

# Ueber die Nichtexistenz der Pentathionsäure;

von *W. Spring*.

## Zweite Abhandlung.

---

Ein Reihe von Versuchen hatte mich vor Jahren zu der Ueberzeugung gebracht, dafs der Körper, den man Pentathionsäure nennt, nichts anderes als Tetrathionsäure sei. In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand \*) hatte ich die Versuche, auf welche diese Annahme sich stützt, ausführlich erörtert. Ich habe damals die sogenannte Pentathionsäure selbst, oder um durch diesen Ausdruck kein Präjudiz zu schaffen, die nach Wackenroder durch Einleiten von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in reines Wasser erhaltene Flüssigkeit nicht der Analyse unterworfen. Wenn ich das von Haus aus unterliefs und mich auf die Untersuchung der mittelst jener Flüssigkeit erhaltenen Salze beschränkte, so hielt ich die Gründe für ein solches Verfahren

---

\*) Diese Annalen **199**, 97.

für selbstverständlich; denn nur die Untersuchung ihrer Salze kann entscheiden, ob jene Säure ein einheitliches chemisches Individuum, oder ein Gemenge verschiedener Körper ist. Und Analysen haben denn doch nur dann wissenschaftlichen Werth, wenn ein einheitlicher Körper, eine chemisch reine Verbindung analysirt wird. Bei der Wackenroder'schen Flüssigkeit aber kann ihrer Natur nach von einer Reinigung nicht die Rede sein; ihre Analyse ist daher ganz bedeutungslos. Sollte es nöthig sein, daran zu erinnern, welchen schweren Irrthümern man sich aussetzt, wenn man diese Rücksicht aufser Acht setzt? Stimmen die Analysen verschiedener Körper nicht überein, so ist man nur zu sehr geneigt, ausschliesslich die Resultate zu beachten, welche zu der vorgefassten Meinung passen, während die anderen, unter dem Vorwand, die Substanz sei nicht rein gewesen oder es sei ein Fehler untergelaufen, über Bord geworfen werden.

Ich hatte es, wie gesagt, für überflüssig gehalten, diese Motive auseinander zu setzen, sie scheinen jedoch nicht allen Chemikern, die sich mit unserem Gegenstande beschäftigt haben, klar geworden zu sein. Man hat die Richtigkeit der Schlüsse, die ich aus meinen Versuchen gezogen habe, bezweifelt und ihnen neue entgegengestellt, welche nach ihren Autoren die Existenz der Pentathionsäure aufs vollständigste beweisen sollen.

Unter diesen Umständen schien es mir von Interesse, die neuerdings über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Ich habe zu diesem Zweck sowohl die Versuche wiederholt, welche meinen eigenen entgegeng gehalten werden, als auch neue ausgeführt, und ich will gleich jetzt beifügen: die Richtigkeit meiner Schlüsse betreffs der vermeintlichen Pentathionsäure hat sich durch alle diese Versuche in der vollkommensten Weise bestätigt.

Ich will in Nachstehendem die seither erschienenen Arbeiten in chronologischer Reihenfolge besprechen.

E. Pfeiffer giebt im Archiv der Pharmacie\*) einen sehr genauen Bericht über meine frühere Arbeit; anerkennt derselbe zwar im Allgemeinen die Bedeutung meiner Einwände gegen die Existenz der Pentathionsäure, so glaubt er doch darauf hinweisen zu müssen, daß ich eine Arbeit Ludwig's\*\*) vom Jahre 1847, nach welcher Pentathionate oder wenigstens Doppelsalze von Pentathionaten mit Tetrathionaten dargestellt werden können, nicht genügend berücksichtigt hätte.

Die Arbeit Ludwig's hatte ich in meiner ersten Abhandlung 1878 zwar erwähnt, ich war jedoch nicht in der Lage, auf dieselbe näher einzugehen, da ich mir die ausführliche Abhandlung Ludwig's damals nicht verschaffen konnte; Dank der Gefälligkeit meines Collegen Dubois an der Universität Gent ist mir dieselbe jetzt zugänglich geworden.

Da es Ludwig nicht gelungen war, durch vollständiges Neutralisiren der Wackenroder'schen Flüssigkeit Kalio- oder Barytsalze zu erhalten, versuchte er saure Salze darzustellen. Er neutralisirte die eine Hälfte der Flüssigkeit kalt mit kohlensaurem Kali oder Baryt und fügte dann die andere Hälfte zu.

Durch freiwilliges Verdunsten dieser Mischung erhielt Ludwig ein Kalisalz, welches in farblosen Prismen krystallisirte und in Wasser ohne Zersetzung löslich war; die Zusammensetzung dieses Salzes fand er der Formel  $K_2S_4O_6$ ,  $K_2S_5O_6$  entsprechend. Demnach wäre also bewiesen, daß Pentathionate wenigstens in Verbindung mit Tetrathionaten existiren können.

\*) Archiv der Pharmacie I. [3] 14, 334.

\*\*) Dasselbst 51, 259.

Aber betrachten wir die Analyse dieses Salzes etwas genauer. Ludwig erhitzt das Salz in einem geschlossenen Rohr und leitet die freiwerdende schweflige Säure in Goldchloridlösung; aus der Menge des niedergeschlagenen Goldes wurde die schweflige Säure bestimmt, der sublimirte Schwefel wird direct gewogen, endlich ist noch der in der Röhre als  $K_2SO_4$  zurückgebliebene Schwefel in Rechnung zu ziehen. Kurz der Schwefelgehalt des Salzes wurde durch drei Operationen bestimmt, von denen die zwei ersteren sicherlich nicht gerade leicht ausführbar genannt werden können. Das Resultat war :

	Berechnet für	Gefunden
	$K_4S_9O_{12}$	
K	26,887	24,068
S	44,131	44,542
O	29,241	29,764
aq	2,741	1,626
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

Eine directe Bestimmung des Gesamtschwefels in diesem Salz durch Oxydation mit Chlor und Fällen als schwefelsaurer Baryt ergab (a. a. O. S. 264) 42,595 pC. Schwefel. Nun habe ich im Jahr 1878 in dem Kalisalz der vermeintlichen Pentathionsäure 42,60 pC. Schwefel gefunden, was damit vollständig übereinstimmt. Andererseits erhielt Ludwig zwei Baryumsalze, das eine hielt er für ein Tetrapentathionat mit 6 Mol. Krystallwasser, das andere, aus der Mutterlauge des ersteren gewonnen, für ein Tetrathionat mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Analyse des ersten Salzes ergab :

	Berechnet	Gefunden
BaO	35,473	35,425
S	33,518	34,085
O aq	31,009	30,490
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

Hiernach wäre das atomistische Verhältniß zwischen Ba und S gleich 1 : 4,55. Ludwig führt jedoch selbst an,



dafs dieses Tetrapentathionat sich in Wasser mit saurer Reaction löste, und dafs 0,021 g Baryt nöthig waren, um 0,796 g Salz zu neutralisiren oder 2,659 g Baryt auf 100 g Salz. Diesen 2,659 g Baryt entsprechen nun, wie leicht zu berechnen, genau 2,00 pC. Schwefel als  $H_2S_4O_6$ , welche, da sie nicht in der Form von Baryumsalz vorhanden waren, von dem Gesamtschwefel in 100 Th. Salz abzuziehen sind. Man findet dann  $Ba : S = 1 : 4,29!$  Kann man auf solche Resultate hin die Frage entscheiden? Ludwig sagt uns nicht einmal, ob sein Baryumtetrapentathionat beim Lösen in Wasser nicht einige Schwefelflocken zurückliefs. Nach meiner Erfahrung glaube ich behaupten zu dürfen, dafs dies wohl der Fall war, und dafs Ludwig, wenn er sein Salz umkrystallisirt hätte, bis dasselbe von Wasser ohne saure Reaction und ohne Trübung gelöst worden wäre, jedenfalls das Verhältnifs von

$$Ba : S = 1 : 4$$

gefunden haben würde.

Endlich hat Ludwig noch in der mit  $BaCO_3$  neutralisirten Wackenroder'schen Flüssigkeit das Verhältnifs von Baryt und Schwefel bestimmt; auch er fand, dafs *die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit keine constante ist* :

$$Ba : S = 1 : 5,225$$

$$Ba : S = 1 : 5,000 \text{ (nur einigemal [?])}$$

$$Ba : S = 1 : 4,545$$

$$Ba : S = 1 : 4,200.$$

Wie man sieht, wird das Verhältnifs 1 : 5 überschritten. Warum folgert man hieraus nicht die Existenz eines Pentahexathionats, wie man ein Pentatetrathionat angenommen hat?

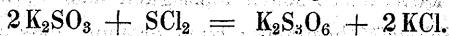
In Summa, die Analysen Ludwig's zeigen in Uebereinstimmung mit denen anderer Chemiker wie Kefslers \*),

\*) Pogg. Ann. 34, 261.

