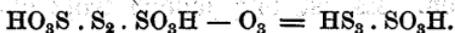
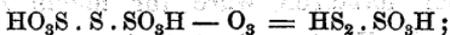


# Ueber die Nichtexistenz der Pentathionsäure;

von *W. Spring*.

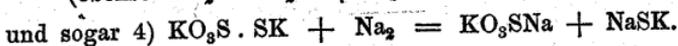
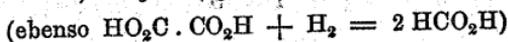
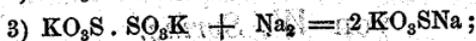
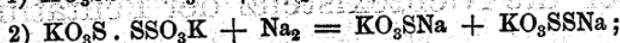
In den folgenden Blättern sind die Untersuchungen mitgetheilt, die ich über die Existenz der *Pentathionsäure* angestellt habe. Dieselben haben ergeben, dafs der bisher mit diesem Namen belegte Körper lediglich *Tetrathionsäure* ist; ausserdem führten sie zu einer neuen Bildungsweise dieser Säure, sowie der unlängst von Schützenberger entdeckten hydroschwefligen Säure.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab eine im Jahre 1874 unternommene Arbeit, welche bezweckte, die Polythionsäuren in sauerstoffärmere Säuren zu verwandeln, um so zu einer neuen Reihe von Säuren des Schwefels zu gelangen, deren Anfangsglied die unterschweflige Säure wäre:



Um diese Reduction zu bewerkstelligen, liefs ich damals \*) Natriumamalgam auf die wässerigen Lösungen der polythionsauren Salze einwirken; der Erfolg war aber ein anderer, wenn auch nicht weniger interessant als der erwartete. Das Natrium schob sich nämlich derart zwischen die Schwefelatome der Salze ein, dafs es gleichsam jedes Molecul derselben in zwei einfachere zerschnitt; ein Vorgang, der zu zahlreichen Spaltungen von Kohlenstoffverbindungen ein vollkommenes Analogon bildet, wie z. B. die Oxalsäure durch Wasserstoff unter gewissen Bedingungen in 2 Mol. Ameisensäure gespalten wird.

\*) Bulletin de l'Acad. Royale de Belgique 2. Serie, t. 38, Nr. 7, 1874.



Es fehlte mir damals an Zeit, die Spaltung auch der pentathionsauren Salze mittelst Natriumamalgam zu versuchen. Der Versuch verdiente aber angestellt zu werden, denn wenn diese Spaltung eine *gemeinsame* Eigenschaft *aller* polythionsauren Salze ist, so mußte hier eine jener oben erwähnten Säuren aus der Reihe der unterschwefligen Säure entstehen, deren Darstellung aus dem Trithionat durch Reduction ich vergeblich versucht hatte:



Zur experimentellen Lösung dieser Frage war es nun zunächst erforderlich, mir pentathionsaure Salze zu verschaffen, oder wenigstens Gemenge von penta- und tetrathionsauren; die Gegenwart der letzteren wäre für meine Zwecke nicht hinderlich gewesen. Es ist mir jedoch trotz aller Versuche — ich habe mich fünf Monate lang damit abgemüht — nicht gelungen, einen Körper zu gewinnen, in welchem ich das Vorhandensein eines pentathionsauren Salzes mit Sicherheit hätte nachweisen können. Die Substanzen, welche ich nach den für die Darstellung der Pentathionsäure bekannten Methoden erhielt, konnten, wie die Analysen in allen Fällen unzweifelhaft ergaben, das gesuchte Salz nicht enthalten.

