

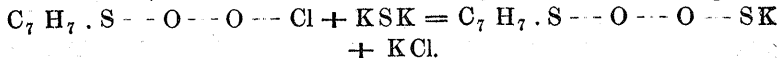
337. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgeth. von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

Organische Unterschweifligsäuren¹⁾.

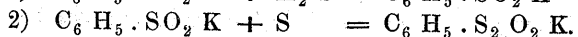
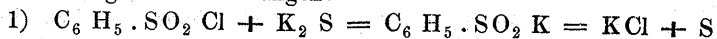
Blomstrand, der dem Schwefel eine wechselnde Valenz zuschreibt, hält den Schwefel bekanntlich für sechswerthig in der Schwefelsäure und den organischen Sulfonsäuren, während er in der unterschweifligen Säure ein Schwefelatom sechswerthig, das andere andere zweiwerthig annimmt. Diese Auffassung führte zur Entdeckung der Toluolunterschweifligsäure, in welcher ebenfalls ein zweiwerthiges Schwefelatom (also auch der Rest SH) in direkter Verbindung mit einem sechswerthigen Schwefelatom angenommen wird. Wenn man den Schwefel für constant zweiwerthig hält, so führt die von Blomstrand entdeckte Bildungsweise der Toluolunterschweifligsäure zu einer Formel, die den Schwefelwasserstoffrest nicht in directer Bindung mit Schwefel, sondern vielmehr in Bindung mit Sauerstoff bringt:



Diese Betrachtung veranlasste die Wiederaufnahme der Blom-

¹⁾ Belgische Academie, August 1873.

strand'schen Versuche. Statt der Toluolsulfosäure wurde Benzolsulfosäure in Anwendung gebracht. Bei der Einwirkung des organischen Sulfochlorids auf Schwefelkalium, die nach Blomstrand's Versicherungen völlig glatt verläuft, wurde Abscheidung von Schwefel beobachtet, aber dieser Schwefel löste sich rasch wieder auf und die Lösung enthielt dann Benzolunterschweifigsäure-Salz. Es war somit wahrscheinlich, dass die Reaction in zwei Stadien verläuft, etwa im Sinn der folgenden Gleichungen:



Schon dadurch war ein gewichtiges Argument gegen die Auffassung von Blomstrand gewonnen, denn es ist nicht einzusehen, warum sich der Schwefel zuerst ausscheiden sollte, um dann wieder genau an den Ort zu gehen, an den er gleich von Anfang hätte treten müssen. Weitere Versuche zeigten, dass die von dem abgetrennten Schwefel rasch abfiltrirte Flüssigkeit in der That benzolschweifigsäures Salz enthält. Sie lehrten ferner, dass das nach Otto und Ostrop's Methode, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzolsulfochlorid dargestellte benzolschweifigsäure Salz bei Digestion mit Schwefel, diesen aufnimmt und zu benzolunterschweifigsäurem Salz wird. Jetzt wird, wenigstens für diese Säuren, auch ein Valenzwechsel des Schwefels unwahrscheinlich, denn man wird kaum annehmen können, dass bei der Blomstrand'schen Reaction, in einer und derselben Operation, der sechswerthige Schwefel erst in vierwerthigen übergehe, um sich sofort wieder in sechswerthigen zu verwandeln.

Unterschweifige Säure¹⁾.

Zu den vielen über die Constitution der unterschweifigen Säure geäußerten Ansichten sind in neuerer Zeit noch die von Michaelis hinzugetreten. Es wird jetzt behauptet, die unterschweifige Säure stehe weder zur Schwefelsäure noch zur schweifigen Säure in näherer Beziehung. Die folgenden Versuche werden zeigen, dass, den älteren Anschauungen gemäss, die unterschweifige Säure als eine Verbindung des Radikals Sulfuryl angesehen, dass sie aus Schwefelsäure durch Vertretung von einem Atom Sauerstoff durch Schwefel, und dass sie aus Schwefelsäureanhydrid durch Vereinigung mit Schwefelwasserstoff gebildet werden kann.