Fordos und Gelis\*), Sobrero und Selmi\*\*), was ich schon in meiner ersten Abhandlung betonte, daß die Wackeroder'sche Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung wechselt. Natürlich muß die Analyse auch einmal auf ein Pentathionat stimmen, da eben die verschiedensten Resultate möglich sind. Ich sage das mit besonderer Beziehung auf die Arbeit von Lenoir\*\*\*), der aus einer einzigen Analyse eines Baryumsalzes das Verhältniß von Ba : S = 1 : 5 ableiten will.

Im Laufe meiner neueren Untersuchungen habe ich herausgefunden, wodurch diese großen Differenzen in den Analysen bedingt sind, ich werde darauf weiter unten zurückkommen. Vorerst wende ich mich zu meinen neuen Versuchen, welche sich auf die Arbeit Ludwig's beziehen. Dabei kam es mir darauf an, zu sehen, ob ein pentathion-saures Salz unter den seiner Bildung günstigsten Bedingungen überhaupt entstehen kann.

Im Jahre 1873 †) lehrte ich eine Synthese der Trithion-säure kennen : aus  $\text{SCl}_2$  und Kaliumsulfid erhielt ich trithion-saures Kali entsprechend der Gleichung :



Analog sollte sich aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und Kaliumsulfid Tetrathionat bilden, nach der Gleichung :



ich erhielt jedoch kein Tetrathionat, sondern ein Gemisch von Trithionat und Thiosulfat. Man konnte sich diese Reaction dahin erklären, daß 1 At. Schwefel von dem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  frei wird, um sich dann mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  zu Thiosulfat ††) zu verbinden, man

\*) Ann. chim. phys. [3] **28**, 210.

\*\*) Daselbst [3] **28**, 210.

\*\*\*) Diese Annalen **62**, 254.

†) Bulletin de l'acad. de Belgique **37**, 1873.

††) Michaelis bemerkt hierzu, daß das Freiwerden von 1 At.

kann sich jedoch auch vorstellen, daß zuerst wirklich Tetrathionat gebildet wird, daß dieses aber danach 1 At. Schwefel an das  $K_2SO_3$  abgibt, nach der Gleichung :



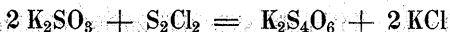
Wenn dem so ist, so muß sich das zuerst gebildete Tetrathionat auch fassen lassen. Diefs ist mir denn auch gelungen, und weiter habe ich mich überzeugt, daß das tetrathionsaure Kali sich wirklich, wie es die letztere Gleichung andeutet, mit Sulfit zu Trithionat und Thiosulfat umsetzt. Zu diesem Zweck versetzte ich eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Kali mit einer Lösung von reinem tetrathionsaurem Kali (aus Thiosulfat mittelst Jod bereitet). Schon nach wenigen Augenblicken konnte entstandenes Thiosulfat nachgewiesen werden, nach einigen Tagen war nur mehr Trithionat und Thiosulfat übrig, die obige Gleichung ist also richtig. Trithionat dagegen wirkt auf Sulfit nicht ein; in einer Mischung der beiden Salzlösungen konnte ich selbst, nachdem dieselbe drei Monate gestanden, auch nicht die geringste Spur von Thiosulfat oder Dithionat bemerken.

Nachdem dies festgestellt war, liefs ich  $S_2Cl_2$  auf eine Lösung von schwefligsaurem Kali einwirken, beide Stoffe in molecularem Gewichtsverhältnifs. Nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt war, erhielt ich durch fractionirte Fällung mit Alkohol mit leichter Mühe eine beträchtliche Menge von Tetrathionat neben Trithionat. Jenes zeigte die sämtlichen Reactionen der Tetrathionsäure. Die Kaliumbestimmung ergab 26,00 pC. statt 25,82 pC. berechnet; trithionsaures

Schwefel ganz natürlich ist, da  $S_2Cl_2$  nicht als  $Cl-S-S-Cl$ , sondern als  $S=S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$  aufzufassen ist, und von dem von ihm entdeckten Schwefeltetrachlorür abstammt (vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1873, 210).

Kalium dagegen enthält 28,88 pC. K. Die Bildung von Tetrathionsäure bei dieser Reaction war mir 1873 entgangen.

In Analogie mit der durch die Gleichungen :



ausgedrückten Umsetzungen darf man erwarten, dafs entsprechend den Gleichungen :



in der Einwirkung der Schwefelchloride auf Thiosulfat die Bedingungen für die Synthese der Penta- ja selbst einer Hexathionsäure gegeben wären.

Ich setzte also zu einer Lösung von 60 g reinem thioschwefelsaurem Kali,  $2(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 37,25 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (Verhältnifs der Moleculargewichte). Die Flüssigkeit erhitzt sich stark, wenig  $\text{SO}_2$  entweicht, aber eine Menge Schwefel scheidet sich aus. Nun wurde Weingeist zugesetzt, jedoch nicht soviel, dafs eine Fällung entstand, und die Mischung in den Exsiccator gestellt; nach einigen Tagen hatte sie prächtige, beinahe 1 cm breite Krystalle abgeschieden, deren Lösung wiederum ganz die Reactionen der Tetrathionsäure zeigte. Die Analyse dieses Salzes ergab :

	Berechnet	Gefunden
K	25,82	25,30
S	42,38	42,18

und hieraus :

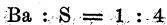
$$\text{K} : \text{S} = 2 : 4,02.$$

Die Krystalle enthalten etwas Krystallalkohol (?), daraus erklärt sich das kleine Deficit an Kalium und Schwefel; das Verhältnifs von  $\text{K}_2 : \text{S}$  läßt jedoch keinen Zweifel über die Natur des Salzes zu. Auch Schwefelbromür und -Jodür liefs ich auf Kaliumthiosulfat einwirken, ich erhielt indessen stets nur Tetrathionat. Ich verkenne nicht, eine derartige Begründung durch Analogie hat keinen allzugrofsen Werth, immer-

hin aber glaube ich, daß die Bedeutung der oben angeführten Thatsachen für unsere Frage nicht zu unterschätzen ist.

Weiter habe ich die Wackenroder'sche Flüssigkeit nochmals untersucht und zwar sowohl bezüglich ihres Schwefelgehalts als auch namentlich, um endgültig festzustellen, ob sie Salze von bestimmter Zusammensetzung liefern könne oder nicht.

Wurde der suspendirte Schwefel nach den Angaben Wackenroder's mit gepulvertem Kupfer gefällt, so lieferte sie mir genau die nämlichen Resultate, wie ich sie in meiner ersten Arbeit mitgetheilt habe, d. h. die Analyse der mit kohlensaurem Baryt neutralisirten Flüssigkeit ergab ausnahmslos das Verhältniß :



und die erhaltenen Salze waren stets Tetrathionate. Ich bleibe daher fest bei meiner ersten Behauptung stehen und halte es für unnöthig, auf die Einzelheiten dieser Versuche des Weiteren einzugehen. Sowohl Stingl und Morawsky \*) als Takamatsu und Smith\*\*), deren Arbeiten später besprochen werden sollen, hielten sich nicht genau an die Angaben Wackenroder's, insofern sie den suspendirten Schwefel nicht durch ein Metall, sondern durch etwas  $\text{BaCO}_3$  oder eine Chlorürlösung zur Abscheidung brachten. Ihre Analysen ergeben, daß das Verhältniß von  $\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4$  überschritten wird. Ebenso war Kefslers \*\*\*) 1848 bei seinen Versuchen zur Darstellung von pentathionsauren Salzen verfahren; wie ich in meiner ersten Arbeit nachgewiesen habe, waren jedoch seine Salze keine Pentathionate, wenn

\*) Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff, Journal für praktische Chemie **20**, 76 bis 105.

\*\*) Journ. of the chem. Soc. 1880, 592; diese Annalen **207**, 68.

\*\*\*) Diese Annalen **68**, 233.

auch eines derselben, ein Baryumsalz, mehr als 4 At. Schwefel enthielt. Nach alledem wurde es nothwendig, die auf beiden Wegen gewonnenen Producte sorgfältigst zu vergleichen.

Ich brachte also in der Wackenroder'schen Flüssigkeit durch etwas kohleensaures Baryt den Schwefel zum Gerinnen und filtrirte; ein Theil der Flüssigkeit wurde dann neutralisirt und der Analyse unterworfen. Uebereinstimmend mit Ludwig fand ich das Verhältnifs:

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,52.$$

Einen Theil der klaren Flüssigkeit liefs ich in einem verschlossenen Gefäfs einige Monate stehen. Es hatte sich Schwefel abgeschieden, die Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure und schweflige Säure und fällte salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr gelb, sondern schwarz. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die  $\text{SO}_2$  entfernt und die Flüssigkeit mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirt, sobald sie Quecksilbernitrat wieder gelb fällte. Die Analyse ergab nun das unerwartete Resultat:

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,68.$$

Die Ausscheidung von Schwefel bei der freiwilligen Zersetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit hat also eine Vermehrung des Schwefels im Verhältnifs zum Baryum zur Folge gehabt.

