

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. Mittel.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. Mittel.: E. Weitz, F. Becker, K. Gieles u. B. Alt, Chem. Ber. 89, 2353 [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.

Hydrophobe Schwefelsole erhält man nach P. v. Weimarn³⁾ durch Eingießen einer alkoholischen Schwefellösung in Wasser; die milchigweiß gefärbten Sole enthalten nur sehr geringe Mengen Schwefel, der durch Zentrifugieren verhältnismäßig leicht vollständig sedimentiert werden kann. Durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff kann man den in den Solen enthaltenen Schwefel quantitativ extrahieren. Es gilt heute als gesichert, daß die Kolloidteilchen in den Weimarnschen Solen aus dem CS₂-löslichen „λ-Schwefel“ bestehen, der aus S₈-Ringern aufgebaut ist.

Hydrophilen kolloiden Schwefel erhält man nach M. Raffo⁴⁾ durch Eintropfen von konzentrierter Natriumthiosulfatlösung in eisgekühlte konz. Schwefelsäure. Eine besonders gründliche Untersuchung haben die nach dieser Methode herstellbaren Schwefelsole durch S. Odén⁵⁾ erfahren, so daß man sie nach einem Vorschlag von H. Freundlich und P. Scholz als „Odénsche Schwefelsole“ bezeichnet. Aus diesen Solen kann durch Schwefelkohlenstoff kein Schwefel extrahiert werden; Freundlich und Scholz⁶⁾ nahmen daher an, daß sie den CS₂-unlöslichen hochmolekularen, aus Ketten verschiedener Länge bestehenden „μ-Schwefel“ enthalten.

Die Odénschen Schwefelsole zeigen ein von den Weimarnschen Solen durchaus verschiedenes chemisches Verhalten. Die Kolloidteilchen sind negativ geladen und werden durch Natriumchloridlösung reversibel koaguliert. Durch wiederholte Koagulation mit NaCl-Lösung und Peptisation in Wasser werden die Sole gereinigt und weitgehend von niedrigmolekularen Produkten befreit. Es gelingt jedoch nicht, vollkommen alkalifreie Sole zu erhalten, selbst wenn die Koagulation mit HCl-Lösung statt mit NaCl-Lösung vorgenommen wird. Zusatz von Silbernitratlösung verursacht die Ausfällung eines gelben Niederschlags, der sich nach wenigen Minuten unter Ag₂S-Bildung dunkel färbt, ähnlich wie dies bei Thiosulfat- und Polythionatlösungen beobachtet wird. Während Odén die Beziehungen zwischen den hydrophilen Schwefelsolen und den Polythionsäuren nicht näher verfolgte, vertrat Freundlich⁷⁾ die Auffassung, daß die Kolloidteilchen in den Solen durch Adsorption von Natriumpentathionat hydrophil gemacht und stabilisiert werden. Dies sollte die auffällige Tatsache erklären, daß der Odénsche Schwefel in seinem chemischen Verhalten weitgehend demjenigen der Salze der höheren Polythionsäuren entspricht. Auf 1 g Schwefel entfallen nach den Angaben von Freundlich 0.1–0.7 mMol Pentathionat als Stabilisator, d. h. es kommen auf 1 Mol Pentathionat 45–300 Atome Schwefel. Nachdem in der I. Mitteil. dieser Reihe⁸⁾ der sichere Nachweis für die Existenz der Hexathionsäure erbracht worden war, vertraten H. Bassett und R. G. Durrant⁹⁾ die Auffassung, daß nicht Pentathionsäure, sondern Hexathionsäure der eigentliche Stabili-

³⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. 42, 484 [1910]. ⁴⁾ Kolloid-Z. 2, 358 [1908].

⁵⁾ Der kolloide Schwefel, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 8, No. 4 [1913]. ⁶⁾ Kolloidchem. Beihefte 16, 234 [1922].