Es drängte sich hiernach die Frage auf, ob die Pentathionsäure überhaupt existirt, und wenn nicht, durch welche Umstände ihre Einführung in die Chemie veranlaßt und warum der Irrthum nicht früher erkannt wurde. — Durch die Analyse der über die Pentathionsäure erschienenen Abhandlungen sowohl, als auch durch meine eigenen Versuche bin ich nun zu der festen Ueberzeugung gekommen, dafs die Existenz der

Pentathionsäure illusorisch ist, wohl verstanden nur insofern es sich um den Körper handelt, den man bisher unter diesem Namen nach den bekannten Methoden erhalten hat. Ich gebe demnach im Folgenden zunächst eine kurze Kritik der wenigen über Pentathionsäure erschienenen Abhandlungen und lasse sodann meine eigenen Versuche folgen:

### *Kritischer Theil.*

Dalton \*) beobachtete zuerst, daß Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in wässriger Lösung sich nicht glatt zu Wasser und Schwefel umsetzen, wie man früher angenommen hatte, daß vielmehr dabei eine Säure entsteht, welche dem Wasser saure Reaction verleiht. Diese Säure hält er für ein Oxyd des Schwefels, ohne dieselbe jedoch weiter zu untersuchen. Thomson \*\*) betrachtet diese Säure als Schwefelwasserstoffsulfit.

Danach (1842) hatte Persoz \*\*\*) dieselbe Säure unter Händen, als er aus unterschwefligsaurem Blei und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung unterschweflige Säure dargestellt zu haben glaubte.

Der erste, der sich (1847) eingehender mit der fraglichen Säure beschäftigte, war H. Wackenroder †). Veranlassung zu dieser Arbeit gaben ihm seine Versuche, die Salzsäure des Handels durch Schwefelwasserstoff von schwefliger Säure zu befreien. Mit der Mehrzahl der damaligen Chemiker hielt er die Zersetzung der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser für eine glatte, weil

\*) Neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaften, Berlin 1812.

\*\*) Ann. Phil. **12**, 441; Gmelin-Kraut, Handbuch [6] **1**, II, 175.

\*\*) Diese Annalen **36**, 186.

†) Sur un nouvel acide du soufre, Ann. chim. phys. [3] **20**, 144; diese Annalen **60**, 189.

Schwefelwasserstoff die geringsten Spuren der Säure anzeigt. Als ihm die angestrebte Reinigung der Salzsäure nicht gelang, studirte er die Wirkung von Schwefelwasserstoff auf schwefelige Säure, indem er Wasser nach einander mit schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff sättigte. Den hartnäckig suspendirt bleibenden Schwefel entfernte er durch polirte Kupferblättchen und Kupferdrehspähne.

Die geklärte Flüssigkeit zeigte nach Wackenroder fast alle Reactionen der kurz vorher von Fordos und Gélis entdeckten Tetrathionsäure. Die Gründe, welche ihn bestimmten, seine Säure als von der Tetrathionsäure verschieden und als „Penta“thionsäure zu betrachten, waren das Verhalten des Baryumsalzes und die Resultate der Analyse. Wackenroder konnte nämlich sein Baryumsalz im Gegensatz zum tetrathionsauren Salz durch Alkohol *nicht* fällen. Bedenkt man jedoch, daß Wackenroder seinen Versuchsbedingungen gemäß nur eine sehr verdünnte Lösung erhalten mußte, so kann man in dieser Abweichung eine wesentliche Verschiedenheit der beiden Säuren nicht erblicken.

Was seine analytischen Resultate betrifft, so begnügte er sich, da ihm die Darstellung eines trockenen und reinen Salzes nicht gelang, damit, die Säure mit Baryumcarbonat zu neutralisiren und in der Lösung das Verhältniß zwischen Schwefel und Baryum zu bestimmen.

Aus einer Portion der Salzlösung (26,78 Grm.) wurde mit Schwefelsäure der Baryt gefällt und 3,621 Grm. Baryumsulfat auf 100 Grm. Lösung erhalten, aus einer zweiten Portion (25,72 Grm.) nach Oxydation durch überschüssiges Chlor mit Chlorbaryum 15,02 Grm. Baryumsulfat auf 100 Grm. Lösung.