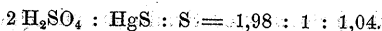
Diese höchst wichtige Thatsache nun giebt den Schlüssel zum Verständnifs der auffallenden Widersprüche in den Ergebnissen der seitherigen Untersuchungen und gestattet, wie ich glaube, die vorliegende Frage in befriedigender Weise zu beantworten. Denn wenn das Verhältnifs von  $\text{Ba} : \text{S}$  in dem Sinn, wie gerade angegeben, sich ändert, während die Flüssigkeit Schwefel ausscheidet, so mufs der noch nicht zersetzte Theil der Lösung im Stande sein, Schwefel aufzulösen; mit einem Wort, die *Tetrathionsäure hat, wie alle Polysulfide, die Fähigkeit, mehr oder weniger Schwefel aufzulösen,* und

was man Pentathionsäure genannt hat, ist eben diese Lösung von Schwefel in Tetrathionsäure.

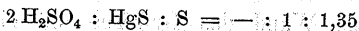
Ist diese Annahme richtig, so muß diese sogenannte Säure alle die Eigenschaften haben, welche eine *Lösung* charakterisiren, d. h. sie muß sich durch Lösen von Schwefel, in begrenztem aber nicht atomistischem Verhältniß, in  $H_2S_4O_6$  erzeugen lassen; der gelöste Schwefel muß ihr wieder entzogen werden können, gerade wie einer Auflösung z. B. in Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit Metallen oder anderen Körpern, die sich begierig mit Schwefel verbinden oder denselben leicht lösen. Die Salze endlich, welche man mit dieser Lösung erhält, müssen bei wiederholtem Umkrystallisiren Schwefel verlieren, daher wechselnde Zusammensetzung zeigen, bis sie in reine Tetrathionate übergegangen sind.

Dafs sich dies wirklich so verhält, wird durch folgende Versuche bewiesen.

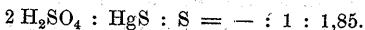
Reine Tetrathionsäure mittelst Jod aus  $PbS_2O_3$  dargestellt, nach dem Kefslerschen (a. a. O.) Verfahren mit Cyanquecksilber analysirt ergab :



Die Säure wurde nun mit gefällttem Schwefel versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen gelassen, eine abfiltrirte Probe ergab jetzt in gleicher Weise analysirt :



und nach zweimonatlichem Stehen der Mischung :



Eine andere Portion reiner Tetrathionsäure wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade mit gewaschenen Schwefelblumen erhitzt, sie gab dann :



Als Gegenprobe wurde frisch bereitete Wackenroder'sche Flüssigkeit nach Abscheidung des Schwefels mit  $BaCO_3$  mit Cyanquecksilber analysirt; gefunden :



Um diese Bestimmung zu controliren, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirt und das Verhältniß von Ba : S in der Lösung bestimmt; es wurde gefunden :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,68;$$

nach obiger Bestimmung sollte gefunden werden :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,75,$$

also eine genügende Uebereinstimmung.

Nachdem so die Zusammensetzung der Flüssigkeit festgestellt war, wurde sie einige Minuten mit Quecksilber geschüttelt; sofort bildete sich eine große Menge Quecksilbersulfür, welches *sofort* abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nochmals mit Quecksilber geschüttelt und wiederum abfiltrirt. Da die Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilber immer einen gelben Niederschlag gab, so war keine Trithionsäure entstanden. Die mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirte Flüssigkeit ergab :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,32$$

$$\text{und } \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HgS} : \text{S} = - : 1 : 1,31.$$

Die Menge des Schwefels hatte also erheblich abgenommen. Gänzlich konnte ich jedoch der Tetrathionsäure den gelösten Schwefel durch fortgesetztes Schütteln mit Quecksilber nicht entziehen; die Säure zersetzt sich hierbei, wie mit allen Schwefelmetallen, es bildet sich ein Quecksilbersalz, welches dann weiterer Selbstzeretzung unterliegt. Nach einigen Tagen bedeckt sich die Wand des Gefäßes mit einem gelblichen Pulver, welches ich nicht weiter untersucht habe.

Zum Vergleich schüttelte ich Wackenroder'sche Flüssigkeit mit durch Wasserstoff reducirtem Kupferpulver; dabei entsteht Kupfersulfür und ein wenig Kupfer geht in Lösung. Die Analyse ergab :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,34$$

und nachdem das Schütteln mit Kupferpulver wiederholt worden war, bis man keine Einwirkung mehr bemerkte :

$$\text{HgS} : \text{S} = 1 : 0,81.$$



Endlich wurde reine Tetrathionsäure mit Quecksilber geschüttelt, aber trotz des heftigen Schüttelns entstand nur wenig Quecksilbersulfür, nicht zu vergleichen mit der Menge, die sich aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit bildet.

Diese Versuche beweisen, daß der Tetrathionsäure die Fähigkeit zukommt, Schwefel aufzulösen, und daß letzterer durch Schütteln mit Stoffen, die sich mit ihm verbinden, ihr wieder entzogen werden kann. Es brauchen das nicht einmal Metalle zu sein, auch Bleisuperoxyd entzieht der vermeintlichen Pentathionsäure Schwefel und führt sie in Tetrathionsäure \*) über. Wir werden später sehen, daß ihr selbst durch bloße Lösungsmittel Schwefel entzogen wird; von einer Verbindung nach bestimmten Verhältnissen kann daher bei der Wackenroder'schen Flüssigkeit nicht die Rede sein.

Es ist jetzt leicht verständlich, daß man der Wackenroder'schen Flüssigkeit beim Behandeln mit Kupferpulver mehr Schwefel entzieht, als wenn man bei ihrer Darstellung nur den suspendirten Schwefel durch eine Salzlösung zur Abscheidung bringt. Zur endgültigen Entscheidung unserer Streitfrage kann es sich nur darum handeln, ob diese Auflösung von Schwefel in der Tetrathionsäure nach bestimmten Verhältnissen vor sich geht oder nicht; denn daß der Schwefel nicht bleibend in die Verbindung eingeht, mit anderen Worten daß pentathionsaure Salze nicht existiren, das habe ich in meiner ersten Abhandlung zur Genüge bewiesen; die weitere Besprechung der Arbeiten meiner Gegner wird auch diesen letzten Punkt zur Erledigung bringen.

Stingl und Morawsky (a. a. O.) untersuchten 1879 die Reactionen bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen nach dem Schaffner- und Helbig-

\*) Siehe Chancel und Diacon, Compt. rend. **56**, 710.

schen \*) Verfahren; hierdurch kamen sie auch dazu, die Wackenroder'sche Flüssigkeit zu untersuchen. In erster Linie geben sie an, Pentathionsäure und Tetrathionsäure seien leicht durch ihr Verhalten gegen Alkalien und alkalische Erden zu unterscheiden; so werde durch Kalilauge oder Kalkwasser aus der *Pentathionsäure* bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel niedergeschlagen, während die *Tetrathionsäure* klar bleibe. Diese Beobachtung ist keineswegs neu; gerade diese Thatsache habe ich in meiner ersten Arbeit als einen Hauptbeweis dafür aufgeführt, daß die vermeintliche *Pentathionsäure* keine reinen Salze bilde, daß man vielmehr aus ihr stets Gemische von *tetrathionsaurem* Salz und Schwefel \*\*) erhalte. Aber abgesehen davon, wenn man sich erinnert, daß die *Tetrathionsäure* nach Art der *Polysulfide* Schwefel aufzulösen vermag, so sieht man leicht ein, daß eine Lösung von *Tetrathionsäure*, wenn sie gelösten Schwefel enthält, sich ganz ebenso gegen Alkalien verhalten muß, wie die vermeintliche *Pentathionsäure*.

Sodann führen die Verfasser als ein Kennzeichen der *Pentathionsäure* auf, daß dieselbe durch eine Lösung von übermangansaurem Kali sehr schnell oxydirt werde, und zwar ohne Abscheidung eines braunen Niederschlags; bis sie vollständig in *Trithionsäure* übergegangen sei. Aber einige Zeilen weiter (S. 87) sagen sie, daß die *Tetrathionsäure* gleichfalls ohne braunen Niederschlag zu *Trithionsäure* oxydirt werde! Wo ist da der Unterschied? Das hält aber die Verfasser nicht ab, zu folgendem Schlufs zu gelangen: „Auf Grund des Ver-

\*) Nach diesem Verfahren werden die Sodarückstände mit Chlormagnesiumlösung erhitzt; dabei wird Schwefelwasserstoff frei, den man nachher mit  $\text{SO}_2$ -haltigem Wasser, dem Chlormagnesium, zugegeben ist, behandelt. Unter diesen Umständen fällt der Schwefel flockig aus und soll nur wenig *Polythionsäure* entstehen.