⁷⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. II, S. 383–387, Akadem. Verlagsges. Leipzig, 1932. ⁸⁾ E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 399 [1928].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 2919.

sator der Odén-Sole sei. Sie stellten fest, daß die von ihnen angenommene Adsorptionsverbindung zwischen μ -Schwefel und Hexathionsäure relativ stabil ist, denn bei der Ausflockung des Sols mit verschiedenen Elektrolyten enthält der Niederschlag die fällenden Kationen stets in einem äquivalenten Verhältnis. Ein absolut sicherer Beweis für die Existenz einer derartigen Adsorptionsverbindung zwischen Pentathionsäure bzw. Hexathionsäure und μ -Schwefel in den Odén-Solen konnte jedoch weder von Freundlich noch von Bassett und Durrant erbracht werden.

Die Auffindung von Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen^{9a)} und die Erkenntnis, daß sich die Reihe der Polythionsäuren $H_2S_xO_6$ weit über $x = 6$ hinaus fortsetzt¹⁾, legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Odén-Solen unmittelbar um die kolloiden Lösungen schwefelreichster Natriumpolythionate handelt. Der Übergang in den kolloiden Zustand vollzieht sich bei Lösungen der Natriumpolythionate $Na_2S_xO_6$ wahrscheinlich schon, wenn x größer als 18–20 wird (vergl. l. c.¹⁾). Da anzunehmen ist, daß auch die Polythionate mit mehr als 6 Schwefelatomen kettenförmigen Molekülbau besitzen, steigt die Tendenz zur Micellbildung mit wachsender Molekülgröße, und es wird verständlich, warum die Polythionatlösungen von einem bestimmten Schwefelgehalt an Kolloidnatur haben. In den Odén-Solen sind deshalb die Kolloidteilchen sehr wahrscheinlich aus Anionen höchster Polythionsäuren aufgebaut und nicht Komplexe aus μ -Schwefel und niederen Polythionsäuren ($x = 5-6$).

Zur näheren Begründung dieser Ansicht seien zunächst die wichtigsten chemischen Reaktionen der Odén-Sole aufgeführt, aus denen die weitgehende Analogie zu Lösungen schwefelreicher Alkalipolythionate hervorgeht:

1. Ein Elektrolytzusatz verursacht – wie bei allen Kolloiden – die Ausflockung der Odén-Sole. Die Koagulationswerte (Schwellenwerte der Koagulatorkonzentration) hängen jedoch nicht nur von der Zahl der Ladungen, sondern in auffallender Weise von der Natur der Ionen ab. So verursachen z. B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure selbst in relativ hoher Konzentration keine Ausflockung, d. h. der Koagulationswert des H-Ions ist ungewöhnlich hoch. Lithium-, Ammonium- und Natriumionen haben einen erheblich größeren Koagulationswert als Kaliumionen (vergl. l. c.⁷⁾); die Koagulate sind stets alkalihaltig.

Faßt man Koagulation und Peptisation als Aussalzung und Wiederauflösung von Salzen höchster Polythionsäuren auf, so ist der niedrige Koagulationswert der Kaliumionen leicht zu erklären: Alle Kaliumpolythionate sind erheblich schwerer löslich als die entsprechenden Natrium-, Lithium- und Ammoniumpolythionate. Ebenso wird der besonders hohe Koagulationswert der H-Ionen verständlich, denn die freien Polythionsäuren lassen sich am schwersten ausflocken. Da die Kristallisationsfähigkeit der Salze mit wachsendem Schwefelgehalt abnimmt, sind kristalline Fällungen in diesem Bereich nicht zu erwarten.

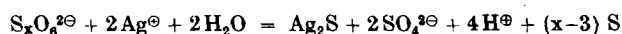
^{9a)} E. Weitz u. K. Spohn, Chem. Ber. 89, 2332 [1956].

2. Die Koagulationswerte der Alkaliionen nehmen mit steigender Temperatur zu. Der Schwefelgehalt eines Sols, das mit Koagulat in Berührung steht, erhöht sich bei Temperatursteigerung. Beide Erscheinungen lassen sich als eine Folge der Zunahme der Löslichkeit der Alkalipolythionate mit steigender Temperatur erklären.

3. Versetzt man Odén-Sole mit $2n$ Ammoniak, so tritt nach 10 bis 20 Min. eine Trübung und später eine Ausflockung von Schwefel ein. Die gleiche Reaktion dient zur qualitativen Erkennung und Unterscheidung der Polythionate. Eine Pentathionatlösung trübt sich nach Zusatz von $2n$ Ammoniak nach wenigen Minuten; bei einer Hexathionatlösung dauert es 30 Sek., bei Lösungen von Polythionaten mit 6–15 Schwefelatomen nur wenige Sekunden.