Hieraus ergibt sich für 100 Th. der Lösung :

2,1290 Baryum, ab abgelesen

2,0628 Schwefel,

woraus sich das atomistische Verhältniß von Baryum zu Schwefel berechnet :

$$0,06446 : 0,001555 = 1 : 4,145.$$

Wackenroder führt diese Berechnung in seiner Abhandlung nicht auf; er theilt nur die directen Ergebnisse der Analyse mit und sagt, daraus ergebe sich, daß die neue Säure 4 oder  $4\frac{1}{2}$  Atome Schwefel auf 1 At. Basis enthalte. Man sieht aber aus obiger Berechnung, daß dies Verhältniß 4 viel näher ist als  $4\frac{1}{2}$  oder gar 5.

Bei einer zweiten Analyse wird die Barytsalzlösung nach Zusatz von 8 Grm. Aetzkali zur Trockne verdampft, der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, wieder zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und mit Chlorbaryum gefällt. Wackenroder findet so in 100 Th. der Lösung :

0,4583 Baryum,

0,5600 Schwefel,

oder  $Ba : S = 1 : 5,23$ , also noch mehr Schwefel als der Zusammensetzung der Pentathionsäure entspricht.

Wackenroder schreibt diesen Schwefelüberschuß „dem unvermeidlichen Beobachtungsfehler“ zu. Ganz abgesehen davon, ob so große Differenzen bei guten Analysen dieser Art möglich, so wird mir, glaube ich, jeder beistimmen, wenn ich diese Analyse als nicht recht vertrauenerweckend betrachte; übrigens sei vorgreifend gleich hier erwähnt, dies ist das einzige Mal, daß das Verhältniß von  $Ba : S = 1 : 5$  erreicht wurde. So fand Wackenroder bei einer dritten Analyse derselben Substanz nach gleichem Verfahren in 100 Th.:

0,5409 Baryum;

0,5306 Schwefel,

woraus  $Ba : S = 1 : 4,23$ , also wieder näher bei 4 als bei 5.

Wackenroder erklärt dieses abweichende Resultat dahin, die Salzlösung habe Schwefel fallen lassen, bringe man diesen mit in Anschlag, so könne man nicht daran zweifeln,

dafs die Annahme von 5 At. Schwefel in einem Molecul der Säure gerechtfertigt sei.

Nun ist aber, wie ich weiterhin zeigen werde, der vom angeblichen pentathionsauren Baryum zurückgelassene gelblichweisse Bodensatz nicht Schwefel, sondern ein Gemisch von fast gleichen Theilen Schwefel, schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryum, herrührend von einer inneren Zersetzung des tetrathionsauren Baryums.

Angesichts dieser abweichenden Resultate, von denen nur eins für, zwei aber gegen die Existenz der Pentathionsäure sprechen, ist es zum Mindesten erlaubt, an Wackenroder's Folgerungen zu zweifeln. Auch schon Fordos und Gélis bezeichneten dieselben als durch nichts bewiesen, obwohl sie von der Existenz der Pentathionsäure durch ihre eigenen mit den Wackenroder'schen fast gleichzeitigen Versuche \*) überzeugt waren.

Fordos und Gélis wollten die Versuche von Plessy\*\*) prüfen, der die Existenz zweier neuen Säuren des Schwefels angekündigt hatte. Sie liefsen 150 Grm. Schwefeldichlorid,  $\text{SCl}_2$ , auf 1500 Grm. wässrige schweflige Säure einwirken, verdunsteten die Flüssigkeit zur Hälfte, sättigten mit Bleicarbonat und verwandelten nach Entfernung des Chlorblei's durch Alkohol das Bleisalz in das Baryumsalz. Aus den Analysen des erhaltenen Products zogen sie den Schlufs, dafs unter diesen Bedingungen die von Plessy angekündigten Säuren nicht entstehen, sondern dafs sich eine Pentathionsäure bilde. Bei der Untersuchung verfahren sie in der Weise, dafs sie das Baryumsalz aus ziemlich concentrirter Lösung durch Alkohol niederschlugen, wuschen und trockneten. In einem Theil bestimm-

\*) Ann. chim. phys. [3] **22**, 66, 74; diese Annalen **64**, 249; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1847 bis 1848, 374.

