

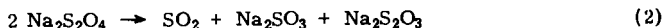
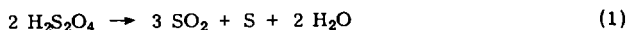
PETER W. SCHENK und WALTER MÜLLER *)

Notiz über Thalliumdithionit

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Februar 1964)

Von der in freiem Zustand unbeständigen dithionigen Säure sind außer einigen Alkali- und Erdalkalisalzen nur sehr wenige Salze mit anderen Kationen bekannt, und zwar das gut untersuchte Zinksalz, ein Natrium-Cadmiumdoppelsalz, sowie das $\text{Sn}^{2\oplus}$ - und $\text{Pb}^{2\oplus}$ -Salz. Besonders das letztere ist sehr instabil. Als Pyridinadditionsverbindungen sind, wie R. SCHOLDER und G. DENK¹⁾ zeigten, Schwermetalldithionite etwas stabiler, und es gelang ihnen, $\text{Co}^{2\oplus}$ -, $\text{Mn}^{2\oplus}$ - und $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Dithionite als Pyridinaddukte zu isolieren. Meist fallen beim Versetzen von Schwermetallsalzen mit Natriumdithionitlösungen nach wenigen Sekunden die Metallsulfide aus, während die freie Säure nach dem Ansäuern ihrer Alkalisalze nach (1) zerfällt. Natriumdithionit wird beim Erwärmen in exothermer Reaktion gemäß (2) zersetzt²⁾. In Gegen-



wart von Formaldehyd tritt bekanntlich die Spaltung der S—S-Bindung unter Bildung eines Gemisches von hydroxymethansulfonsaurem und hydroxymethansulfinsaurem Natrium (Rongalit) ein.

Zu den Bildungsweisen der dithionigen Säure soll hier nur erwähnt werden, daß es uns nicht gelang, die von H. MOISSAN³⁾ beschriebene Bildung des Natriumdithionits aus Natriumhydrid durch Überleiten von SO_2 zu reproduzieren. Weder beim Überleiten von trockenem SO_2 noch beim tagelangen Erhitzen auf 100° in der Druckbombe mit trockenem, flüssigem SO_2 trat irgendeine Reaktion mit NaH ein und das Hydrid wurde unverändert nach Abdampfen des SO_2 wiedergefunden.

Nach O. BRUNCK⁴⁾ soll beim Versetzen einer Thalliumsalzlösung mit Natriumdithionit ein erst roter, dann sich rasch schwarz färbender Niederschlag von Thalliumsulfid entstehen. Bei der Wiederholung stellten wir fest, daß das nur dann der Fall ist, wenn die Lösung sauer ist. In alkalischem oder bei geeigneter Pufferung in fast neutralem Medium erhält man eine zitronengelbe Fällung von Thalliumdithionit $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die gewährte Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wir bedienten uns der gleichen Apparatur, die auch zur Darstellung der Schwermetallkomplexboranate⁵⁾ Verwendung fand. Tropftrichter, Reaktions- und Absauggefäß befanden sich von der Auflösung der Ausgangssubstanz an bis zur Entnahme der Substanz unter strömendem Stickstoff. Zunächst wurde evakuiert und mit Stickstoff gespült, anschließend

*) Diplomarb., Freie Univ. Berlin 1958; Angew. Chem. **69**, 779 [1957].

1) Z. anorg. allg. Chem. **222**, 41 [1935].

2) O. V. DEINES und G. ELSTNER, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 304 [1936].

3) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **84**, 647 [1902].

4) Liebigs Ann. Chem. **327**, 240 [1903]; **336**, 282 [1904].

5) P. W. SCHENK und W. MÜLLER, Chem. Ber. **97**, 2400 [1964], vorstehend.

wurden 4.7 g *Thalliumcarbonat* in 50 ccm Wasser unter Zusatz von verd. *Essigsäure* gelöst. Nach Abpuffern mit Ammoniumacetat auf pH 6 und Einfüllen in das Reaktionsgefäß wurde der Hahn zum Tropftrichter geöffnet und die eingeströmte Luft durch Stickstoff über den Tropftrichter verdrängt. Mit Hilfe einer Kühlsole und eines Thermostaten wurde auf +2° gekühlt und dann der Hahn des Tropftrichters geschlossen. Darauf wurden 1.75 g *Natriumdithionit* im Tropftrichter unter perlendem Stickstoff in 40 ccm kaltem Wasser gelöst und in das Reaktionsgefäß hineingedrückt. Sofort schied sich das zitronengelbe *Thalliumdithionit* ab, das schnell abgesaugt und dann mit je 100 ccm Wasser, Aceton und Äther gewaschen wurde. Hierbei werden evtl. entstandenes Thalliumthiosulfat und -sulfid gelöst. Danach wurde abgesaugt und die ätherfeuchte Substanz anschließend i. Vak. getrocknet.