4. Odén-Sole geben mit allen Reagenzien, die in Polythionatlösungen schwerlösliche Niederschläge erzeugen, gleichfalls Ausfällungen, so mit Benzidin- und Tolidin-hydro-chlorid-Lösung und mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung. Die Niederschläge enthalten stets eine bestimmte Menge des fällenden Kations.

5. Odén-Sole geben auf Zusatz von Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag, der sich langsam dunkler färbt und nach einiger Zeit schwarz wird. Die gleiche Reaktion beobachtet man bei Polythionatlösungen. Nach W. Pauli, E. Russer und P. Balog¹⁰⁾ verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



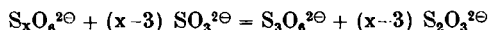
Bei dem anfangs gebildeten gelben Niederschlag handelt es sich um das schwerlösliche Silberpolythionat.

Odén-Sole werden durch Quecksilberchlorid in ganz ähnlicher Weise wie Polythionatlösungen abgebaut:



Da hierbei pro Mol Polythionat 4 Säureäquivalente entstehen, kann diese Reaktion nach Feld und Sander¹¹⁾ zur maßanalytischen Bestimmung der Polythionate herangezogen werden.

7. Die von A. Kurtenacker¹²⁾ entwickelte Sulfitmethode zum Abbau der Polythionate bis zu Trithionat liefert bei ihrer Anwendung auf Odén-Sole ebenfalls brauchbare Ergebnisse. Nach der Gleichung:



entsteht pro S-Atom über Trithionat ein Mol. Thiosulfat, welches mit Jodlösung titriert wird. 1 ccm 0.1*n* Jodlösung entspricht 3.2 mg Schwefel. Ist außerdem (durch Bromoxydation und Fällung der gebildeten Schwefelsäure

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta, 27, 585 [1944].

¹¹⁾ 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].

¹²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 134, 265 [1924]; „Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels“, Verlag F. Enke, Stuttgart 1938.

als BaSO_4) die im gleichen Volumen enthaltene Gesamtmenge an Schwefel bekannt, so erhält man die Größe x nach der Formel:

$$x = \frac{3 \cdot (\text{Schwefel über Trithionat})}{(\text{Gesamt-S}) - (\text{S über Trithionat})} + 3$$

Offenbar unterliegt der Schwefel in den Odén-Solen der gleichen Abbaureaktion wie der Schwefel in Polythionatlösungen.

8. Schüttelt man Odén-Sole mit metallischem Quecksilber, so beobachtet man zunächst eine Dunkelfärbung durch kolloides Quecksilbersulfid, welches jedoch später ausflockt. Nach 70–80stdg. Versuchsdauer ist das Odén-Sol vollständig zu Sulfat abgebaut. Der Quecksilberabbau nimmt also einen ähnlichen Verlauf wie bei den Polythionaten (vergl. I. c.¹⁾), geht jedoch erheblich langsamer vor sich. Die Stufe des Tetrathionats, welches als Zwischenprodukt beim Abbau entsteht, läßt sich nicht fassen; Entschwefelung bis zum Tetrathionat und Hydrolyse des Tetrathionats laufen demnach nicht nacheinander sondern nebeneinander ab, denn die Acidität der Lösungen nimmt schon in den ersten Stunden des Abbaus zu.