\*\*) Ann. chim. phys. [3] **20**, 162; diese Annalen **64**, 247.

ten sie nun das Baryum als Sulfat durch Glühen, einen andern Theil (0,1 Grm.) behandelten sie in saurer Lösung mit der Lösung eines alkalischen Hypochlorits \*) und bestimmten die zur Oxydation verbrauchten Chloräquivalente. Aus Salzen von drei verschiedenen Darstellungen (1, 2, 3) erhielten sie nun folgende Zahlen für den Glührückstand von 100 Th. (pC. BaSO<sub>4</sub>) und für die verbrauchten Chloräquivalente:

	1.	2.				3.			
pC. BaSO <sub>4</sub>	51,60	55,2	53,2	51,6	51,4	60,2	?	59,2	57,4
Chlor-Aeq.	9,81	9,02	9,69	9,81	9,86	7,39	8,27	7,01	8,35

Jedes Aequivalent Pentathionsäure,  $HO.S_5O_5$ , würde 10 Aeq. Chlor absorbiren, wenn aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt werden soll, jedes Aequivalent der Tetrathionsäure dagegen 7 Aeq. Nun schliesen Fordos und Gélis aus obigen Zahlen zwar auch nur auf ein Gemenge von Tetra- und Pentathionsäure, sie übersehen aber dabei eine Fehlerquelle, welche die Zahlen so vergrößert, dafs auf das Vorhandensein von Pentathionsäure überhaupt nicht mehr geschlossen werden darf.

Auf S. 79 ihrer Abhandlung geben die beiden Chemiker an, dafs ihre Salze, die ja durch Alkohol niedergeschlagen waren, stets und oft in bedeutenden Mengen an Stelle des Krystallwassers Alkohol enthalten. Zum besseren Nachweis erhitzten sie ein Salz, das beim Glühen 51,6 pC. BaSO<sub>4</sub> giebt, im geschlossenen Knierohr und bekommen ein Destillat, das alle Kennzeichen des Alkohols gemischt mit Spuren von Aethylsulfid zeigte.

Auf diesen „Krystallalkohol“ mußte nun nothwendig die unterchlorige Säure unter Bildung von Chloroform und andern Producten einwirken, so dafs die von 1 Aeq. Salz absor-

\*) Fordos und Gélis beschreiben diese Methode Ann. chim. phys.

[3] 22, 66; diese Annalen 64, 247.

birten 9 Aeq. Chlor in zwei Theile getheilt werden müssen, von denen nur der eine zur Oxydation des Schwefels verwandt worden ist.

Hätten demnach Fordos und Gélis wirklich durch Alkohol verunreinigtes Pentathionat in Händen gehabt, so hätten mehr als 10 Aeq. Chlor verbraucht werden müssen und zwar, wenn nicht große Fehler in der Ausführung gemacht sind, ein *constantes Plus*. In Wirklichkeit aber schwanken die Chloräquivalente zwischen 7,01 und 9,86, so daß man mit Recht fragen darf, welche Wahrscheinlichkeit dafür vorliegt, daß jener Körper pentathionsaures Baryum war. Ich gehe noch weiter: Die einzige wahrscheinliche Folgerung, die man aus jenen Analysen ziehen kann, ist die, daß tetrathionsaures Baryum vorlag. Jedenfalls scheint es nothwendig, Fordos und Gélis' Arbeiten zu controliren, nach einer Methode, welche die Anwesenheit des Alkohols nicht fehlerhaft machen kann. Das habe ich gethan und damit die Schlüsse vollkommen bestätigt, die ich aus den Angaben von Fordos und Gélis gezogen habe.

