

305. W. Spring: Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 8. August.)

Eine der Hauptaufgaben chemischer Forschung ist dermalen die Ermittlung der Struktur der Molecüle, d. h. der Art der Verkettung der sie zusammensetzenden Atome. Derartige Studien haben für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen bereits zu befriedigenden Resultaten geführt; in der unorganischen Chemie dagegen herrscht in Betreff der Constitution zahlreicher Körpergruppen noch völliges Dunkel. Selbst für die Sauerstoffsäuren des Schwefels, oder wenigstens für die complicirteren derselben, ist die Struktur noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Die von Gerhardt eingeführte Typentheorie leitete die Schwefelsäure, mit Annahme des Radikals SO_2 , von dem verdoppelten Wassertypus ab, und schon Gerhardt nahm dasselbe Radikal in zahlreichen organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure an, während er die schweflige Säure mit SO als Radikal schrieb. In ihrer weiteren Entwicklung (Odling, Kekulé) betrachtete die Typentheorie auch die schweflige Säure und die unterschweiflige Säure als Verbindungen des Radikals SO_2 , indem sie dieselbe von gemischten Typen ableitete. Kekulé und Linnemann zeigten dann, dass auch die

¹⁾ Journ. f. pr. Ch. (N. F.) VI, 97.

complicirteren Säuren des Schwefels mit Annahme des Radikals SO_2 sich dem Typensystem einordnen, indem sie sich von combinirten Typen (H_2O , H_2S , H_2) herleiten; sie zeigten weiter, dass die Tetrathionsäure in die Kategorie der Bisulfide gehört. Bis dahin war das Radikal SO_2 stets als Ganzes betrachtet worden, aber die zuletzt genannten Chemiker hoben schon hervor, dass man auch auf die Sauerstoffsäuren des Schwefels die Theorie der Werthigkeit der Atome anwenden müsse.

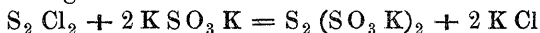
Aus der Reducirbarkeit organischer Sulfonsäuren zu Sulphydraten zog man dann den Schluss, der Schwefelsäurerest SO_3H sei in diesen Körpern durch den Schwefel mit Kohlenstoff gebunden, und dies führte für die Schwefelsäure direkt zu der Strukturformel: $\text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$. Die von Strecker entdeckte Bildungsweise von Sulfonsäuren aus Sulfiten wies sodann der schwefeligen Säure, resp. ihren Salzen, die Formel:



zu. Somit war für das Radikal SO_2 die unsymmetrische Struktur $-\text{S} - \text{O} - \text{O}-$ ermittelt, oder wurde wenigstens allgemein angenommen. Trägt man diesen Gedanken in die früher schon aufgestellten typischen Formeln ein, so gewinnen viele derselben genau oder wenigstens sehr annähernd denselben Sinn, welchen die von Mendelejeff zusammengestellten Formeln in präciserer Weise ausdrücken. Nach diesem Chemiker können alle Sauerstoffsäuren des Schwefels als Sulfonsäuren des Wasserstoffs, des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und der mehrfach Schwefelwasserstoffe aufgefasst werden¹⁾.

In der Hoffnung, unsre Kenntniss über die Constitution der Polythionsäuren um Einiges zu fördern, habe ich zunächst die Einwirkung des Chlorschwefels auf Sulfit näher untersucht, eine Reaktion, von welcher schon Mendelejeff vermuthete, dass sie zu werthvollen Resultaten führen müsse.

Trägt man den bei 138° siedenden Chlorschwefel: S_2Cl_2 tropfenweise in eine Lösung von reinem neutralem schwefligsaurem Kali ein, so zeigt sich eine schwache Temperaturerhöhung, die Flüssigkeit bleibt völlig klar und setzt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation von trithionsaurem Kali ab. Wenn der Chlorschwefel in der einfachst möglichen Weise eingewirkt hätte, so hätte nach folgender Gleichung:



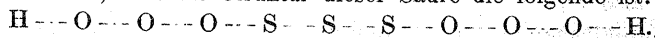
tetrathionsaures Kali gebildet werden sollen. Ein Atom Schwefel schien also verloren gegangen. Sorgfältige Versuche zeigten, dass in der Mutterlauge des trithionsauren Salzes unterschwefligsaures Kali

¹⁾ Auf die von Blomstrand gegebenen Formeln werde ich in einer späteren Mittheilung näher eingehen.

enthalten ist, welches durch Zusatz von Alkohol in Form syrupartiger Tröpfchen gefällt werden konnte. Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass die Menge dieses Hyposulfits, welches seine Entstehung offenbar der Einwirkung des frei werdenden Schwefels auf schwefelsaures Salz verdankt, unverhältnissmässig klein ist, so dass unzweifelhaft auch dieser Schwefel noch zur Bildung von trithionsaurem Kali beiträgt. Da man etwa vermuthen könnte, die wohlbekanntete Unbeständigkeit der Alkalitetrathionate sei die Ursache, dass nicht tetrathionsaures Salz, sondern statt seiner und unter Freiwerden von Schwefel trithionsaures gebildet worden sei, so habe ich einen entsprechenden Versuch mit schwefligsaurem Baryt angestellt. Giesst man zu schwefligsaurem Baryt, der in möglichst wenig Wasser suspendirt ist, tropfenweise Chlorschwefel ($S_2 Cl_2$), so findet eine von Temperaturerhöhung begleitete langsame Einwirkung statt, es entweicht schweflige Säure, und in der filtrirten Flüssigkeit kann neben Chlorbaryum nur trithionsaurer Baryt nachgewiesen werden, aber die Menge dieses Salzes ist allerdings nur gering. Dadurch ist gleichzeitig der Beweis geliefert, dass die Anwendung eines mehrwerthigen Metalls statt eines einwerthigen keinen Unterschied im Verlauf der Reaktion bedingt.