Während ganz allgemein die Stabilität der Polythionate in Lösung mit steigendem Schwefelgehalt geringer wird, sind die Odénschen Schwefelsole trotz ihres hohen Schwefelgehalts auffallend wenig zersetzlich. Die Sole können ohne irreversible Veränderungen sogar einige Minuten auf Siedetemperatur erhitzt werden; sie zeigen dabei eine Farbvertiefung, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Diese erhöhte Stabilität, die sich auch in der verringerten Reaktionsgeschwindigkeit beim Abbau durch Metalle äußert, ist sehr wahrscheinlich eine Folge des kolloiden Zustandes der Lösungen. Wir wiesen bereits auf Beobachtungen hin¹⁾, die für einen Zusammenhang zwischen der Stabilitätszunahme und dem Übergang in den kolloiden Lösungszustand sprechen. Da das analytisch ermittelte Mol.-Gewicht der Polythionate in den Odén-Solen ($\text{Na}_2\text{S}_{50}\text{O}_8$ hat ein Mol.-Gewicht von 1745, s. unten) allein nicht ausreicht, um die Kolloidnatur der Sole zu erklären, muß angenommen werden, daß sich die Ionen in der Lösung zu Micellen vereinigen. Ähnlich wie Tetra- und Pentathionate enthalten die höheren Polythionate mit großer Wahrscheinlichkeit eine unverzweigte Kette von Schwefelatomen, wie sie von F. Fehér¹³⁾ auch in den Sulfanen (Polyschwefelwasserstoffe H_2S_x) und ihren Derivaten nachgewiesen wurden. Die Tendenz zur Micellbildung nimmt bei Fadenmolekülen mit wachsender Kettenlänge zu; von $x = 18$ – 20 ab (vergl. I. c.¹⁾) enthalten deshalb die Polythionatlösungen keine Einzelionen $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ mehr. Die aus einer größeren Anzahl von Ionen aufgebauten Micellen besitzen gegenüber chemischen Angriffen eine merklich erhöhte Widerstandsfähigkeit.

Der analytische Nachweis für die Salznatur der Koagulate aus Odén-Solen kann auf zweierlei Weise erbracht werden. Der eine Weg besteht darin zu zeigen, daß unabhängig von der Natur des Fällungsmittels der Niederschlag stets die gleiche Anzahl von Äquivalenten des Kations enthält. Anders

¹³⁾ Angew. Chem. 67, 337 [1955] (zusammenfassende Darstellung).

ausgedrückt, muß die analytisch ermittelte Atomzahl des Schwefels in verschiedenenartigen Koagulaten des gleichen Sols dieselbe sein. Der andere Weg besteht in dem Nachweis, daß das mittlere Äquivalentgewicht der Polythionsäuren in Sol und Koagulat dasselbe ist.

Geeignete leicht analysierbare Koagulate (= schwer lösliche Polythionate) sind die Kalium-, Barium- und Kobalt(III)-praseo-dien-Salze. Man erhält sie durch Versetzen der Odén-Sole mit KCl-, BaCl₂- oder [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung als schwerlösliche Niederschläge, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Die Schwefelbestimmung erfolgt in allen Fällen nach durchgreifender Oxydation mittels Broms gravimetrisch als BaSO₄. Zur Bestimmung des Kalium- bzw. Bariumgehaltes werden die Niederschläge durch Verglühen in die entsprechenden Sulfate übergeführt. Den Kobaltgehalt der Praseo-dien-Salze ermittelt man nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure aus dem Gewicht des zurückbleibenden violettfarbenen Kobaltsulfats. Die ebenfalls schwerlöslichen Benzidinsalze sind zur Analyse weniger geeignet, da die Äquivalentgewichtbestimmung auf Schwierigkeiten stößt.

Zur Analyse der Sole kann die Sulfitmethode von Kurtenacker¹²⁾ herangezogen werden. Sie liefert den „Schwefel über Trithionat“ (vergl. S. 1368); zusammen mit einer Bestimmung des Gesamtschwefels durch Fällung von BaSO₄ nach vorheriger Bromoxydation hat man die zur Berechnung der Atomzahl x des Schwefels in den Polythionaten nötigen Angaben. Beim Vergleich der so erhaltenen x -Werte mit den in den Koagulaten gefundenen ist Voraussetzung, daß aller Schwefel im Sol als Polythionatschwefel vorliegt und bei der Koagulation sämtlicher Schwefel in den Niederschlag geht. Die Analysenergebnisse für das Sol werden von kleinen Fehlern in der Differenz: Gesamtschwefel minus „Schwefel über Trithionat“ erheblich beeinflusst. Da es sich wegen der hohen x -Werte um eine kleine Differenz zwischen zwei großen Zahlen handelt, ist die Unsicherheit dieser Analysenmethode relativ groß.