\*\*) Bulletin de l'Acad. de Belgique 45, 1878.

haltens der Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie gegen Chamäleonlösung müssen wir der Ansicht Spring's widersprechen, welcher die Existenz der Pentathionsäure bestreitet.

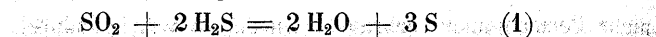
Wenn die Verfasser damit sagen wollen, die Pentathionsäure brauche, um in Trithionsäure überzugehen, mehr Permanganat als die Tetrathionsäure, so frage ich, wie sie das mit der Thatsache zusammenreimen wollen, die sie selbst beobachtet haben, daß Permanganat aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit Schwefel abscheidet? Aber selbst, wenn in der That mehr Permanganat verbraucht würde, so würde dadurch noch lange nicht bewiesen, daß der Schwefel nicht einfach in der Tetrathionsäure gelöst war. Denn ich habe mich, was freilich nicht nöthig war, überzeugt, daß Permanganat in Wasser suspendirten Schwefel vollständig oxydirt, und zwar ohne die Bildung eines braunen Körpers, wenn die Lösung sauer ist; selbst durch die groben Schwefelblumen wird Permanganat allmählig vollständig reducirt, rascher in der Wärme, im geschlossenen Rohr bildet sich dabei sogar Schwefelmangan (letztere Reaction beabsichtige ich noch genauer zu untersuchen).

Endlich führen Stingl und Morawsky noch an, daß die Pentathionsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff allmählig zersetzt werde, aber unmittelbar danach bemerken sie, daß auch die Tetrathionsäure der zersetzenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs nicht widerstehe. Also wiederum gleiches Verhalten der beiden Körper.

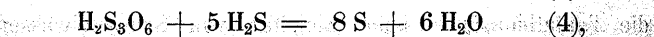
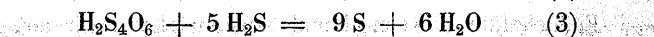
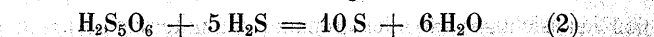
Ich gehe nun zu den Analysen von Stingl und Morawsky über; dieselben werden zur Ueberzeugung meiner Leser beitragen, so diese etwa noch Zweifel hegen sollten. Es werden zwei Analysen der Wackenroder'schen Flüssigkeit von zwei verschiedenen Darstellungen herrührend mitgetheilt. Der Zweck der Analysen war weniger, die Existenz der Pentathionsäure nachzuweisen, es handelte sich vielmehr

hauptsächlich darum zu erfahren, welche Mengen Schwefel durch die gegenseitige Zersetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  und wässriger schwefliger Säure wiedergewonnen werden können und daher rührt die Eigenthümlichkeit ihres Verfahrens. Ein gegebenes Volum (100 cm) einer Lösung von schwefliger Säure, 5,18 g  $\text{SO}_2$  enthaltend, wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt; der ausgeschiedene Schwefel, welcher hartnäckig in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, wurde durch eine genügende Menge Chlormagnesium zur Abscheidung gebracht; er wog 5,80 g.

Nach der Gleichung :



würden die 5,18 g  $\text{SO}_2$  7,77 g Schwefel geben müssen, statt 5,80 g, also eine Differenz von 1,97 g. Andererseits enthielt das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefel noch 0,897 g Schwefel, davon 0,040 g als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; es muß sich also in dieser Flüssigkeit  $0,897 - 0,040 = 0,857$  g Schwefel nach Ansicht der Verfasser als Pentathionsäure befinden. Da nun aber die Polythionsäuren durch  $\text{H}_2\text{S}$  allmählig in Wasser und Schwefel zersetzt werden nach den Gleichungen :



so müßte, damit die Gleichung 1 sich bewahrheitet, die in der Flüssigkeit befindliche Polythionsäure, welche 0,857 g Schwefel enthält, durch Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{S}$  ein Quantum Schwefel ausscheiden, welches zu den bereits gefundenen 5,8 g addirt 7,77 g ausmacht. Unter der willkürlichen Annahme, daß diese Polythionsäure Pentathionsäure sei, verdoppeln nun Stingl und Morawsky nach Gleichung 2 die gefundene Schwefelmenge von 0,857 g; die so erhaltenen 1,714 g zu dem direct gefundenen Gewicht des Schwefels addirt gaben 7,514 g, statt der nach Gleichung 1 berechneten Menge von 7,77 g, also eine Differenz von 3,2 pC., bezüglich

deren die Verfasser auf die Schwierigkeiten in der Handhabung gasförmiger Substanzen hinweisen. Wie dem nun auch sein möge, stellen wir die gleiche Berechnung an mit der Voraussetzung, daß die in der Flüssigkeit gelöste Polythionsäure  $H_2S_4O_6$  und nicht  $H_2S_5O_6$  sei, so ist, wie aus Gleichung 3 ersichtlich, in diesem Falle die gefundene Schwefelmenge nicht zu verdoppeln, sondern sie muß im Verhältniß von 4 : 9 vermehrt werden; für 0,857 ist also 1,93 zu setzen; zu 5,80 gerechnet ergibt das 7,73 statt der verlangten 7,77; mithin reducirt sich die Differenz von 3,2 pC. auf 0,50 pC. Einem solchen Ergebniß gegenüber sollte man es nicht für unbillig erachten, wenn ich verlange, daß man sich einfach an das halte, was diese Zahlen uns lehren und sie weisen denn doch eher darauf hin, daß der Schwefel als Tetrathionsäure vorhanden sei wie als Pentathionsäure.

Für die zweite Analyse diente eine Flüssigkeit von anderer Bereitung; der suspendirte Schwefel wurde mit  $CaCl_2$  statt mit  $MgCl_2$  abgeschieden. 250 cm enthaltend 5,8593 g  $SO_2$  gaben nach der Sättigung mit  $H_2S$  7,683 g Schwefel, statt 8,79 g, wie Gleichung 1 verlangt. Nach dem Filtriren wurde der in Lösung gebliebene Schwefel mit einer titrirten Permanganatlösung bestimmt und sein Gewicht zu 0,570 g gefunden. Das Doppelte, unter der Voraussetzung dieser Schwefel sei als  $H_2S_5O_6$  vorhanden gewesen, also 1,140 zu 7,683 g addirt, ergibt 8,823 statt 8,79 g, also 0,40 pC. Differenz. Beiläufig bemerkt, bei dieser Analyse werden die Schwierigkeiten der Gasbehandlung nicht mehr zur Erklärung der Differenz herangezogen; doch wollen wir uns mit derlei Betrachtungen nicht aufhalten. Ich habe die Versuche von Stingl von Morawsky wiederholt; auch ich habe beobachtet, daß Chlorcalcium in der Wackenroder'schen Flüssigkeit den suspendirten Schwefel zum Gerinnen bringt, so daß derselbe auf dem Filter gesammelt werden kann. Beim

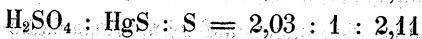
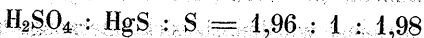
Auswaschen geht der Schwefel anfänglich nicht durch das Filter; sobald jedoch das Chlorcalcium theilweise ausgewaschen ist, hält das Filter den Schwefel nicht mehr zurück, so daß das Waschwasser milchig durchläuft und man das Auswaschen nicht fortsetzen kann. Der noch nicht vollständig ausgewaschene Schwefel wurde getrocknet und verbrannt. 3,6466 g hinterließen 0,0842 g Rückstand. Es wird hiernach zweifelhaft, ob der von Stingl und Morawsky gewogene Schwefel rein gewesen. Nimmt man an, derselbe habe soviel feuerfeste Beimengung enthalten, wie ich darin gefunden habe, so wird sich das in der zweiten Analyse gefundene *zu viel* von 0,4 pC. in ein *zu wenig* von 1,64 pC. verwandeln. Es erhellt daraus, daß auch hier kein einfaches Verhältniß zwischen dem Schwefel dieser Polythionsäure und ihrem Wasserstoff resp. Sauerstoff existirt. Die Verfasser beschließen ihre Analysen mit dem Passus: „Diese quantitativen Bestimmungen beweisen ferner, daß es eine Pentathionsäure giebt und daß sie bei den eben erwähnten Processen entsteht.“ Dem entgegen behaupte ich, daß diese Analysen weder für noch gegen die Existenz der Pentathionsäure irgend etwas beweisen und ich glaube, diese meine Ansicht wird sicher nicht auf Widerspruch stoßen.