Analyse

Der Gesamtschwefel wurde nach Auflösen in konz. Ammoniak und Oxydation mit Perhydrol als Bariumsulfat und Thallium als Jodid nach F. MACH und W. LEPPER⁶⁾ bestimmt.

Den Reduktionswert bestimmte man nach A. SEYEWETZ und BLOCH⁷⁾. Die Einwaage wurde im mit Stickstoff durchspülten Kolben mit der 4-fachen ber. Menge Silbersulfat, in 50 ccm heißem Ammoniak gelöst, übergossen und nach $\frac{3}{4}$ Stdn. Stehenlassen im Stickstoffstrom das abgeschiedene Silber abgesaugt, gelöst und nach VOLHARD titriert.

$Tl_2S_2O_4$ (536.9) Ber. Tl 76.1 S 11.9 Gef. Tl 75.2, 75.3 S 11.4, 11.5

Die Reduktion des Silbers durch das Dithionit verläuft nach



Es sollte also je Atom Schwefel ein Atom Silber gefunden werden,

gef. S : Ag = 1:1.02 und 1:1.01

Zur weiteren Charakterisierung des Thalliumdithionits haben wir seine Bildung bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen studiert. Wir erzielten bei pH 6 mit molaren Verhältnissen Thalliumcarbonat zu Natriumdithionit zwischen 1.1:0.5 und 1:3 in allen Fällen dasselbe Ergebnis. Bei insgesamt 10 Ansätzen schwankte der Thalliumwert nur zwischen 75.00 und 75.62, der Schwefelwert zwischen 11.0 und 11.8% und der Reduktionswert, ausgedrückt als Verhältnis S : Ag, zwischen 1:0.92 und 1:0.97. Auch die Verwendung anderer Thalliumsalze lieferte dasselbe Resultat.

Interessant mag noch folgendes sein:

Bei anderen pH-Werten als 6 bis zu pH 14 in Phosphat, Borat, Natronlauge, Glykokoll/Natronlauge und Natronlauge bei Molverhältnissen der Ausgangsmaterialien von 1:1 und 2:1 fanden wir ohne eine systematische Schwankung innerhalb sehr enger Fehlergrenzen wiederum das Verhältnis Tl : S : Ag = 1:0.97:0.97 bis 1:1:1.

Daraus ergibt sich, daß unter allen angewandten Bedingungen unabhängig vom pH-Wert stets ein reines Thalliumdithionit ausgefällt wird.

Um die thermische Stabilität zu studieren, haben wir die Fällungen auch bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und fanden bis +15° übereinstimmende Werte für das Verhältnis Tl : S : Ag. Von 20° ab sank der Reduktionswert allmählich ab, und bei 30° fand man nur noch ein Verhältnis von Tl : S : Ag = 1:0.95:0.84.

An der Luft verändert sich das Salz ziemlich rasch; es wird heller und schließlich fast farblos. Auch unter Stickstoff und bei Feuchtigkeitsausschluß ist das Präparat nicht unbegrenzt haltbar. Die folgende Tab. gibt einen Überblick über die Haltbarkeit:

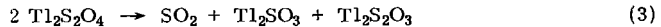
⁶⁾ Z. analyt. Chem. 68, 39 [1926].

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 35, 293 [1906], C. 1906 II, 358.

Stdn.	Reduktionswert an Luft im Exsikkator (Tl : Ag)	Stdn.	Reduktionswert unter N ₂ im Exsikkator (Tl : Ag)
1	1: 0.99	1	1: 0.99
3	0.98	3	0.99
8	0.91	24	0.98
24	0.72	48	0.94
48	0.21	96	0.7
96	0.00	168	0.00

Thermische Zersetzung des Thalliumdithionits

Wir erhitzen im Stickstoffstrom eingewogenes Thalliumdithionit in einem Kölbchen und fangen das freigesetzte Gas in vorgelegter Jodlösung auf. Die Zersetzung begann gut reproduzierbar zwischen 96 und 98°. Wir erhielten als Zersetzungsprodukte SO₂ sowie Thalliumsulfid und -thiosulfat in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Gleichung (3), analog wie bei der Zersetzung des Natriumdithionits²⁾. Kristallwasser wurde auch hier nicht nachgewiesen.



Unter dem Mikroskop lassen sich wohlausgebildete Kriställchen erkennen. Eine Röntgenaufnahme ergab ein klares, ziemlich linienreiches Diagramm, das von dem des Thalliumthiosulfats oder -sulfids deutlich verschieden ist und eine Reihe von Ähnlichkeiten mit dem Diagramm des Thalliumoxalates zeigte.