

Entgegnung auf die Mittheilung des Herrn J. Kefslers „über die angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure *)“ ;

von *W. Spring*.

(Eingelaufen den 2. Februar 1880.)

Herr Kefslers bezweifelt die Richtigkeit der Schlüsse, welche ich aus meinen Untersuchungen betreffs der Nichtexistenz der Pentathionsäure gezogen habe, indem ihm diese Schlüsse als verfrüht erscheinen. Da seine Einwendungen, weit entfernt mich von meiner bisherigen Ueberzeugung abzubringen, mir im Gegentheil eher für meine Ansicht als für die seinige zu zeugen scheinen, so sei es mir gestattet, in der Hoffnung einer schließlichen Entscheidung der Frage, Herrn Kefslers's Anschauungen einer auf Thatsachen gegründeten Kritik zu unterwerfen.

Herr Kefslers stützt sich hauptsächlich auf einige Analysen, welche er von seiner Pentathionsäure mittelst Quecksilbercyanid im Jahre 1848 ausgeführt hat, durch welche Analysen er die Existenz dieser Säure festgestellt erachtet, indem dieselben entsprechend der Gleichung :

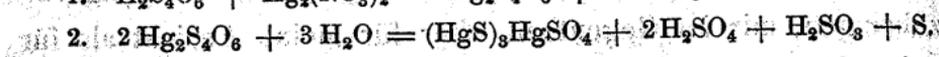
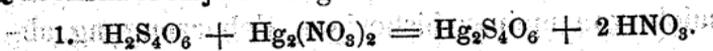
$$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + \text{HgCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HgS} + 2\text{HCy} + 2\text{S}$$

das Verhältnifs der als Schwefelsäure, Schwefelquecksilber und als frei gefundenen Schwefelmengen wie 2 : 1 : 2 ergaben.

Nun ist aber bekanntlich die für diese Analysen angewandte Substanz nicht ein Salz der Pentathionsäure, sondern die Flüssigkeit, welche man durch Einleiten von H_2S und SO_2 in Wasser und nach Abscheidung des darin suspendirten Schwefels erhält. Um aber aus dem zweiten Gliede der an-

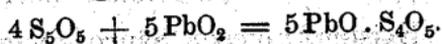
*) Diese Annalen 200, 256.

geführten Gleichung durch experimentellen Nachweis auf die Richtigkeit des ersten schliessen zu dürfen, so müßte man vorerst Beweise liefern, daß die Flüssigkeit nur reine $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ und keinen anderen schwefelhaltigen Körper enthält. Dieses ist aber von Herrn Kef sler noch nicht bewiesen: ich habe vielmehr gezeigt, daß das Gegentheil als das Richtige angesehen werden muß, da die Flüssigkeit im Anfange ebensowohl hydroschweflige Säure als Polythionsäure enthält; denn wenn die Flüssigkeit vollständig von hydroschwefliger Säure befreit ist (wie ich sie zur Darstellung meines trithiobasischen Quecksilbersulfats *) gebraucht habe), so giebt sie mit salpetersaurem Quecksilberoxydul folgende Reactionen:



Diese Gleichungen stimmen mit der Thatsache überein, daß die Flüssigkeit $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und nicht $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ enthielt, denn sonst hätten sich zwei Atome S neben $(\text{HgS})_3\text{HgSO}_4$ bilden müssen. Welche Reaction die von H_2SO_2 nicht befreite Flüssigkeit mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ giebt, habe ich noch nicht untersucht.

Herr Kef sler will auch die von Chancel und Diacon gemachten Beobachtungen meinen Schlüssen entgegensetzen:



Nur kommt gerade diese Reaction meiner Ansicht zur Hülfe, denn da das Bleisuperoxyd H_2SO_2 und nicht $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ zerstört, so ist es selbstverständlich, daß man nach beendigter Reaction letztere Säure findet.

Ehe ich auf Weiteres übergehe, erinnere ich noch daran, daß die sieben Analysen, welche Herr Kef sler von den krystallisirten Salzen seiner Säure ausführte, im Durchschnitt folgende Resultate gegeben haben:

K : S = 2 : 3,40 für das angebliche Salz $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$
 und Ba : S = 1 : 4,54 für das angebliche Salz BaS_5O_6 .