Tafel 1 zeigt die Analysenergebnisse für eine Anzahl von Odén-Solen und die daraus hergestellten Koagulate. In den Koagulaten K₂S_xO₆, BaS_xO₆ und [Co(en)₂Cl₂]₂S_xO₆ ist die Übereinstimmung der mittleren Atomzahlen x für den Schwefel befriedigend, so daß die Salznatur der Fällungen daraus klar hervorgeht. Die nach der Sulfitmethode für das Sol erhaltenen x -Werte zeigen in manchen Fällen größere Abweichungen, jedoch kann hierfür z. T. sicherlich die Ungenauigkeit der Titrationsmethode verantwortlich gemacht werden. Wenn auch nicht bezweifelt werden kann, daß die analytisch ermittelten Schwefelgehalte Mittelwerte sind, so gelingt es doch nicht, durch fraktionierte Fällung, etwa mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung, das Sol in verschiedenartig zusammengesetzte Bestandteile zu zerlegen. Der mittlere Schwefelgehalt der Sole hängt nur von ihrer Darstellungsweise ab; bei allzu schnellem Eintropfen der Natriumthiosulfatlösung in die Schwefelsäure oder bei ungenügender Kühlung erhält man trübe Sole. Die trüben Sole enthalten ultramikroskopisch sichtbare Teilchen; sie werden von Odén als „submikroskopische Sole“ bezeichnet, im Gegensatz zu den klaren, gelben „amikroskopischen Solen“. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Formen besteht nicht;

Tafel 1. Vergleich der Analysenergebnisse für Odén-Sole und daraus hergestellte Kalium-, Barium- und Kobalt(III)-praseo-dien-Koagulate (x = mittlere Zahl der S-Atome pro Molekül)

Sol Nr.	Gesamt-S mg/10 ccm	S über $S_3O_6^{2-}$ mg/10 ccm	x	Praseo-dien-Salze			Bariumsalze		
				% S	% $Coen_2Cl_2$	x	% S	% Ba	x
1	61.2	57.3	47.0	67.7	17.7	59.9			
2	111.3	106.9	75.8	73.2	15.7	73.0			
3	164.4	148.1	73.5	72.6	17.5	62.8			
4	241.5	222.5	38.1	75.5	16.5	71.5			
5	252.0	233.6	41.1	—	—	—	91.5	4.98	78.9
6	159.8	150.0	48.7	72.2	16.2	69.8	90.3	5.76	67.3
7	69.0	67.1	108.8	79.3	12.1	98.0	92.4	4.42	90.0
8	72.2	70.3	114.0	81.6	8.81	144.5	94.4	3.29	123.5
9	172.0	164.7	70.5	74.1	13.3	87.0	92.6	4.36	91.4
				Kaliumsalze					
				% S	% K	x			
10	205.7	194.5	54.9	85.4	3.27	63.7	82.4	5.41	65.3
11	165.6	157.0	57.6	87.8	2.89	74.3	86.3	4.51	82.3
12	125.8	112.4	28.1	87.8	2.96	72.5	85.1	4.94	73.8
13	122.0	113.7	43.1	85.6	2.60	81.0	80.3	4.28	80.5
14	120.5	111.2	40.2	88.8	2.99	72.4	84.6	4.97	73.2
15	256.8	240.7	47.8	88.4	2.44	88.5	86.5	4.03	95.4
16	172.2	156.9	33.7	88.7	2.43	89.2	85.7	3.64	101.2
17	172.7	163.2	54.5	87.9	2.78	77.5	85.8	4.46	82.1

Tafel 2. Vergleich der Zusammensetzung schwach und stark getrübtter Odén-Sole (x = mittlere Zahl der S-Atome pro Molekül)

	Sol 1 schwach trüb	Sol 2 deutlich trüb	Sol 3 stark trüb	Sol 4 undurchsichtig milchig-trüb	Sol 5
Gesamt-S (mg/10 ccm)	136.5	103.3	152.5	119.1	91.1
S über $S_3O_6^{2-}$ (mg/10 ccm) . . .	122.9	92.8	144.3	114.0	84.5
x	30.0	29.5	55.6	70.1	41.4
Kaliumsalz: % S	88.0	86.4	87.9	88.4	86.2
% K	3.62	2.98	2.77	2.58	1.74
x	59.4	70.8	77.8	83.7	121.2
Bariumsalz: % S	83.7	84.8	86.2	83.4	85.0
% Ba	5.80	4.86	4.36	4.25	2.45
x	62.1	75.1	85.1	84.4	149.2
Praseosalz: % S	74.5	78.2	77.8	82.1	71.4
% $Coen_2Cl_2$	18.2	16.0	13.9	13.9	8.49
x	64.1	76.3	87.7	92.9	131.4

die amikroskopischen Sole benötigen zur Ausflockung höhere NaCl-Konzentrationen als die submikroskopischen. In Übereinstimmung damit steht der analytische Befund, daß der Schwefelgehalt der Polythionate in den trüben