Nach diesen Chemikern hat sich noch Kefslor\*) mit der Pentathionsäure beschäftigt; ihm galt es jedoch mehr um die Auffindung von Reactionen, durch welche die einzelnen Thionsäuren leicht von einander zu unterscheiden wären, als um Prüfung der von Wackenroder aufgestellten Pentathionsäureformel. Auch Kefslor fand in den nach Wackenroder's Verfahren dargestellten Salzen weniger als 5 At. Schwefel auf 1 At. Basis; er schließt daraus, daß sich dabei Penta- und Tetrathionsäure in wechselndem Verhältniß bilden. Im Ganzen gewinnt man aus der Kefslor'schen Arbeit den Eindruck, daß die Frage noch weit davon entfernt ist, entschieden zu sein.

\*) Pogg. Ann. 74, 249; diese Annalen 68, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Dasselbe läßt sich von einer Abhandlung von Sobrero und Selmi \*) sagen, die zwischen Baryum und Schwefel sehr verschiedene Verhältnisse, bis zu 1: 4½, finden. Als Grund dafür nehmen sie an, dafs bei der Wackenröder'schen Reaction sich zunächst alle Polythionsäuren mit Ausnahme der Dithionsäure bilden und nach und nach durch Schwefelabsorption in die Pentasäure übergehen. Dem entgegen behaupten Fordos und Gélis \*\*), dafs umgekehrt gerade die Pentathionsäure Schwefel abgebe und in minder geschwefelte Säuren übergehe. Ich werde zeigen, dafs beide Ansichten unrichtig sind.

Seitdem ist nur noch eine Arbeit über die Pentathionsäure erschienen (1862) von Risler-Beunat \*\*\*). In dem Einwirkungsproduct von Zink auf wässrige schweflige Säure glaubt dieser Pentathionsäure zu erkennen, während in Wirklichkeit die in dieser Reaction entstehende Säure, wie Schützenberger vor einigen Jahren gezeigt hat, hydroschweflige Säure ist.

Der Vollständigkeit halber führe ich endlich noch eine von mir herrührende Publication aus dem Jahre 1873 †) an, in der ich angebe, Pentathionsäure erhalten zu haben durch Behandeln von in Wasser suspendirtem unterschwefligsaurem Baryum mit Chlorschwefel. Die Flüssigkeit, zu der ich gelangt war, zeigte in der That alle Reactionen der Pentathionsäure; ich werde aber zeigen, dafs es keine von diesen Reactionen giebt, die nicht auch der Tetrathionsäure zukäme; es war demnach die letztere Säure, zu der diese Reaction geführt hatte.

\*) Ann. chim. phys. [3] **28**, 210; diese Annalen **76**, 237.

\*\*) Ann. chim. phys. [3] **28**, 451; diese Annalen **76**, 238.

\*\*\*) Pogg. Ann. **116**, 470; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 60.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 1111.

II. 0,2140 Grm. gaben 0,1231 $K_2SO_4$ .		0,1615 „ „ „ 0,5010 $BaSO_4$ .	
Berechnet für		Gefunden	
	$K_2S_5O_6$	$K_2S_4O_6$	I. II.
K	23,35	25,82	25,80 25,74
S	47,90	42,38	42,66 42,60.

Hiernach ist unzweifelhaft das analysirte Salz *tetrathion-saures Kali*; die für Kalium gefundene Zahl ist sehr befriedigend, der Schwefel ist ein wenig zu hoch gefunden, was bei der Bestimmung desselben als Baryumsulfat oft vorkommt.

Die bedeutenden Abweichungen zwischen den gefundenen und den für  $K_2S_5O_6$  berechneten Zahlen schliessen jede Möglichkeit der Existenz eines Körpers mit fünf Atomen Schwefel im Molecul in dem untersuchten Salz aus.