Behandelt man schwefelsaures Ammoniak, welches in diesem Fall einfach als neutral gemachte, und deshalb beständigere Produkte liefernde Schwefelsäure betrachtet werden kann, mit Phosphorsulfid, so findet beim Erhitzen Einwirkung statt und es sublimirt, neben etwas

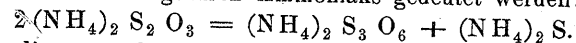
¹⁾ Belgische Academie, Januar 1874.

mehrfach Schwefelammonium, viel unterschweifigsäures Ammoniak, während sich im Rückstand, neben Phosphorverbindungen, bisweilen etwas trithionsaures Ammoniak findet. Da der Schwefelphosphor gewöhnlich Sauerstoff des Wasserrestes durch Schwefel ersetzt, so darf man wohl annehmen, das als Hauptprodukt auftretende unterschweifigsäure Ammoniak sei aus der Schwefelsäure durch eine normale Reaction entstanden. Das Ammoniumpolysulfid wird vielleicht durch vollständige Schwefelung gebildet; das Auftreten des trithionsauren Salzes soll nachher noch besprochen werden. Bemerkenswert zu werden verdient noch, dass das unterschweifigsäure Ammoniak durch Trocknen entwässert und durch Erhitzen, wenn auch unter Dissociation, sublimirt werden kann.

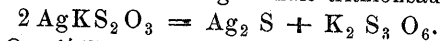
Ein Versuch durch direktes Zusammentretenlassen von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, unterschweifigsäures Ammoniak zu erzeugen, lieferte nicht dieses Salz, sondern einen kristallisirbaren, bis jetzt nicht näher untersuchten Körper. Die Synthese des unterschweifigsäuren Ammoniaks gelingt dagegen leicht, wenn man zunächst Schwefelsäureanhydrid mit Ammoniak vereinigt und das gebildete sog. sulfaminsäure Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zusammen bringt. Diese Bildung ist genau so, als ob Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelwasserstoff direct unterschweifige Säure erzeuge.

Trithionsäure¹⁾.

Des oben erwähnte Auftreten von trithionsaurem Ammoniak bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf schwefelsaures Ammoniak kann durch ein, vielleicht durch den Schwefelphosphor vermitteltes Zerfallen des unterschweifigsäuren Ammoniaks gedeutet werden:



Dass die unterschweifigsäuren Salze in der That in dieser Weise zerfallen können, lehren folgende Versuche. Kocht man Doppelsalze der unterschweifigen Säure, z. B. das Blei-Kalium-, das Silber-Kalium- oder das Quecksilber-Natriumhyposulfit, mit Wasser, so scheidet sich Schwefelmetall aus und die Lösung enthält trithionsaures Salz; z. B.:



Aus dem Quecksilber-Natriumhyposulfit wurde in dieser Weise das bisher unbekannte trithionsaure Natron erhalten. Bei allen diesen Zersetzungen tritt sehr bald eine Grenze ein und nur, wenn man das gebildete Metallsulfid durch Filtration entfernt, schreitet bei erneutem Kochen die Zersetzung weiter fort.

Diese Bildung der trithionsauren Salze ist leicht erklärlich; sie entspricht vollständig der von Kekulé und Linnemann beobachteten

¹⁾ Belgische Academie, Januar 1874.

Bildung von Thiacetsäureanhydrid beim Erhitzen thiacetsaurer Salze; und sie zeigt, dass die Trithionsäure ein Anhydrid der unterschwefligen Säure ist. Die unterschweflige Säure, im Ganzen zweibasisch, ist gleichzeitig einbasische Oxysäure und einbasische Sulfosäure. Die Trithionsäure ist ein ihr entsprechendes Sulfanhydrid.



Damit stimmt auch die von Chancel und Diacon gemachte Erfahrung, dass trithionsaures Kali beim Kochen mit Schwefelkalium unterschwefligsaures Kali bildet; sowie die bekannte Zersetzung der trithionsauren Salze beim Kochen mit Wasser. Dadurch erklärt es sich, dass trithionsaures Blei beim Kochen mit Schwefelblei, wie besondere Versuche gezeigt haben, unterschwefligsaures Blei bildet und dadurch findet auch das oben erwähnte Eintreten einer Grenze in der Zersetzung unterschwefligsaurer Doppelsalze seine Erklärung.

