; 10.9% K

Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel für den Chlorschwefel führt bei der Darstellung des Kaliumpolythionatgemisches immer zu schwierig trennbaren Emulsionen. Mit Dioxan, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid als Lösungsmittel für den Chlorschwefel blieb der Verlauf praktisch derselbe; es wurden schwefelreiche Gemische von Kaliumpolythionaten erhalten, die sich jedoch infolge der Homogenität der flüssigen Phase sehr viel leichter absaugen und auswaschen ließen. Die Ausbeute war ähnlich wie vorher. Bemerkenswerterweise gelang es jedoch in keinem Fall, aus den Reaktionsprodukten mittels angesäuerter NaCl-Lösung merkliche Anteile in Lösung zu bringen. Ganz ähnlich war das Resultat beim Arbeiten ohne Lösungsmittel, wobei die Zersetzung des Kaliumthiosulfats durch Salzsäure lediglich in Gegenwart eines Überschusses (50 ccm) an Chlorschwefel erfolgte.

Offenbar ist die Inhomogenität des flüssigen Reaktionsgemisches für eine genügend langsame Hydrolyse des Chlorschwefels notwendig. Die aus den homogenen Gemischen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden nur qualitativ untersucht; neben beträchtlichen CS₂-löslichen Anteilen enthalten sie anscheinend nur so schwefelreiche Kaliumpolythionate ($x > 70-80$), daß diese nicht mehr in Lösung gebracht werden können. Hier erhebt sich natürlich die Frage, ob nicht die Kaliumpolythionate von einem bestimmten Schwefelgehalt an so schwefelähnlich werden, daß sie sich in Schwefelkohlenstoff lösen. Zur Entscheidung wurden 10 g des Kaliumpolythionatgemisches zweimal mit je 25 ccm CS₂ angerührt und abgesaugt. Der nach dem Verdunsten des CS₂ zurückbleibende Schwefel (etwa 2 g) hinterließ beim Verglühen im Platintiegel praktisch keinen wägbaren Rückstand. Auch bei Extraktion mit CS₂ im Soxhlet-Apparat enthielt der herausgelöste Schwe-

fel keinen wägbaren Glührückstand. Die Kaliumpolythionate in der Extraktionshülse gingen bei der Behandlung mit Natriumchloridlösungen abnehmender Konzentration zu 90–95% in Lösung, hatten also keine Veränderung erlitten. Demnach sind auch die schwefelreichsten Kaliumpolythionate in CS_2 unlöslich.

Umgekehrt war es auch nicht möglich, aus Benzidin- und Kaliumpolythionatfraktionen mit einem mittleren Schwefelgehalt von $x = 20$ –40 mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff einen Teil des gebundenen Schwefels herauszulösen.

4. Äquivalentgewichtsbestimmung bei Benzidinpolythionaten



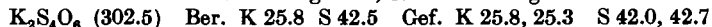
Die Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration der an das Benzidin gebundenen Polythionsäuren⁵⁾ stößt auf Schwierigkeiten, sobald der Schwefelgehalt $x = 12$ überschreitet. Derartige Produkte lösen sich in einer Mischung aus gleichen Teilen Aceton und Wasser nicht mehr klar. Zwar kann die Titration mit NaOH auch noch in einer Suspension erfolgen, jedoch wird die Erkennung des Endpunkts durch das nur allmählich In-Lösung-Gehen sehr erschwert. In Dimethylformamid dagegen sind die Benzidinpolythionate bis zu einem Schwefelgehalt von etwa $x = 18$ vollständig löslich, so daß die Titration ohne Schwierigkeit durchgeführt werden kann. Produkte mit $x > 18$ lösen sich auch in Dimethylformamid nur teilweise. Die Äquivalentgewichtsbestimmung wurde dann folgendermaßen durchgeführt:

0.2–0.3 g des Benzidinpolythionats werden in 10 ccm Methanol aufgeschlämmt und dann mit 20 ccm Dimethylformamid versetzt. Bei Produkten mit $x > 18$ findet nur eine teilweise Auflösung statt. Nach Verdünnen mit 20 ccm Methanol und 20 ccm Wasser erhält man eine infolge ausgeschiedenen Schwefels milchig getrübe Flüssigkeit. Man titriert mit 0.5 n NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator auf schwache Rosafärbung. Bei den schwefelreichsten Produkten beansprucht jede Titration wegen der nur allmählichen Auflösung etwa 15 Minuten. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Rosafärbung bei ständigem Umschwenken wenigstens 3 Min. bestehen bleibt. Man beobachtet dann auch eine Zusammenballung des während der Titration milchig ausgeschiedenen Schwefels. Die Genauigkeit dieser Methode, an Benzidin-penta- und -hexathionat geprüft, nimmt mit steigendem Schwefelgehalt ab. Bei $x > 20$ muß man mit Titrierfehlern von $\pm 5\%$ rechnen. Es ist deshalb vorteilhafter, bei den schwefelreichsten Produkten die Kobalt(III)-praseo-dien-polythionate zur Analyse heranzuziehen.