Dass der bei der Bildung des trithionsauren Kalis durch Einwirkung von $S_2 Cl_2$ auf Kaliumsulfid anfangs in Freiheit gesetzte Schwefel weitere Mengen von Kaliumtrithionat erzeugt, indem er auf noch vorhandenes Sulfid einwirkt, ergiebt sich aus folgender Beobachtung. Setzt man die zu einer vollständigen Umwandlung des Sulfids in Trithionat nöthige Menge von $S_2 Cl_2$ auf einmal zu der concentrirten Lösung des Sulfids, so scheidet sich eine reichliche Menge von flockigem amorphem Schwefel ab, der seiner physikalischen Beschaffenheit nach nicht von einer weiteren Zersetzung des vorher gebildeten trithionsauren Salzes herrühren kann.

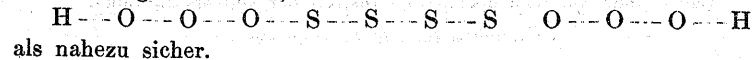
Nach diesen Erfahrungen war zu erwarten, dass der Chlorschwefel $S Cl_2$ bei seiner Einwirkung auf Sulfite durch einfache und glatt verlaufende Reaktion trithionsaure Salze erzeugen werde. Der Versuch hat dies in der That gezeigt. Die Reaktion verläuft im Uebrigen ganz wie bei dem Chlorschwefel $S_2 Cl_2$; das Gemisch erhitzt sich, und es scheidet sich ein Krystallbrei von trithionsaurem Kali aus. Wird zu viel $S Cl_2$ zugesetzt, so ist die Erhitzung stärker, es entweicht schweflige Säure, und es scheidet sich weisser Schwefel ab. Diese Bildungsweise der Trithionsäure macht es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass die Struktur dieser Säure die folgende ist:



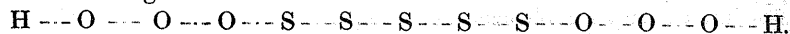
Für die unterschweflige Säure kann mit ziemlicher Sicherheit die Formel:



angenommen werden. Da aus ihr durch Einwirkung von Jod Tetrathionsäure gebildet wird, so erscheint für diese die Formel:



Ueber die Constitution der Pentathionsäure scheint folgender Versuch einiges Licht zu verbreiten. Fügt man zu unterschwefligsaurem Baryt, der mit wenig Wasser zu einem Teig angerührt ist, in kleinen Mengen Chlorschwefel: $S_2 Cl_2$, so scheidet sich zunächst Schwefel aus; bringt man die Masse sofort auf ein Filter, und lässt man die durchlaufende Flüssigkeit direkt in verdünnte Schwefelsäure eintropfen, so wird kein Schwefel, sondern nur schwefelsaurer Baryt gefällt. Eliminirt man jetzt die freie Schwefelsäure durch die grade hinreichende Menge Barythydrat, so resultirt nach Entfernung des schwefelsauren Baryts eine klare Lösung, welche alle Reaktionen der Pentathionsäure zeigt. Diese Bildungsweise führt für die Pentathionsäure zu folgender Formel:



Ich will bei dieser Gelegenheit noch eine Beobachtung mittheilen, die ich in Betreff des Verhaltens der Trithionate zu Kupfersalzen gemacht habe. Unter den für die Trithionsäure charakteristischen und dieselbe von der Dithionsäure und der Tetrathionsäure unterscheidenden Reaktionen wird aufgeführt, dass trithionsaure Salze beim Kochen mit Kupfersulfat Schwefelkupfer ausscheiden. Diese Reaktion tritt nur ein, wenn kein oder wenigstens nur geringe Mengen von schwefligsaurem Salz zugegen sind. Enthält die Lösung viel Sulfid, so wird Kupferoxydulsalz erzeugt und kein Schwefelkupfer gefällt. Bei Anstellung dieser Reaktion ist es also nöthig, die schweflige Säure vorher aus der Flüssigkeit zu entfernen. Um zu ermitteln, ob während der durch das Sulfid hervorgerufenen Reduktion des Kupfersalzes das anwesende Trithionat eine Veränderung erleide, habe ich concentrirte Lösungen von Kaliumtrithionat und Kaliumsulfid vermischt, Kupfersulfat zugefügt und dann erhitzt. Die Flüssigkeit wurde durch Reduktion des Kupfersalzes farblos und schied beim Erkalten ein in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; es färbt sich an der Luft blau. Erhitzt man es in einer Röhre, so entweicht Wasser und schweflige Säure; es destillirt Schwefel, und der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Schwefelkupfer. Die wässrige Lösung scheidet, wenn sie nach Zusatz von Salzsäure erhitzt wird, Schwefelsäure aus; Quecksilberchlorid erzeugt einen braunen, namentlich beim Erhitzen schwarz werdenden Niederschlag; Mercuronitrat giebt einen schwarzen, Silbernitrat einen rasch schwarz werdenden Niederschlag. Nach einer quantitativen Analyse hat das Salz folgende Zusammensetzung: $(Cu_2) S_3 O_6, K_2 S_3 O_6 + H_2 O$.