Kefler \*) bemüht sich zu zeigen, daß die Schlüsse, welche ich aus meinen Versuchen gezogen, einigermaßen verfrüht seien und hält ihnen namentlich seine Analysen der Wackenroder'schen Flüssigkeit vom Jahre 1848 entgegen. Warum ich diese in meiner ersten Mittheilung mit Stillschweigen übergangen habe, ist schon Eingangs dieser Mittheilung erörtert.

Heute liegt die Frage anders und es handelt sich jetzt darum, ob die Flüssigkeit, sei sie ein Gemisch oder nicht, eine

\*) Diese Annalen **200**, 256.

constante Zusammensetzung hat. Kefslers\*) fand in drei Analysen Wackenroder'scher Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,2334 resp. 1,3196 und 1,5062 das Verhältnifs :



Der Schwefelgehalt steigt also mit dem spec. Gewicht und da letzteres durch Eindampfen zunimmt, so stimmt diefs ganz genau zu den Thatsachen, die ich früher kennen lehrte. Es scheint fast überflüssig zu bemerken, dafs hierdurch die Frage, ob die Flüssigkeit nicht neben Tetrathionsäure und Schwefel noch andere Körper enthält, keineswegs entschieden wird. Ich verweise in dieser Hinsicht, ebenso wie betreffs der weiteren Einwürfe Kefslers' auf das, was ich Herrn Kefslers in diesen Annalen **201**, 377 entgegnet habe.

Damit gelange ich endlich zu der Arbeit von Takamatsu und Watson Smith\*\*). Auf den ersten Blick scheint hier die Existenz der Pentathionsäure bewiesen zu sein; bei näherer Betrachtung wird man jedoch finden, dafs meine Schlüsse sich auch dieser Arbeit gegenüber als stichhaltig beweisen. Diese Arbeit enthält einige thatsächliche Ungenauigkeiten, die zu berichtigen ich mich verpflichtet fühle, nicht sowohl in dem übrigens sehr natürlichen Gefühl, einen unbegründeten Vorwurf nicht auf mir sitzen lassen zu wollen, als vielmehr im Interesse der Wissenschaft und Wahrheit.

Genannte Autoren geben zunächst einen kurzen historischen Ueberblick über unsere Frage. Darin wird die Sache so dargestellt, als gründe sich meine Behauptung, dafs die Pentathionsäure nicht existire, nur auf eine einzige Analyse eines Kalisalzes, von welchem ich nachwies, dafs es ein Tetra-

\*) Pogg. Ann. **74**, 272.

\*\*) Journ. of the chem. Soc. 1880, 592; diese Annalen **207**, 68.

thionat und nicht ein Pentathionat ist. Augenscheinlich ist den Verfassern die ausführliche Veröffentlichung meiner Untersuchung im „Bulletin de l'Académie de Belgique“ nicht bekannt geworden, sonst würden sie sich überzeugt haben, daß meine Behauptung sich nicht auf eine vereinzelt Thatsache, sondern auf die Zusammenfassung einer ganzen Anzahl sowohl eigener, als fremder Versuche gründet. Ich will mit den Verfassern hierüber nicht rechten, doch mußte ich diese irrthümliche Darstellung berühren, damit aus derselben nicht mir ein Vorwurf erwächst.

Takamatsu und Smith haben mich ferner falsch verstanden, wenn sie mich in meiner Antwort auf Kefslers Einwände (a. a. O.) sagen lassen, daß die vermeintliche Pentathionsäure einzig und allein aus einem Gemisch von Tetrathionsäure und hydroschwefliger Säure bestehe; ich habe nur gezeigt, daß die Wackenroder'sche Flüssigkeit nicht  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  mit Ausschluss jeder anderen Schwefelverbindung enthalten kann, „da die Flüssigkeit *im Anfang* ebensowohl hydroschweflige Säure als Polythionsäure enthält.“

Ich will mich jedoch bei diesen Details nicht weiter aufhalten und wende mich zur Besprechung der Versuche von Takamatsu und Smith. Letztere versuchten zuerst den suspendirten Schwefel in der Wackenroder'schen Flüssigkeit durch Schütteln mit Kupfer zu entfernen; da das nicht gelang, fällten sie denselben durch ein wenig kohlen-sauren Baryt. Ich brauche kaum darauf hinzuweisen, daß das Kupfer den erwarteten Dienst nur deshalb nicht leistete, weil sie es nicht lange genug einwirken ließen, und daß durch die Fällung des Schwefels mit kohlen-saurem Baryt andere Bedingungen hergestellt wurden, als die, welche Wackenroder selbst vorschreibt.

Zur Analyse der so erhaltenen Substanz bestimmten Takamatsu und Smith einerseits die Menge Permanganat



welche nöthig war, um allen Schwefel bis zu Schwefelsäure zu oxydiren, und andererseits die Gesammtmenge des in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefels; hiernach läßt sich leicht die Oxydationsstufe des Schwefels berechnen. Sie fanden, dafs 10 ccm der Flüssigkeit durchschnittlich 0,1696 g Sauerstoff zur vollständigen Oxydation bedurften; der Gesammtschwefel in einem gleichen Volumen der Flüssigkeit wurde im Mittel von zwei Bestimmungen zu 0,2222 g gefunden. Berechnet man nun aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs, wie viel Schwefel die Flüssigkeit enthalten müfste wenn der Schwefel als Pentathionsäure vorhanden wäre, so findet man

S 0,19696,

nimmt man aber an der Schwefel sei darin als Tetrathionsäure, so ergiebt sich :

S 0,2251,

was dem durch die directe Bestimmung gefundenen Schwefelgehalt von :

S 0,2222

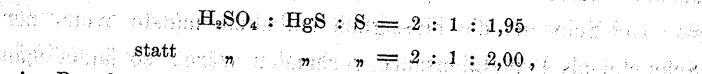
erheblich näher liegt als 0,19696.

Die Verfasser schieben diese Differenz im Anschluß an Stingl und Morawsky auf ein Freiwerden von Schwefel bei der Einwirkung von Permanganat auf die Wackeneroder'sche Flüssigkeit; außerdem sagen sie, dafs der Endpunkt der Reaction beim Titiren mit Permanganat schwer zu fassen sei, und messen sie deshalb ihren Analysen keine grofse Bedeutung bei. Ich erlaube mir dagegen zu bemerken, dafs diese Schwierigkeit die Verfasser nicht abgehalten hat, bei drei verschiedenen Bestimmungen sehr nahe übereinstimmende Resultate zu bekommen.

- |    |                          |             |                        |
|----|--------------------------|-------------|------------------------|
| 1. | 10 ccm der sauren Lösung | gebrauchten | 120,4 ccm Permanganat. |
| 2. | 10 " " "                 | " " "       | 120,0 " "              |
| 3. | 10 " " "                 | " " "       | 120,0 " "              |

Ferner mache ich darauf aufmerksam, dafs, wie ich selbst beobachtet habe, der Schwefel, welcher in einer Permanganat

enthaltenden Lösung frei wird, gleichfalls allmählig oxydirt wird. Es ist deshalb nicht recht einzusehen, weshalb man die Resultate der fraglichen Analysen verwerfen soll. Lassen wir dieselben gelten, so erweisen sie, dafs der Schwefelgehalt der Flüssigkeit zu niedrig ist für Pentathionsäure und zu hoch für Tetrathionsäure, kurz dafs Sauerstoff- und Schwefelgehalt nicht in atomistischem Verhältnifs zu einander stehen. Bei der Analyse der Flüssigkeit nach Kefslers Methode durch Kochen mit Cyanquecksilber fanden die Verfasser:



ein Resultat, welches auf Pentathionsäure genügend stimmt, aber vereinzelt dasteht.

Nunmehr untersuchten Takamatsu und Smith die Einwirkung der Hydrate und Carbonate der Alkalien und alkalischen Erden auf die Wackenroder'sche Flüssigkeit. In Uebereinstimmung mit allen Andern, welche sich mit diesem Gegenstand befasst haben, fanden sie, dafs beim Neutralisiren Schwefel frei wird, dafs man daher auf diese Weise keine pentathionsauren Salze darstellen kann. Auf diese höchst wichtige Thatsache habe ich, ich wiederhole es, in meiner ersten Arbeit das Hauptgewicht gelegt, denn eben sie ist es, welche mich zu der Ueberzeugung brachte, dafs die Pentathionsäure nicht existire. Nach Takamatsu und Smith wäre dieses Verhalten gegen Alkalien die charakteristischste Reaction der Pentathionsäure \*); ich war im Gegentheil zu dem Schlufs gelangt, dafs eine Substanz, welche nicht im Stande ist mit Basen reine Salze zu bilden, auch keine reine Säure sein kann. Der Leser möge urtheilen, auf welcher Seite der Irrthum ist. Uebrigens hatte schon Wackenroder diese Fällung von Schwefel bei der Bildung des vermeintlichen penta-

\*) a. a. O. S. 598; diese Annalen 207, 76.