Solen größer ist als in den klaren. Wie Tafel 2 zeigt, enthalten die trüben Sole Natriumpolythionate $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ mit $x = 70-140$, während die klaren Sole aus Polythionaten mit 40–60 Schwefelatomen bestehen.

Frisch hergestellte gereinigte Odén-Sole sind frei von niedrigmolekularen Polythionaten. Nach der Koagulation eines gealterten Sols lassen sich jedoch im Filtrat Polythionate mit 4–6 Schwefelatomen nachweisen. Nach der Ansicht von Bassett und Durrant⁹⁾ stellt sich im alternden Sol ein Gleichgewicht zwischen dem an μ -Schwefel „gebundenen“ und „freiem“ Hexathionat ein. Das labile freie Hexathionat steht seinerseits wieder im Gleichgewicht mit Penta- und Tetrathionat, wobei es einen Teil seines Schwefels verliert. Es stellt sich dabei ein stationärer Zustand ein; erst nach Koagulation durch NaCl-Lösung, Entfernung der niedrigmolekularen Produkte und erneuter Peptisation kann der Alterungsprozeß fortschreiten.

Nach unserer Anschauung entstehen die niedrigmolekularen Produkte beim Alterungsprozeß durch Disproportionierungsreaktionen, z. B.



Dabei entstehen einerseits immer schwefelreichere Polythionate, die schließlich als schwerlöslicher Bodenkörper ausflocken. Andererseits bilden sich die in Lösung nicht mehr kolloiden und leicht zersetzlichen Polythionate mit 6–15 S-Atomen, die sehr rasch durch weitere Disproportionierungen in Pentathionat und Tetrathionat übergehen.

Odénscher Schwefel kann nur durch Zersetzung von Natriumthiosulfat und nicht durch Zersetzung von Kaliumthiosulfat mittels Schwefelsäure gewonnen werden. Verwendet man bei im übrigen gleicher Arbeitsweise Kaliumthiosulfatlösung als Ausgangsprodukt, so tritt beim Eintropfen in die gekühlte Schwefelsäure zunächst ein Geruch nach H_2S auf. Sehr bald entweichen jedoch größere Mengen SO_2 , die bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nur auftreten, wenn das Eintropfen zu schnell erfolgt oder die Kühlung unzureichend ist. Das gelbe Reaktionsprodukt läßt sich – nach Entfernung koagulierender Salze durch Auswaschen mit Wasser – auch in frisch hergestelltem Zustand nicht in Wasser peptisieren. Ursache ist die erheblich geringere Löslichkeit der Kaliumpolythionate im Vergleich zu den Natriumsalzen. Das erhaltene Kaliumpolythionatgemisch kann durch Schütteln mit gesättigter NaCl-Lösung „permutiert“ werden (vergl. l. c.¹⁾) und geht danach teilweise in Lösung. Der mittlere Schwefelgehalt des Kaliumpolythionatgemisches $\text{K}_2\text{S}_x\text{O}_6$ beträgt etwa $x = 25-30$.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung und Reinigung des hydrophilen kolloiden Schwefels⁵⁾: Unter kräftigem Rühren läßt man innerhalb von 15 Min. 30 ccm 6 n Natriumthiosulfat in 10 ccm 96-proz. Schwefelsäure eintropfen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen in Eis wird der gesamte, in kolloider Form vorhandene Schwefel durch Zugabe von 50 ccm gesättigter NaCl-Lösung ausgeflockt und abzentrifugiert. Beim Aufschlämmen in 200 ccm Wasser wird der kolloide Schwefel in der nun salzarmen Flüssigkeit peptisiert und kann durch erneutes Zentrifugieren von den nicht-kolloiden Anteilen abgetrennt werden. Eine Reinigung des

Sols erfolgt durch 10-malige Koagulation mit NaCl-Lösung und anschließende Peptisation in Wasser, wobei zwischendurch jedesmal zentrifugiert werden muß. Auf diese Weise erhält man ein feindisperses Sol, das – frisch bereitet – frei von niedrigmolekularen Schwefelverbindungen ist, jedoch stets noch einen Rest an Natriumionen enthält.