Der Betrachtung nach entsprechen der unterschwefligen Säure 4 Anhydride: zwei innere und zwei äussere; zwei, die durch Austritt von Schwefelwasserstoff, zwei andere, die durch Elimination von Wasser gebildet werden könnten:

- 1) $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 - \text{H}_2 \text{S} = \text{SO}_3$
- 2) $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 - \text{H}_2 \text{O} = \text{S}_2 \text{O}_2$
- 3) $2 \text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 - \text{H}_2 \text{S} = \text{H}_2 \text{S}_3 \text{O}_6$
- 4) $2 \text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 - \text{H}_2 \text{S} = \text{H}_2 \text{S}_4 \text{O}_5$

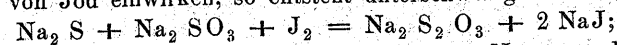
Die oben mitgetheilte Synthese der unterschwefligen Säure verläuft im Sinn von No. 1; die eben in Betreff der Trithionsäure mitgetheilten Thatsachen entsprechen dem Schema No. 3. Das Anhydrid No. 2 ist vielleicht in der blauen Flüssigkeit enthalten, die bei Einwirkung von Schwefel auf Schwefelsäureanhydrid entsteht, das Anhydrid No. 4 dürfte kaum Beständigkeit zeigen.

Synthesen und Spaltungen der Polythionsäuren¹⁾

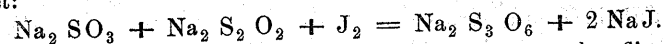
Man weiss schon lange, dass durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze tetrathionsaure Salze entstehen. Dabei treten, wie man wohl mit Recht annimmt, die Reste von zwei Molekülen des unterschwefligsauren Salzes unter Bindung von Schwefel zusammen. In ganz entsprechender Weise wird Schwefelkalium durch Jod in zweifach Schwefelkalium übergeführt. Nach diesen Erfahrungen durfte man erwarten, dass ein Gemenge von zwei verschiedenen schwefelhaltigen Salzen bei Behandlung mit Jod, ebenfalls zur synthetischen Bildung polythionsaurer Salze Veranlassung geben würde. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben Folgendes.

Lässt man auf eine Lösung, die äquivalente Mengen von

Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron enthält, die berechnete Menge von Jod einwirken, so entsteht unterschwefligsaures Natron:

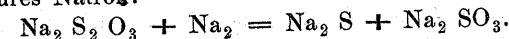


behandelt man ein Gemenge von schwefligsaurem Natron und unterschwefligsaurem Natron mit Jod, so wird trithionsaures Natron gebildet:

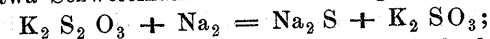


Durch Einwirkung von Jod auf Lösungen von schwefligsauren Salzen konnten keine dithionsauren Salze erhalten werden, es wurden vielmehr durch Oxydation Sulfate gebildet.

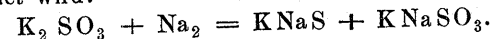
Eine diesen Synthesen genau entsprechende, aber umgekehrte Reaction lässt sich durch Natrium hervorbringen, welches man am besten in Form von Natriumamalgam anwendet. Das Natrium schiebt sich zwischen zwei Schwefelatome ein und spaltet so complicirtere Salze in einfachere. Zweifach Schwefelnatrium liefert leicht Schwefelnatrium. Unterschwefligsaures Natron spaltet sich in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron:



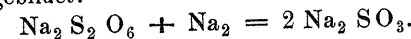
Dass die Reaction in der That so verläuft und nicht etwa auf einfacher Schwefelentziehung beruht, wird durch die nachher zu beschreibenden Spaltungen bewiesen und auch dadurch schon wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Natrium auf unterschwefligsaures Kali nicht etwa Schwefelnatrium und schwefligsaures Kali entstehen:



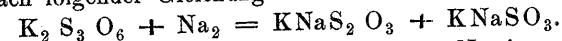
sondern dass vielmehr ein krystallisirendes Doppelsalz der schwefligen Säure gebildet wird:



Dithionsaures Natron wird von Natriumamalgam nur langsam angegriffen, aber allmähig tritt Spaltung ein und es wird schwefligsaures Natron gebildet:



Trithionsaure Salze spalten sich unter lebhafter Einwirkung und bei glatt verlaufender Reaction in unterschwefligsaure und schwefligsaure Salze. Der Versuch wurde mit trithionsaurem Kali angestellt und verlief nach folgender Gleichung:

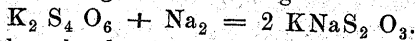


Wendet man mehr als die berechnete Menge Natrium an, so zerfällt selbstverständlich das unterschwefligsaure Salz weiter, indem es Sulfid und schwefligsaures Salz erzeugt.