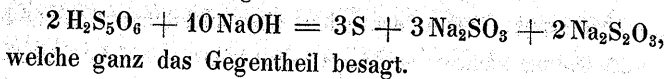
thionsauren Baryts beobachtet, und als er den Schwefelgehalt dieses Salzes für ein Pentathionat zu niedrig fand, bemerkte er zur Erklärung, wenn man den abgeschiedenen Schwefel mit in Rechnung ziehe, so könne man nicht zweifeln, daß die Annahme von 5 Atomen Schwefel im Atom der Säure gerechtfertigt sei\*).

Dieses Raisonement könnte man gelten lassen, wenn das, was Wackenroder für Schwefel gehalten hat, wirklich solcher gewesen und wenn ferner nachgewiesen wäre, daß dieser Schwefel von einem Körper stammt, der höher geschwefelt ist als Tetrathionsäure. Dem ist jedoch durchaus nicht so, wie ich in meiner ersten Arbeit bewiesen habe. 0,6890 g des gelblichweißen Niederschlags, welcher von der Zersetzung der Barytsalzlösung herrührte, hinterließen beim Calciniren einen Rückstand von 0,3306 g  $\text{BaSO}_4$ ; die Ausführung Wackenroder's ist somit nicht annehmbar. Takamatsu und Smith glaubten wohl deshalb meine Angaben über den fraglichen Schwefelniederschlag controliren zu müssen. Sie finden nun, daß derselbe reiner Schwefel ist und ohne Rückstand verbrennt. Statt jedoch ein Barytsalz der freiwilligen Zersetzung zu überlassen, haben sie ein Magnesia-salz\*\*) genommen. Da jedoch schwefelsaure Magnesia in Wasser löslich ist, kann sie nicht wohl mit dem Schwefel niederfallen. Es wird mir wohl gestattet sein, daß ich eine derartige Controle meiner Versuche zurückweise und mich von dem daraus abgeleiteten Widerspruche nicht betroffen fühle. Es trägt übrigens zum Verständniß dessen, was die Verfasser eigentlich im Auge haben, nicht eben bei, wenn dieselben zuerst zu dem Schlufs gelangen, bei dieser Abscheidung des Schwefels aus einem Pentathionat finde eine tiefergehende

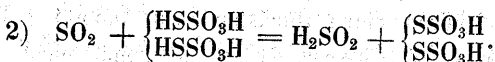
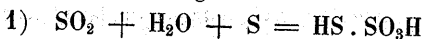
\*) Ann. chim. phys. [3] 20, 1847.

\*\*) a. a. O. S. 598; diese Annalen 207, 76.

Zersetzung des Salzes nicht statt und danach für diese Zersetzung die Gleichung aufstellen :



Die Kritik, welcher die Verfasser die Ansichten von Stingl und Morawsky über eine Bildungsweise der Tetrathionsäure unterziehen, liegt unserem Gegenstande fern, ich wende mich daher zu einem weiteren Irrthum in ihrer Arbeit. Ich habe beobachtet, dafs die Wackenroder'sche Flüssigkeit, wenn bei ihrer Darstellung die schweflige Säure im Ueberschufs gehalten wird, die Eigenschaft hat, Indigo zu entfärben. Auf Grund dessen hatte ich die Bildung der Tetrathionsäure formulirt, wie folgt :



Hiernach mußte bei der Bildung der Tetrathionsäure gleichzeitig hydroschweflige Säure entstehen. Takamatsu und Smith bestreiten die Richtigkeit dieser Angabe und behaupten, Indigo würde nicht entfärbt. Nun habe ich ausdrücklich bemerkt, dafs ich bei dem Versuch, in welchem ich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser aufeinander einwirken liefs, die schweflige Säure in leichtem *Ueberschufs gehalten* habe und dafs man so eine Flüssigkeit erhält, welche deutlich Indigo entfärbt. Takamatsu und Smith aber stellen die Säurelösung dar, indem sie einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von  $\text{SO}_2$  einleiten „untill the smell of sulphur dioxide was no longer perceptible.“ Also auch hier sind sie nicht so wie ich verfahren, ihre Einwürfe fallen somit ins Wasser.

Trotzdem wollte ich mich von der Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen nochmals überzeugen und habe ich daher die Einwirkung eines Ueberschusses von Schwefel-

wasserstoff auf hydroschweflige Säure genauer untersucht. Vor allem habe ich mich überzeugt, daß die Wackenroder'sche Flüssigkeit mit schwefliger Säure im Ueberschufs bereitet wirklich Indigo entfärbt; selbst nach 36stündigem Stehen in schlecht verkorkter Flasche hatte sie diese Eigenschaft nicht verloren.

Sodann wendete ich statt  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{H}_2\text{S}_2$  an, auch dann bildet sich Tetrathionsäure und scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit *entfärbt* Indigo. Drittens habe ich schweflige Säure in eine Lösung von thioschwefligsaurem Natron geleitet, um die oben gegebenen Gleichungen unmittelbarer zu beweisen. Man erhält so eine Flüssigkeit, in der Schwefel suspendirt ist und die Indigo deutlich entfärbt und zwar so stark, daß 15 ccm der Flüssigkeit genügten um 3 Tropfen einer concentrirten Indigolösung zu entfärben. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hatte, war der suspendirte Schwefel zum größten Theil wieder aufgelöst, der Geruch nach schwefliger Säure war verschwunden und Indigo wurde durch die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt. Die Lösung enthielt jetzt neben Thiosulfat Tri- und Tetrathionat.

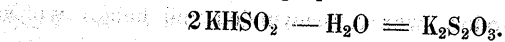
Versetzt man viertens eine mit wenig Indigo gebläute Lösung von thioschwefelsaurem Kali mit etwas verdünnter Schwefelsäure, so wird während der Schwefelausscheidung der Indigo entfärbt; auch hier hat man es im Grunde wieder mit der Reaction von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{H}_2\text{S}$  zu thun; denn wie ich 1876 \*) nachgewiesen habe, tritt bei der Zersetzung der Alkali-thiosulfatlösung stets Schwefelwasserstoff auf, der dann auf die schweflige Säure einwirkt.

Zum fünften habe ich die Wirkung von Schwefelwasserstoff auf hydroschweflige Säure untersucht. Das hydroschwefligsaure Kali stellte ich so rein als möglich nach Schützenberger's Verfahren dar, seine Lösung reagierte

\*) Bull. de l'Acad. de Belgique 43.

schwach sauer und entfärbte Indigo sehr energisch. In die Lösung leitete ich Schwefelwasserstoff. Unter merklicher Erwärmung scheidet sich reichlich Schwefel ab, die hydro-schweflige Säure ist in kurzer Zeit zerstört und Indigo wird nicht mehr entfärbt. Die Lösung enthält jetzt thioschwefelsaures und tetrathionsaures Kali, wie ich qualitativ und quantitativ nachgewiesen habe.

Um zu sehen, ob diese Reaction durch den Säureüberschufs der Flüssigkeit bedingt ist, wiederholte ich den Versuch mit einer frischen Lösung von hydroschwefligsaurem Kali, die zuvor mit kohlen-saurem Kali neutralisirt wurde, dennoch hatte in einigen Augenblicken die Flüssigkeit die Fähigkeit Indigo zu entfärben, verloren; auf Zusatz von Weingeist schied dieselbe eine concentrirte Lösung von thioschwefelsaurem Kali aus. Schwefelwasserstoff scheint hiernach auf die Hydrosulfite in der Weise zu wirken, dafs aus 2 Mol. des Salzes 1 Mol. Wasser abgespalten wird :

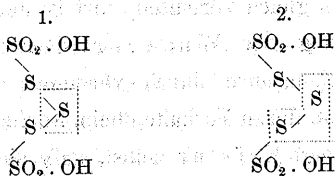


Es ist nach alledem nicht zu verwundern, dafs die Flüssigkeit, welche Takamatsu und Smith mit einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff darstellen, Indigo nicht entfärbt.