*) Diese Annalen **199**, 118.

Diese Resultate habe ich in meiner ausführlichen Abhandlung besprochen *).

Nun giebt Herr Kef sler selbst an, das Kalisalz „hatte“ die Form und die Reactionen des tetrathionsauren Kali's“ und „die die Pentathionsäure charakterisirenden Reactionen auf ammoniakalische Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd oder Cyanquecksilber zeigte die Auflösung des Salzes *durchaus nicht***).“

Herr Kef sler ist also auch mit Herrn Rammelsberg, dessen Meinung er mir entgegenwirft, im Widerspruch.

Ferner schreibt mir Herr Kef sler eine „Theorie“ zu, nach welcher sich die mit Ammoniak übersättigte Tetrathionsäure mit AgNO_3 , HgCy_2 , H_2S anders verhalte, als eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von BaS_4O_6 und sagt, dafs diefs ihm unverständlich sei.

Es liegt hier offenbar ein Mißverständniß vor: ich habe keine Theorie aufstellen wollen, sondern nur die Thatsachen aufgeführt, wie es aus meiner ausführlichen Arbeit leicht ersichtlich ist. Es sei mir gestattet, dieselben in einigen Worten zu wiederholen, um jeden Zweifel über die Sache aufzuheben.

Ich habe nachgewiesen dafs:

1) tetrathionsaures Ammoniak mit H_2S eine Fällung von Schwefel und mit AgNO_3 einen schwarzen Niederschlag von Ag_2S (?) giebt; dieses Salz verhält sich ebenso, wie nach den Angaben von Herrn Kef sler eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Pentathionsäure.

2) BaS_4O_6 giebt mit H_2S keinen Schwefel und mit AgNO_3 einen gelben, später schwarz werdenden Niederschlag.

3) BaS_4O_6 mit Ammoniak übersättigt giebt mit H_2S auch keine Fällung von Schwefel und löst den durch AgNO_3 entstandenen gelben Niederschlag wieder auf.

*) Bulletin de l'académie Royale de Belgique 1878, t. 45.

**) Pogg. Annalen 74, 259.

Kurz $(\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{H}_3\text{N}$ verhält sich, wie Herr Kefler es für $(\text{H}_4\text{N})_2\text{S}_5\text{O}_6$ angiebt; aber $\text{BaS}_4\text{O}_6 + \text{H}_3\text{N}$ verhält sich nicht so; das ist eine Thatsache, welche ich beobachtet habe, ohne irgendwo einen Aufschluss über dieselbe gegeben zu haben.

Herr Kefler schließt seine Mittheilung mit einer Bemerkung, welche glauben lassen würde, die Arbeiten Rammelsberg's, Chancel's und Diacon's seien mir unbekannt. Diefs ist jedoch ein Irrthum; ich habe diese Arbeiten eben so wenig genannt wie die von Gripon, Myers und von Anderen, in welchen die Pentathionsäure erwähnt wird; denn es schien mir zweckmäßiger, die Arbeiten, in welchen von der Entdeckung der Säure die Rede ist, zu berücksichtigen, als diejenigen, wo beinahe nur der Name der Säure zu lesen ist.

Seitdem ich die Ueberzeugung gewonnen, dafs die gleichzeitige Wirkung von H_2S , SO_2 und H_2O nicht die Bildung von $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ hervorruft, habe ich gesucht, letztere wo möglich in anderer Weise zu erhalten und zu gleicher Zeit meine Studien über die Polythionsäuren fortgesetzt. Ich theile also Herrn Kefler's Ansicht, wenn er meint, durch neue Untersuchungen müsse für unsere Kenntnisse über $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ eine solide Basis geschaffen werden, und ich bin gegenwärtig mit einer gröfseren Arbeit beschäftigt, welche eine Reihe von diesbezüglichen Versuchen zusammenfassen wird, die ich vor nahezu acht Jahren begann, zur Zeit, wo ich das Glück genofs, meine Studien im Bonner Laboratorium zu vollenden.

Geschlossen den 28. Februar 1880.