Tetrathionsaure Salze werden etwas weniger energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft eben so glatt, wie bei den trithionsauren Salzen. Wenn genau die berechnete Menge Natriumamalgam angewandt wird, so entsteht glatt auf unterschwefligsaures Salz; bei Anwendung von mehr Natriumamalgam wird dieses weiter zerlegt.

¹⁾ Belgische Academie, Juli 1874.

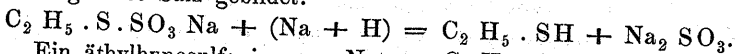
Auch hier wurde der Versuch mit dem Kalisalz angestellt und die Reaction verlief nach folgender Gleichung:



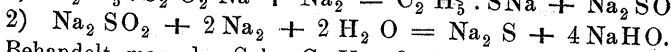
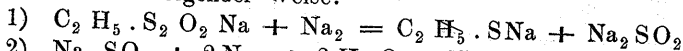
Die im Vorhergehenden beschriebenen Synthesen und Spaltungen liefern freilich in Betreff der Constitution der Polythionsäuren keinerlei directe Beweise, aber sie stehen mit den von Odling, Kekulé und Mendelejeff ausgesprochenen Ansichten in so vollständiger Uebereinstimmung, dass sie wohl als weitere Stützen derselben angesehen werden können.

Organische Polythionsäuren.

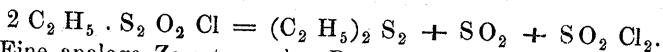
Bunte hat vor Kurzem durch Einwirkung von Aethylbromid auf unterschwefligsaures Natron ein Produkt erhalten, welches als Natronsalz des sauren Aethyläthers der unterschwefligen Säure betrachtet werden kann. Dasselbe Salz wird auch gebildet, wenn man, entsprechend den im Vorhergehenden mitgetheilten Synthesen, ein Gemenge von Mercaptan und schwefligsaurem Natron mit Jod behandelt; es werden indessen dabei auch Nebenprodukte erzeugt, weil das Jod auch auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirkt. Behandelt man dieses äthylhyposulfonsaure Salz mit Natrium, so findet, wie bei den vorhin beschriebenen Spaltungen, eine sehr glatte Zersetzung statt, es scheidet sich sofort Mercaptan aus und es wird schwefligsaures Salz gebildet:



Ein äthylhyposulfonigsaures Natron: $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{S}_2 \text{O}_2 \text{Na}$, also eine dem Blomstrand'schen Salz entsprechende Verbindung, wird leicht durch Einwirkung von Aethylsulfonchlorid auf Schwefelnatrium erhalten. Lässt man auf dieses Salz Natriumamalgam einwirken, so findet ebenfalls leicht Spaltung statt. Ob dabei zunächst, neben Mercaptan, Hydroschweflige-Säure entsteht, bleibt vorläufig unentschieden; die Endprodukte enthalten viel Schwefelnatrium und die Reaction verläuft vielleicht in folgender Weise:



Behandelt man das Salz: $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}$ mit Phosphorsuperchlorid, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt; es entsteht ein wenig beständiges Chlorid, welches selbst in der Kälte und rascher beim Erhitzen in Aethylbisulfid, schweflige Säure und Sulfurylchlorid zerfällt:



Eine analoge Zersetzung hat Bunte schon beim Erhitzen seines Salzes beobachtet. Lässt man auf dieses Chlorid Natronlauge einwirken, so wird das ursprüngliche Salz wieder erzeugt. Setzt man das Chlorid: $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{S}_2 \text{O}_2 \text{Cl}_2$ der Einwirkung von Natriumamalgam

aus, so wird nicht etwa das Salz: $C_2 H_5 \cdot S_2 O_2 Na$ gebildet, sondern vielmehr Mercaptan abgespalten.

Auch das äthylhyposulfonigsäure Natron: $C_2 H_5 \cdot S_2 O_2 Na$ wird von Phosphorsuperchlorid leicht angegriffen; man erhält ein weit beständigeres Chlorid, welches sich indessen beim Erhitzen, und selbst in der Kälte langsam, unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Natronlauge regenerirt dieses Chlorid leicht das ursprüngliche, aus Alkohol gut krystallisende Natronsalz, so dass dem Chlorid offenbar die Formel: $C_2 H_5 \cdot S_2 OCl$ zugeschrieben werden kann. Das speciellere Studium der zuletzt erwähnten Reactionen ist noch nicht abgeschlossen.