Ich will nicht unterlassen hier beizufügen, dafs ich auch das Verhalten der Hydrosulfite gegen Schwefel untersucht habe. — In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher diese Salze Sauerstoff aufnehmen, um in saure Sulfite überzugehen, dachte ich mir, dieselben möchten wohl auch die Eigenschaft haben, Schwefel aufzulösen. Das ist jedoch nicht der Fall; weder in der Kälte, noch in der Wärme, noch unter anderen Bedingungen nehmen sie Schwefel auf. Ich will auf die zahlreichen Versuche, die ich hierüber anstellte, nicht näher eingehen, da alle ein negatives Resultat gaben; nur andeuten möchte ich : dieses Resultat weist darauf hin, dafs die hydro-schweflige Säure zu der schwefligen Säure doch wohl nicht in so naher Beziehung steht, als gewöhnlich angenommen

wird und dafs ihr Moleculargewicht wahrscheinlich nicht  $H_2SO_2^*$ ), sondern ein vielfaches davon ist. Das eine möchte ich noch beifügen, ich habe bei diesen Untersuchungen beobachtet, dafs auch wässrige schweflige Säure allein, wenn sie im Sonnenlicht oder im zerstreuten Tageslicht bereitet war, Indigo merklich entfärbt, viel schwächer übrigens als nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Aehnlich verhält sich auch eine Lösung von pyroschwefligsaurem Natron, doch bewirkt diese letztere keine eigentliche Entfärbung, sondern nur eine Aenderung der Farbe von blau in violettbräunlich.

In meiner ersten Abhandlung habe ich angegeben, dafs man aus der Wackernoder'schen Flüssigkeit ohne weiteres ein reines Tetrathionat darstellen kann, indem man dieselbe mit Aether ausschüttelt und den ätherischen Auszug mit kohlen-saurem Kali neutralisirt. In dieser Weise erhält man sofort ein ohne Hinterlassung von Schwefel in Wasser klar lösliches Salz. Takamatsu und Smith bestätigen nicht nur diese Angabe, sondern finden, dafs man zur Neutralisation der ätherischen Säurelösung sogar ätzendes Alkali anwenden kann, ohne dafs Schwefel ausgeschieden wird. Wenn dieselben jedoch zur Erklärung dieses Verhaltens annehmen, die Pentathionsäure erleide in ätherischer Lösung eine weniger tief eingreifende Zersetzung als in wässriger Lösung und die beiden Zersetzungs Vorgänge durch die Formeln ausdrücken:



Einwirkung von Alkalien 1) auf die ätherische,  
 2) auf die wässrige Pentathionsäurelösung;

\*) Bernthsen (diese Annalen **208**, 142 und **211**, 285) hat mittlerweile sehr wahrscheinlich gemacht, dafs dem hydro-schwefligsaurem Natron die Formel  $Na_2S_2O_4$  zukommt.

so ist diese Annahme durchaus irrig; denn die wässrige Lösung wird durch *verdünnte* Alkalien genau ebenso zersetzt wie die ätherische, der Unterschied liegt nur darin, daß in der ätherischen Lösung der freiwerdende Schwefel gelöst bleibt, während er in der wässrigen Lösung sich abscheidet, wie ja die Verfasser selbst unmittelbar zuvor zur Evidenz nachgewiesen haben.

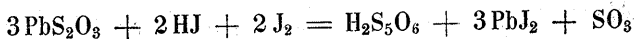
Liefert nun dieses Verhalten gegen Aether nicht den schlagendsten Beweis dafür, daß die sogenannte Pentathionsäure nur eine Lösung von Schwefel in Tetrathionsäure ist? Bei der eben erörterten Reaction wird der Schwefel einfach von einem Lösungsmittel auf das andere übertragen.

Endlich schieben mir die genannten Autoren noch die Behauptung unter, die Tetrathionsäure werde durch die Hydrate der Alkalien zersetzt. Ich hätte nämlich angegeben, daß dieser Säure ganz die gleichen Reactionen zukommen, wie der sogenannten Pentathionsäure. Hier liegt ein Mißverständniß vor. Ich habe nirgends gesagt, daß die Tetrathionsäure durch verdünnte Lösungen von Alkalien zersetzt wird, sondern im Gegentheil allerwärts betont, daß man beim Neutralisiren der Wackenroder'schen Flüssigkeit stets Tetrathionate gemischt mit Schwefel erhält. Bei der Besprechung der Reactionen, welche Kefsl er (a. a. O. S. 262 bis 265) für diese Säuren angiebt, komme ich allerdings zu dem Schluß, daß beide Säuren sich gleich verhalten, dort ist aber nicht die Rede von der Zersetzung der Wackenroder'schen Flüssigkeit oder der Tetrathionsäure durch verdünnte Alkalien in der Kälte, vielmehr von deren Verhalten beim Kochen mit Alkali; und für diesen Fall zeigt Kefsl er selbst, daß die Pentathionsäure sich wie die Tetrathionsäure verhält, „*bei den beiden anderen Säuren wird außerdem noch Schwefelkalium gebildet*“, welches jedenfalls das Freiwerden von Schwefel beweist.

Endlich kündigen Takamatsu und Smith noch eine



neue Bildungsweise der Pentathionsäure an, deren Product mit dem bei der Wackenroder'schen Reaction entstandenen identisch sei, und soll hierdurch die Existenz der Pentathionsäure bewiesen sein. Ich bedaure, auch hier wieder den Ansichten der beiden englischen Chemiker auf das aller Entschiedenste widersprechen zu müssen. Zuerst constatiren dieselben, dafs man bei Behandlung von Bleithiosulfat mit einer zweckmäfsig verdünnten Lösung von Jod in Jodwasserstoff oder in Jodkalium Tetrathionsäure oder deren Bleisalz darstellen kann, ganz wie Kef sler 1848 angegeben hat; sodann lassen sie eine möglichst concentrirte Lösung von Jod in Jodwasserstoff auf thioschwefelsaures Blei einwirken, sie denken sich den Verlauf der Reaction wie folgt :



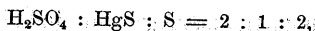
und die Schwefelsäure würde dann weiter auf das Thiosulfat einwirken :



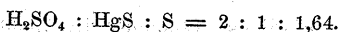
item Schwefel und schweflige Säure werden frei und es entsteht eine Flüssigkeit, welche alle die Eigenschaften der sogenannten Pentathionsäure hat.

Nun mufs bei der Behandlung von thioschwefelsaurem Blei mit einer concentrirten Jodlösung in Jodwasserstoff doch jedenfalls  $\text{PbJ}_2$  entstehen, unterschweflige Säure wird wenigstens vorübergehend in Freiheit gesetzt werden und dann, wie dies Persoz schon vor 40 Jahren gezeigt hat, unter Bildung der Wackenroder'schen Flüssigkeit, schwefliger Säure und Schwefel zerfallen. Persoz glaubte allerdings damals die unterschweflige Säure selbst isolirt zu haben und man erkannte erst später, dafs diese Säure das war, was man Pentathionsäure zu nennen pflegt. Was das freie Jod anlangt, so mufs das natürlich wie bei allen ähnlichen Reactionen wirken, nämlich die entstehende unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, und der Schwefel endlich löst sich

zum Theil in der Tetrathionsäure auf. Die neue Reaction der Verfasser ist sonach nur eine Variation der Persoz'schen und kann mithin in keiner Weise als eine neue Bildungsweise der Pentathionsäure angesehen werden. Für diese Auffassung liefern die von den Verfassern selbst aufgeführten Analysen genügenden Beleg; eine auf obige Weise dargestellte Flüssigkeit ergab das Verhältnifs :



also auf reine Pentathionsäure stimmend, bei einer anderen Darstellung aber wurde gefunden :



Also ganz den Charakter der Wackenroder'schen Flüssigkeit, die bei jeder Analyse eine andere Zusammensetzung ergibt!

Am Schlufs ihrer Abhandlung stellen die Verfasser in einer Tabelle die Reactionen der Polythionsäuren zusammen. Diese Zusammenstellung hat das Verdienst, dafs sie dasjenige, was ich auf vorstehenden Blättern zu beweisen mich bemühte, recht übersichtlich vor Augen führt, dafs nämlich alle Reactionen der Tetrathionsäure auch der vermeintlichen Pentathionsäure angehören, mit Ausnahme des Verhaltens gegen Alkalien oder Körper, die sich mit Schwefel verbinden, welches anzeigt, dafs dieser Schwefel in Tetrathionsäure gelöst ist.

*Schlufs.* — Fasse ich die vorstehenden Versuche, meine eigenen wie die meiner geehrten Gegner zusammen, so ergibt sich, dafs weder eine der Thatfachen, welche ich in meiner ersten Arbeit mitgetheilt habe, noch die Schlüsse, welche ich daraus gezogen, widerlegt sind. Nie hat man ein reines pentathionsaures Salz darzustellen vermocht; die Wackenroder'sche Flüssigkeit ist ein Körper, der keine Salze bildet, sie ist also keine Säure im chemischen Sinn. Man kennt zwar Salze mancherlei Art, deren Säure in freiem

Zustand nicht existirt, aber soweit ich weiß, giebt es keine Säure, von welcher man nicht ein Salz von constanter Zusammensetzung kennt.