Nachdem dieß constatirt war, wiederholte ich die Analysen Wackenroder's; da es mir nicht gelungen war, ein trockenes Barytsalz in reinem Zustand darzustellen, bestimmte auch ich nur das Verhältniß zwischen Baryum und Schwefel. Zur Bereitung des Baryumsalzes sättigte ich die Säure mit frischem, durch Einleiten von Kohlensäure in Barytwasser bereitetem Baryumcarbonat. Ich habe nämlich beobachtet, daß das einmal getrocknete Salz, wie es im Handel vorkommt, die Säure nicht vollständig zu neutralisiren vermag; selbst nach dem Erhitzen mit einem großen Ueberschuß desselben, wenn längst keine Spur von Kohlensäure mehr entweicht, zeigt die Flüssigkeit noch saure Reaction. Bestimmt man in einer solchen Lösung das Verhältniß von Baryum zum Schwefel, so muß selbstverständlich die für letzteren gefundene Zahl zu hoch ausfallen. — Daraus erklärt sich, weshalb Wackenroder in seinen drei Analysen höhere Zahlen als 4 gefunden hat?

10 CC. klare Lösung, ganz neutral, gaben mit verdünnter Schwefelsäure 0,3962 Grm.  $BaSO_4$  = 0,2329 Ba. 00030

10 CC. derselben Lösung mit Brom in salzsaurer Lösung und dann mit Kaliumchlorat behandelt, bis alles Brom verschwunden war, gaben mit Chlorbaryum 1,5824 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,2173$  S.

Daraus ergibt sich das Verhältniß von Baryum zu Schwefel wie 1 : 3,994 oder rund wie 1 : 4.

Die Analyse zeigt also auch hier, daß der erhaltene Körper tetra-, nicht pentathionsaures Salz ist und es ist damit die Hauptfrage, wenigstens so weit es sich um die nach Wackenroder's Methode dargestellte Säure handelt, entschieden.

Es bleiben uns also noch die Ursachen der Irrthümer aufzusuchen, die über die Eigenschaften dieser Säure geherrscht haben.

Zunächst hielt Wackenroder seine Säure von der Tetrathionsäure verschieden, weil er sein Baryumsalz durch Alkohol nicht fällen konnte. Ich habe schon oben darauf aufmerksam gemacht, daß diese Verschiedenheit lediglich von dem verschiedenen Grade der Concentration bedingt ist; den Beweis dafür liefert die Thatsache, daß ich aus concentrirterer Lösung das Baryumsalz sehr wohl durch Alkohol fällen können, nur löst es sich in Wasser nicht wieder ohne Zersetzung auf.

Einen ferneren Unterschied zwischen Tetra- und der vermeintlichen Pentathionsäure findet Kessler in dem Verhalten der Ammoniumsalze gegen Schwefelwasserstoff und gegen Silbernitrat; in einer mit Ammoniak versetzten Pentathionsäurelösung soll nach seiner Angabe eine Blase von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Schwefel, Silbernitrat eine Fällung von Schwefelsilber hervorbringen, während die Tetrathionsäure beide Reactionen nicht zeige.

Um mich hiervon zu überzeugen habe ich nach Fördos und Gélis aus Baryumhyposulfit mit Jod tetrathionsaures Baryum dargestellt; das reine Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die so erhaltene Säure mit Ammo-

niak neutralisirt; dann leitete ich Schwefelwasserstoff ein : schon die erste Blase brachte einen reichlichen Niederschlag von Schwefel hervor.

In der ammoniakalischen Lösung des tetrathionsauren Baryums dagegen erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Sollte nicht hierin der Grund von Kef sler's Irrthum zu suchen sein?