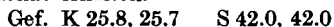
5. Abbau der Polythionate durch metallisches Quecksilber

Polythionatlösungen bekannter Konzentration werden mit überschüss. Quecksilber in einer gut schließenden Glasstöpselflasche auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Zur Analyse werden aliquote Mengen der Lösungen entnommen und die darin noch vorhandenen Polythionate mit Benzidin-hydrochlorid oder mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung ausgefällt. Zuvor ist es notwendig, das während der Reaktion gebildete schwarze Quecksilbersulfid abzufiltrieren. Hierzu bedient man sich einer dichten Glasfritte (G 4) und wendet beim Absaugen nur ganz geringen Unterdruck an, da sonst das HgS die Poren der Fritte verstopft.

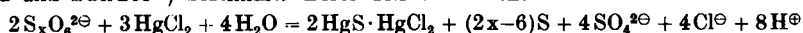
a) Abbau von Kaliumpentathionat: 4.5 g $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ccm Wasser gelöst und 6 Stdn. mit überschüss. Quecksilber geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Quecksilbersulfids ergab eine Probe der Lösung auf Zusatz von Natronlauge nur noch eine ganz schwache Trübung (Polythionate ab $x = 5$); die Trübung auf Zusatz von BaCl_2 -Lösung war ebenfalls geringfügig. Durch Zusatz von viel Äthanol wurde das in der Lösung enthaltene Kaliumtetrathionat ausgefällt; Ausbeute 2.0 g.



b) Abbau von Kaliumhexathionat: 4 g $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_8$ wurden in 10 ccm Wasser gelöst und 6 Stdn. mit Hg geschüttelt. Die qualitativen Reaktionen der Lösung waren danach die gleichen wie beim Abbau des Kaliumpentathionats. Bei der Ausfällung durch Äthanol wurden 3 g Kaliumtetrathionat erhalten.



c) Abbau des Kaliumpolythionatgemisches mit 15–40 Schwefelatomen: 6g des Kaliumsalzgemisches wurden durch Behandlung mit gesätt. NaCl-Lösung permutiert und dann in 200 ccm 1-proz. NaCl-Lösung, die mit 10 ccm 2 n HCl versetzt war, gelöst. Die Lösung wurde mit überschüss. Quecksilber geschüttelt. Zu den in Tafel 6 angegebenen Zeiten wurden jeweils 2 Proben von 10 ccm entnommen. In der einen Probe wurde die Gesamtacidität durch direkte Titration bestimmt (Bildung von Schwefelsäure durch Hydrolyse des Tetrathionats) und anschließend der gesamte Schwefelgehalt gravimetrisch als BaSO₄ nach vorheriger durchgreifender Oxydation mit Brom⁵⁾. In der anderen Probe wurde die Konzentration der Polythionsäuren durch Titration nach Feld und Sander¹³⁾ bestimmt. Diese Titrationmethode beruht auf der Reaktion:



Unabhängig vom Schwefelgehalt werden dabei pro Mol S_xO₆²⁻ vier Äquivalente Säure frei. Aus dem gesamten Schwefelgehalt der Lösung (wobei angenommen wird, daß dieser ausschließlich als Polythionat-Schwefel vorliegt) und der Konzentration der Polythionat-Anionen läßt sich deren mittlerer Schwefelgehalt x berechnen. Die Ergebnisse zweier Abbauprobungen zeigt Tafel 6.

Tafel 6. Abbau eines Gemisches schwefelreicher Natriumpolythionate durch Quecksilber

Schüttel-dauer	Mole S _x O ₆ ²⁻ in 10 ccm (× 10 ⁻⁴)	Mole S in 10 ccm (× 10 ⁻⁴)	S pro Molekül S _x O ₆ ²⁻	freie Säure (Äquivv./10 ccm)	Reaktion auf Sulfat
0 Min.	1.55	24.87	16	6.5·10 ⁻⁴	
55 Min.	1.56	18.18	11.7	6.5	
90 Min.	1.55	8.02	5.2	6.5	—
100 Min.	1.56	6.96	4.5	6.5	—
4 Stdn.	1.52	6.2	4.0	6.7	Spuren
8 Stdn.	0.975	—	—	7.6	+
20 Stdn.	0.275	—	—	8.9	+
0 Min.	4.55	73.44	16	0.5·10 ⁻⁴	
3 Stdn.	4.55	55.27	12	0.5	—
6 Stdn.	4.35	19.08	4.4	0.5	Spuren
15 Stdn.	4.15	—	—	0.9	+

d) Vollständiger Abbau der Polythionate zu Sulfat: 5 g Kaliumpolythionatgemisch wurden mit NaCl-Lösung permutiert und dann in 150 ccm 1-proz. NaCl-Lösung, die mit 10 ccm 2 n HCl versetzt war, gelöst. Die Konzentration an S_xO₆²⁻ betrug auf Grund einer Titration nach Feld und Sander¹³⁾ 1.85·10⁻⁴ Mol/10 ccm. Mengen von je 50 ccm wurden mit überschüss. Quecksilber geschüttelt. Die Sulfationenkonzentration wurde in Proben von je 10 ccm gravimetrisch bestimmt. Sie betrug:

Probe 1: Nach 6 Tagen 3.02·10⁻⁴ Mol/10 ccm

Probe 2: Nach 8 Tagen 3.52·10⁻⁴ Mol/10 ccm

Probe 3: Nach 8 Tagen 3.59·10⁻⁴ Mol/10 ccm,

während beim vollständigen Abbau eine Sulfationenkonzentration von 3.70·10⁻⁴ Mol/10 ccm zu erwarten gewesen wäre.

e) Vergleich der Geschwindigkeiten des Quecksilberabbaus von Natriumpolythionaten Na₂S_xO₆ mit 12 ≤ x ≤ 18 und 20 ≤ x ≤ 40: Das nach der auf S. 2360 angegebenen Vorschrift dargestellte Kaliumpolythionatgemisch wurde durch Behandlung mit gesätt. Natriumchloridlösung permutiert und anschließend mit 10-proz., 5-proz. und

¹³⁾ A. Sander, Chemiker-Ztg. 41, 657 [1917]; W. Feld, Z. angew. Chem. 26, 288 [1913]; A. Kurtenacker u. A. Bittner, Z. anorg. allg. Chem. 142, 119 [1924].

1-proz. Natriumchloridlösung extrahiert. Die erhaltenen Filtrate wurden 2 Stdn. mit überschüss. Quecksilber geschüttelt. Durch Versetzen mit Benzidin-hydrochlorid-Lösung wurden die schwefelreichsten Anteile des Polythionatgemisches ausgefällt und als Benzidinsalze analysiert, desgl. in Proben, die vor Beginn des Schüttelns entnommen wurden. Die Ergebnisse zeigt Tafel 7.

Tafel 7. Analyse der schwefelreichsten Anteile des Natriumpolythionatgemisches vor und nach dem Schütteln mit Quecksilber

Konz. der NaCl-Lösg. in %	Benzidinfällung vor dem Schütteln mit Quecksilber			Benzidinfällung nach dem Schütteln mit Quecksilber		
	% S	% Bz	Atomverhältnisse Bz:S:O	% S	% Bz	Atomverhältnisse Bz:S:O
10	53.9	30.2	1 10.4 6.12	19.8	50.6	1 2.3 6.8
10	59.1	26.4	1 13.0 6.39	21.3	45.5	1 2.7 8.45
5	62.7	21.6	1 16.1 7.55	38.5	39.8	1 5.6 6.33
1	66.2	19.4	1 19.9 8.62	75.6	15.7	1 27.9 6.38
1	72.9	17.8	1 23.6 6.11	76.7	15.4	1 28.8 5.95
1	77.3	14.9	1 30.2 6.08	79.7	14.0	1 33.1 5.6

Bei diesen Fällungen wurde nur ein Teil der noch in Lösung befindlichen Polythionate erfaßt. Es geht hieraus hervor, daß die schwefelreichsten Polythionate dem Quecksilberabbau länger widerstehen, als Polythionate mit 10–15 Schwefelatomen.

334. Ernst Weitz †, Karl Gieles^{*)}, Josef Singer^{**)} und Bernhard Alt^{***)}: Über höhere Polythionsäuren, V. Mitteil.¹⁾: Über die Polythionat-Natur der hydrophilen Odénschen Schwefelsole²⁾

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Frankfurt a. M. und der Universität bzw. Justus-Liebig-Hochschule Gießen]

(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Es wird gezeigt, daß in den verschiedenen Koagulaten der Odén-Sole äquivalente Mengen der fällenden Kationen enthalten sind, d. h. die Koagulate entsprechen schwerlöslichen Salzen höchster Polythionsäuren. Der Schwefelgehalt der Polythionsäuren in den klaren, gelben („amikroskopischen“) Solen beträgt im Mittel etwa $x = 40-60$, in den milchig-trüben („submikroskopischen“) Solen etwa $x = 70-140$. Die Kolloidteilchen in den Odén'schen Schwefelsolen sind als Micellen aus Natriumpolythionaten der Molekülgröße $\text{Na}_2\text{S}_{40}\text{O}_6$ bis $\text{Na}_2\text{S}_{140}\text{O}_6$ aufzufassen.

Man unterscheidet zwei typische Vertreter des kolloiden Schwefels: Die hydrophoben Weimarnschen und die hydrophilen Odénschen Schwefelsole.

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

^{**)} Teil der Dissertat. J. Singer, Gießen, 1940.

^{***)} Teil der Diplomarb. B. Alt, Gießen, 1954.

¹⁾ IV. Mitteil.: E. Weitz, F. Becker, K. Gieles u. B. Alt, Chem. Ber. 89, 2353 [1956], vorstehend.

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.
H. M. Weitz.