Damit der Leser leichter beurtheilen könne, was von der Zusammensetzung der vermeintlichen Pentathionsäure und ihrer Salze zu halten sei, habe ich in nachstehender Tabelle alle Analysen dieser Körper, die zu meiner Kenntnifs gelangten, zusammengestellt. Zur Erleichterung der Uebersicht habe ich das Verhältnifs von H : S für die freie Säure aus allen Analysen, auch aus denen der Salze berechnet.

Berechnet für  $H_2S_5O_6$

H : S = 2 : 5

	Gefunden	
1) Wackenroder	2 : 4,145	Diese Annalen <b>60</b> , 189; 1846.
2) "	2 : 5,230	"
3) "	2 : 4,230	"
4) Ludwig	2 : 4,316	Arch. d. Pharm. <b>51</b> , 259; 1847.
5) "	2 : 5,225	"
6) "	2 : 4,550	"
7) "	2 : 4,010	"
8) "	2 : 5,000	"
9) "	2 : 4,545	"
10) "	2 : 4,200	"
11) Lenoir	2 : 4,889	Diese Annalen <b>62</b> , 253; 1847.
12) Fordos u. Gelis	2 : 4,905	" <b>64</b> , 247; 1847.
13) "	2 : 4,510	"
14) "	2 : 4,845	"
15) "	2 : 4,905	"
16) "	2 : 4,930	"
17) "	2 : 3,695	"
18) "	2 : 4,135	"
19) "	2 : 3,505	"
20) "	2 : 4,175	"
21) Kefslor	2 : 3,400	Pogg. Ann. <b>74</b> , 249; 1848.
22) "	2 : 4,540	"
23) "	2 : 4,980	"
24) "	2 : 5,110	"
25) "	2 : 5,140	"

	Gefunden	
26) Stingl u. Morawsky	2 : 4,185	J. f. pr. Chem. N. F. <b>20</b> , 76; 1879.
27) "	2 : 5,164	— oder wenn gut ausgewaschen,
28) wie oben gesagt =	2 : 4,600	
29) Takamatsu u. Smith	2 : 3,898	J. of the Chem. Soc. 1880, 592;
30) "	2 : 4,950	diese Annalen <b>207</b> , 76.
31) "	2 : 4,000	"
32) "	2 : 5,000	"
33) "	2 : 4,640	"
34) Spring	2 : 4,031	Bull. de l'acad. de Belg. 1878.
35) "	2 : 4,033	"
36) "	2 : 3,994	"
37) "	2 : 4,144	"
38) "	2 : 3,981	"
39) "	2 : 4,520	— Im Lauf dieser Arbeit ge-
40) "	2 : 4,680	machte Analysen.
41) "	2 : 4,350	
42) "	2 : 4,850	
43) "	2 : 4,480	
44) "	2 : 4,750	
45) "	2 : 4,680	
46) "	2 : 4,320	
47) "	2 : 4,910	
48) "	2 : 4,410	
49) "	2 : 4,600	
50) "	2 : 4,580	
Durchschnitt	2 : 4,506.	

Was soll man aus diesen auseinandergehenden Resultaten entnehmen? Unter fünfzig Analysen ergaben nur zwei genau das Verhältniß von 2 : 5, fünfmal wurde mehr Schwefel gefunden und dreiundvierzigmal weniger. Gehe ich da zu weit, wenn ich behaupte, daß die Existenz der Pentathionsäure nicht erwiesen ist. Auch das Mittel aus allen diesen Analysen, d. i. 2 : 4,506, gestattet keinen bestimmten Schluß; will man dasselbe als genügenden Beleg für die Existenz von  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  gelten lassen, so kann man mit ganz dem gleichen Recht annehmen, daß

nur  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  vorhanden. Kurz ich wiederhole es, für jeden nicht Voreingenommenen können diese Daten nur das eine beweisen, daß die schwefelhaltige Flüssigkeit, welche seither für Pentathionsäure galt, nichts anderes ist als eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure in wechselndem Verhältniß. Sollten neue Thatsachen diesen Schlufs aus den bis dahin bekannten als irrig erweisen, so werde ich mich willig überwinden geben, aber diese Thatsachen, man gestatte mir die Bemerkung, müssen etwas sicherer begründet sein als diejenigen, welche man bislang gegen meine Ansicht ins Feld geführt hat.

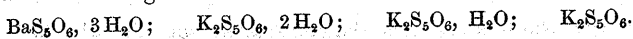
### Anhang.

Vorstehende Zeilen waren bereits einige Monate geschrieben, als V. Lewes in Journal of the chemical Society, März 1881, Seite 68, ein Verfahren beschrieb, mittelst dessen es ihm gelungen sei, pentathionsaures Kalium und Baryum in reinem Zustand darzustellen.

Auch diese Arbeit ist weit davon entfernt, positive Beweise für die Existenz der Pentathionsäure beizubringen.

Zur Darstellung der Salze neutralisirt Lewes die Wackenroder'sche Flüssigkeit zur Hälfte mit Baryt oder Kali und läßt dieselbe dann im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eindunsten. Also ganz das Verfahren von Ludwig, nur daß letzterer mit weniger verdünnten Lösungen arbeitet!

Lewes giebt an, daß hierbei zuerst Tetrathionate auskrystallisiren, alsdann Pentathionate mit mehr oder weniger Krystallwasser. Nach seinen Analysen hatten diese folgende Zusammensetzung :



Aber alle diese Salze wurden so analysirt, wie sie aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit nach obiger Behandlung anschießen. Versucht man dieselben umzukrystallisiren, so erhält man nur noch Tetrathionate (a. a. O. S. 76). Diefs

genügt eigentlich schon für die Beurtheilung; denn wie kann man annehmen, daß diese Salze bei der ersten und einzigen Krystallisation rein erhalten werden, und welcher auch nur einigermaßen strenge Chemiker wird die Analyse eines Körpers für beweisend erachten, der keinerlei Garantie der Reinheit bietet.

Trotzdem habe ich die Versuche des Herrn Lewes wiederholt; indem ich Punkt für Punkt nach seinen Angaben verfuhr, erhielt ich folgende Resultate:

Der erste Anschufs von Kalisalz war unreines Trithionat. Die Analyse ergab:

S	40,21	statt	35,55,
K	31,57	„	28,88.

Nachdem noch längere Zeit weiteres Trithionat auskrystallisirt war, schofs endlich in ziemlich gut ausgebildeten Krystallen ein Salz an, welches

S	44,42
K	25,88

enthielt, d. i. *mehr* Schwefel als ein Tetrathionat und weniger als ein Pentathionat, für welches sich 47,90 pC. Schwefel berechnet. Demnach ganz dasselbe Resultat, zu welchem auf dem gleichen Wege auch Ludwig gekommen, und wie dort, so zeigt auch dieses Salz saure Reaction. Das Salz enthält also entweder freie Säure oder es ist ein saures Salz, mit einem Wort, es ist nicht rein.

Nach Abscheidung dieses Salzes fing die Mutterlauge an trübe zu werden, unter beständiger Entwicklung von schwefeliger Säure nahm die Trübung mehr und mehr zu; die Krystalle, die sich noch bildeten, waren mit Schwefel gemengt und ihre Lösung war *trübe und sauer*. Es wäre sinnlos gewesen dieselben zu analysiren.

Die Darstellung des Baryumsalzes bot die gleichen Erscheinungen; das an Schwefel reichste der erhaltenen Salze, von homogenem Aussehen, ergab:

S	35,83
Ba	35,43

woraus :

$$\text{Ba} : \text{S} = 1 : 4,30,$$

seine Lösung reagirte gleichfalls sauer.

Kürzlich hat Lewes\*) seine vermeintlichen Pentathionate der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, eine Reaction, die ich schon vor acht Jahren\*\*) auf Polythionsäuren angewendet habe. Das Resultat war, dafs sich auch hier die sogenannten Pentathionate wie Tetrathionate verhalten, nur wird Schwefel frei. Diefs stimmt also mit dem vorgesagten überein.

Zur weiteren Bestätigung meiner Einwände gegen Lewes verweise ich schliesslich noch auf eine neuerdings erschienene vortreffliche Arbeit von Th. Curtius\*\*\*). Dieser versuchte gleichfalls aus der Wackenroder'schen Flüssigkeit Kali- und Barytsalze darzustellen und zwar in derselben Weise wie Ludwig und Lewes. Auch er bestätigt, dafs hierbei stets Schwefel sich ausscheidet und Tetrathionate erhalten werden.

Diesen Thatsachen gegenüber kann die vorliegende Frage keineswegs als zu Gunsten der Pentathionsäure entschieden angesehen werden, vielmehr mufs man mit mir annehmen, dafs die Wackenroder'sche Flüssigkeit nicht anderes ist als eine Lösung von Schwefel in mehr oder weniger verdünnter Tetrathionsäure.

\*) Journ. of. chemic. Society, 1882, 300.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 1160.

\*\*\*) Journal für praktische Chemie **24**, 255.