Ebenso verhält es sich mit Kef sler's Angaben betreffs der Reactionen mit Silber. Das tetrathionsaure Ammoniak giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber, während die ammoniakalische Lösung des Barytsalzes diefs nicht thut. Setzt man zu einer Lösung des Barytsalzes einige Tropfen Silberlösung, so entsteht bekanntlich ein blafs-gelber Niederschlag, der sich rasch schwärzt; giebt man aber Ammoniak zu, bevor der Niederschlag schwarz geworden ist, so löst er sich bis auf wenige Flocken von Schwefelsilber wieder auf. Die Abscheidung von Schwefelsilber findet also nur mit dem Ammoniaksalz statt und da durch Ammonium das Baryum nicht verdrängt wird, so begreift sich, dafs Kef sler mit dem Baryumsalz die Reaction nicht beobachten konnte.

Bleibt noch ein dritter wichtiger Punkt aufzuklären:

Wenn man die Abhandlungen der Chemiker liest, welche die vermeintlichen Pentathionate analysirt haben, so erkennt man sofort, dafs ihr Glaube an die Existenz der Pentathionsäure durch die widersprechenden Resultate der Analysen sich hauptsächlich deshalb nicht erschüttern liefs, weil diese Salze fast immer Schwefel abschieden. Wacke n-eroder führt diesen Umstand ausdrücklich auf zur Ergänzung des Schwefeldeficits in seinen Analysen; und es ist auch in der That ganz logisch, mit Fordo's und Gélis anzunehmen, dafs ein Körper, der unter Abscheidung von Schwefel in Tetra-thionat übergeht, nothwendig höher geschwefelt sein müsse als

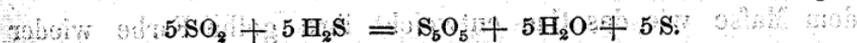
das Tetrathionat; nur muß zuvor der Nachweis geliefert werden, daß der ausgeschiedene Körper wirklich Schwefel ist.

Zu diesem Ende habe ich den Körper, der sich nach fünf Tagen aus der Lösung des Baryumsalzes abgesetzt hatte, gesammelt. Er hatte die gelblichweiße Farbe des Schwefels, war aber mit weißen krystallinischen Nadeln von Baryumsulfat und etwas -sulfid durchsetzt.

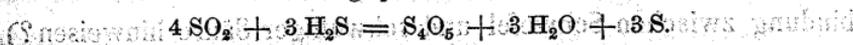
0,6890 Grm. gaben calcinirt 0,3306 BaSO<sub>4</sub>.

Beinahe die Hälfte des Niederschlags, den man bisher für Schwefel gehalten hatte, besteht also aus schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryum. Es läßt also nicht das Molecul des pentathionsauren Baryums ein Atom Schwefel fahren, um in Tetrathionat überzugehen, sondern in Wirklichkeit erleidet das tetrathionsaure Baryum langsam dieselbe innere Zersetzung, die auch die Hitze bewirkt. Es bilden sich Baryumsulfat, Schwefel und schweflige Säure, welche aus einem Theil des tetrathionsauren Baryums die Säure frei macht. Die Mutterlauge enthält also tetrathionsaures Baryum *vermischt mit freier Tetrathionsäure*. Kein Wunder also, daß man bei der Analyse dieser Mischung die Zahl der Schwefelatome auf je ein Atom Baryum höher als 4 und niedriger als 5 findet.

Ehe ich zur Untersuchung der Producte übergehe, die auf dem zweiten für die Darstellung der Pentathionsäure bekannten Wege erhalten werden, bleibt mir noch die Bildung der Tetrathionsäure durch Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung zu erklären. Die Meinung Wakenroder's und der übrigen Chemiker hierüber läßt sich zusammenfassen in der Gleichung:



Meinen Resultaten angepaßt würde dieselbe lauten:



Aber das ist nur eine willkürliche Annahme, der Verlauf der Reaction richtet sich nicht nach der Gleichung, die

entfärbt. Die Gleichung (2) ist also bewiesen, denn wir wissen, daß sich zu gleicher Zeit Tetrathionsäure bildet. Ich komme jetzt zum zweiten Theil meiner Versuche, nämlich zur Prüfung der analytischen Resultate von Fordos und Gélis.