Bei Zusatz der ersten Tropfen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zur Schwefelsäure macht sich ein Geruch nach H_2S bemerkbar, später tritt der Geruch nach SO_2 stärker hervor. Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts hängt weitgehend von der Menge des entweichenden Schwefeldioxyds ab; bei guter Kühlung ist sie gering, bei schlechter Kühlung größer. Im letzteren Fall erhält man beim Peptisieren trübe Sole, die sich auch durch längeres Zentrifugieren nicht klären lassen. Je trüber das Sol ist, um so schwefelreichere Natriumpolythionate enthält es.

2. Vergleich von Natrium- und Kaliumkoagulaten: Man erzeugt durch Versetzen eines Odén-Sols mit KCl-Lösung von gerade ausreichender Konzentration ein Kaliumkoagulat und zentrifugiert es ab. Versetzt man nun das Koagulat mit NaCl-Lösung gleicher Konzentration, so beobachtet man eine vollständige Peptisation. Erst auf Zusatz weiterer NaCl-Mengen erhält man das Natriumkoagulat. Schüttelt man dagegen das Kaliumkoagulat von vornherein mit gesättigter NaCl-Lösung, so tritt keine Peptisation ein; trotzdem wandelt sich dabei das Natriumkoagulat um. Äußerlich ist dabei nur eine geringe Veränderung wahrnehmbar: An die Stelle der vorher weißlich-gelben und zähen Masse tritt nunmehr ein grünlich-gelbes Produkt von mehr salbenartiger Konsistenz. Man kann durch wiederholtes Schütteln frischer Kaliumkoagulate mit gesättigter NaCl-Lösung und Abzentrifugieren eine „Permutierung“ in das Natriumkoagulat erreichen. Letzteres läßt sich dann mit Wasser in der üblichen Weise peptisieren.

3. Abbau der Odén-Sole durch Schütteln mit Quecksilber: Die Odén-Sole werden in einer Schliff-Flasche auf der Schüttelmaschine mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt. Man erhält dabei anfangs eine tiefbraune, durchsichtige Lösung von kolloidem HgS ; erst nach 1–2 Tagen flockt dieses aus. Zur Analyse werden in bestimmten Zeitabständen je zwei Proben von 10 ccm entnommen, die man zunächst filtriert (anfangs ist längeres Zentrifugieren nötig). In der einen Probe wird durch direkte Titration mit $n/10$ NaOH die Gesamtsäurekonzentration bestimmt und dann nach Bromoxydation der Gesamtschwefel als BaSO_4 . In der anderen Probe ermittelt man durch Titration nach Feld und Sander (vergl. I. c.¹) die Polythionsäurekonzentration. Die Ergebnisse für 2 Versuchsreihen zeigt Tafel 3. Die Anzahl x der Schwefelatome pro $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ wurde unter der Annahme errechnet, daß es sich bei dem Gehalt an freier Säure um Schwefelsäure handelt.

Tafel 3. Abbau von Odén-Solen durch Schütteln mit Quecksilber

Versuchsdauer	Mole $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ in 10 ccm ($\times 10^{-4}$)	Mole S in 10 ccm ($\times 10^{-4}$)	S pro Molekül $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$	freie Säure (Äquiv./10 ccm)
0 Stdn.	1.13	61.8	54.5	$0.3 \cdot 10^{-4}$
3 Tage	0.63	32.7	51.0	1.1
6 Tage	0.33	7.3	19.6	1.7
7 Tage	0.10	2.56	15.0	2.1
0 Stdn.	0.93	44.0	47.2	$0.2 \cdot 10^{-4}$
4 Stdn.	0.81	42.4	52.2	0.35
10 Stdn.	0.65	28.0	42.5	0.7
16 Stdn.	0.13	—	—	1.6

Im Gegensatz zu den Polythionaten mit 5–15 Schwefelatomen steigt der Gehalt der Odén-Sole an freier Säure schon lange, bevor die Entschwefelung bis zur Stufe des Tetrathionats vorgeschritten ist (vergl. I. c.¹). Die Stufe des Tetrathionats kann überhaupt nicht gefaßt werden; nach 6–8 tägigem Schütteln ist in der Lösung außer Schwefelsäure keine andere Säure des Schwefels mehr nachweisbar.