Ich habe mir, genau nach deren Vorschrift arbeitend, zwei Liter Säure dargestellt, indem ich Schwefeldichlorid,  $\text{SCl}_2$ , auf eine Lösung von schwefliger Säure einwirken liefs. Die concentrirte Säure sättigte ich mit *getrocknetem* kohlsauren Baryt; obwohl mit dem getrockneten Salz, wie ich auch jetzt bestätigt fand, eine vollkommene Neutralisation der Säure nicht zu erreichen ist, so wollte ich doch von Fordos und Gélis' Vorschrift in keiner Weise abweichen, denn es galt mir darum, die Gröfse des Fehlers zu bestimmen, den dieses Verfahren mit sich bringt. Zu diesem Zweck theilte ich die mit kohlsaurem Baryt so weit als möglich abgesättigte Lösung in zwei Theile, den einen neutralisirte ich vollständig mit Baryumhydrat, der andere wurde ohne Weiteres analysirt. Zur Analyse habe ich das von Fordos und Gélis angewendete Verfahren, das (mit Alkohol niedergeschlagene Salz durch unterchlorige Säure zu oxydiren, nicht benutzt; da dasselbe durch den immer vorhandenen Alkohol fehlerhaft werden mufs; auch ergiebt dasselbe nur das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Baryum, während es sich um das Verhältnifs von Schwefel zu Baryum handelt.

Folgendes sind die Resultate meiner Analysen:

A. Lösung direct erhalten durch Sättigung mit Baryumcarbonat, noch sauer reagierend:

10 CC. gaben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,6608 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,3885$  Ba.

10 CC. wurden mit Brom oxydirt, durch überschüssiges  $\text{BaCl}_2$  niedergeschlagen, zur Trockne verdampft, die ganze Masse mit  $\text{KNO}_3$  geschmolzen; erhalten 2,7343 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,3755$  S.

B. Lösung vollständig mit Barythydrat neutralisirt:

10 CC. gaben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,6195 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,3638$  Ba.

10 CC. gaben wie oben behandelt 2,4615 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0,3379$  S.

• Aus A ergibt sich Ba : S = 1 : 4,144.

Aus B ergibt sich Ba : S = 1 : 3,981.

Demnach enthält die Flüssigkeit tetra-, nicht pentathionsaures Baryum. Die Zahl für Schwefel übersteigt ein wenig 4, wenn man nicht Sorge trägt, die Flüssigkeit vollkommen zu neutralisiren, ich habe sie ein wenig unter 4 gefunden, wenn die Flüssigkeit neutral war. Diefs beweist wohl meine oben ausgesprochene Behauptung, dafs in der Analyse von Fordos und Gélis der mit dem Salze verbundene Alkohol Chlor in Beschlag genommen und zu ungenauen Resultaten Veranlassung gegeben hat. — Was die Bildung der Tetrathionsäure aus Schwefeldichlorid und Wasser (oder wässriger schwefliger Säure) betrifft, so ist es wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dafs sie ganz auf die Bildung aus Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Wasser hinausläuft, denn das Schwefeldichlorid zerfällt ja, sobald es mit Wasser in Berührung kommt, in Salzsäure, Schwefel und schweflige Säure.

*Schluss.* — Nach den beigebrachten historischen und experimentellen Thatsachen glaube ich wohl schliessen zu dürfen, dafs bei den von Wackenroder und von Fordos und Gélis angegebenen Reactionen *keine Pentathionsäure, wohl aber Tetrathionsäure* entsteht und dafs folglich die Existenz der Pentathionsäure illusorisch ist. Natürlich beweisen meine Untersuchungen nicht, dafs nicht andere Reactionen zur Entdeckung dieser Säure führen können, sondern nur, dafs der bis jetzt unter dem Namen Pentathionsäure beschriebene Körper nichts anderes ist, als Tetrathionsäure.

Universitätslaboratorium zu Lüttich 1878.