4. Titration der Odén-Sole nach der Sulfitmethode von Kurtenacker¹²⁾: Zu 30 ccm einer auf 70–80° erwärmten 1 n Na₂SO₃-Lösung fügt man unter Umschütteln tropfenweise 10 ccm Odén-Sol. Nach jedem Zusatz muß man schütteln, bis die Trübung oder die Gelbfärbung verschwunden ist; gibt man alles Sol auf einmal zu, so kann es – besonders bei konzentrierteren Solen – zu einer Zusammenballung des ausgefallenen Schwefels kommen, der sich dann nur sehr langsam in der Sulfitlösung auflöst. Nach Abkühlen der zuletzt wasserhellen Flüssigkeit wird das überschüss. Sulfit durch Zusatz von 10 ccm 40-proz. Formaldehydlösung gebunden. Man säuert mit 40 ccm 10-proz. Essigsäure an und titriert das gebildete Thiosulfat mit n_{10} Jod.

5. Versuch zur Fraktionierung eines submikroskopischen Odén-Sols mittels [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung: Ein frisch bereitetes, submikroskopisches Odén-Sol wird mit 10-proz. [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung fraktioniert. Die Niederschläge fallen zuerst fast weiß aus; beim Trocknen nehmen sie jedoch die grüne Farbe des Praseo-kobaltions an. Die Salze werden auf die l. c.¹⁰⁾ beschriebene Weise analysiert. Die Ergebnisse der Fraktionierung zeigt Tafel 4.

Tafel 4. Versuch zur Fraktionierung eines Odén-Sols mit Kobalt(III)-praseo-dien-chlorid-Lösung

Fraktion	Ausbeute g	[Co(en) ₂ Cl ₂]Cl-Lösung ccm	% S	% [Co(en) ₂ Cl ₂]	Atomzahl x des Schwefels
C ₁	0.2	1	75.6	17.75	66.5
C ₂	0.4	1	76.8	17.65	67.9
C ₃	0.4	1	75.4	16.9	69.5
C ₄	1.4	1	75.2	17.1	68.5

6. Prüfung auf Vollständigkeit der Koagulation der Odén-Sole mit [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung: Hierzu wurden von 5 verschiedenen Odén-Solen jeweils 2 Proben von 10 ccm entnommen. In der einen Probe wurde der Gesamtschwefel nach Bromoxydation durch Fällung als BaSO₄ bestimmt. Die andere Probe wurde mit einem Überschuß an [Co(en)₂Cl₂]Cl-Lösung versetzt, der erhaltene Niederschlag gewaschen, getrocknet und analysiert. Die im Niederschlag und im Sol gefundenen Schwefelmengen zeigen nur unwesentliche Unterschiede:

Gesamtschwefel	im Sol	24.8	61.2	125.3	128.0	154.5 mg
	im Koagulat	23.3	60.0	123.5	125.2	152.0 mg

335. Georg Oláh, Ladislaus Noszkó, Stefan Kuhn und Michael Szelke: Darstellung von Nitrosaminen, Alkylnitriten und Alkylnitraten mit Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Durch Umsetzung von Nitrosyl-tetrafluoro-borat mit sekundären Aminen können Nitrosamine, von Nitrosyl- bzw. Nitryl-tetrafluoro-borat mit Alkoholen Alkylnitrito bzw. Alkylnitrate dargestellt werden.

A. Nitrosierung sekundärer Amine (mit L. Noszkó)

Bereits S. A. Wosnessenski und P. P. Kurski¹⁾ haben die Umsetzung von NOBF₄ mit Anilin über Phenyldiazonium-tetrafluoro-borat zu Fluorbenzol untersucht. Neuerdings haben U. Wannagat und G. Hohlstein²⁾ über die

¹⁾ J. Chim. gén. USSR. 8, 524 [1938]; C. 1938 II, 1747.

²⁾ Chem. Ber. 88, 1842 [1955].