

Studien über Persulfocyan Säure

III.* Über die Umlagerung von Persulfocyan Säure

ERIK SÖDERBÄCK

Chemisches Institut der Universität, Uppsala, Schweden

Die Persulfocyan Säure $H_2S_3C_2N_2$ ist als Dimercapto-thiodiazol [ab_1] zu formulieren. Die Strukturformel wurde von Klason¹ aufgestellt und ist durch spätere Arbeiten namentlich von Hantzsch und Wolvekamp² erhärtet worden. Seit den Arbeiten der genannten Forscher galt es als festgestellt, die Säure sei nicht als Substanz isolierbar und zwar wegen ihrer schnellen Umwandlung in den isomeren, nicht sauren Xanthanwasserstoff. Wenn nicht zu verdünnte Lösungen eines Persulfocyanats mit Salzsäure versetzt werden, entstehen Niederschläge, die nach der Meinung von Klason und Hantzsch lediglich aus Xanthanwasserstoff bestehen. Hingegen konnten Lösungen der Säure durch Ausschütteln eisgekühlter, angesäuerter Persulfocyanatlösungen mit Äther dargestellt werden. Diese Lösungen sind aber nicht stabil, sondern setzen bei Stehen Kristalle von Xanthanwasserstoff ab (Klason).

Es ist zu bemerken, dass weder von Klason noch von Hantzsch und Wolvekamp eine nähere Untersuchung der bei Ansäuern von Persulfocyanaten entstehenden Niederschläge vorgenommen wurde, was um so merkwürdiger erscheint, als der eine der Isomeren sauer ist, der andere aber nicht, und eine Separierung deshalb keine allzu grossen Schwierigkeiten darbieten konnte.

Als es mir gelungen war, Bariumpersulfocyanat von grosser Reinheit darzustellen³, habe ich die Frage von den Existenzbedingungen der Persulfocyan Säure aufgenommen.

Es zeigte sich dabei sogleich, dass die Vorstellungen von Klason und Hantzsch über die Unbeständigkeit der Säure stark übertrieben waren.

Wird eine nicht zu verdünnte, nullgradige Lösung von reinem, farblosem $BaS_3C_2N_2$ mit Salzsäure versetzt, so ist der entstehende feinkristallinische Niederschlag von rein weisser Farbe. Er ist ferner im Überschuss von Persul-

* 1. Mitt. *Svensk Kem. Tid.* 56 (1944) 207; 2. Mitt. ebenda 57 (1945) 62.

focyanat löslich, ebenso in Kaliumbicarbonat unter Kohlensäureentwicklung, Eigenschaften, die dem Xanthanwasserstoff nicht zukommen.

Der weisse Niederschlag kann sogar mit eiskaltem Wasser auf einem Glasfilter unter Umrühren ausgewaschen werden, ohne dass der Gehalt an Xanthanwasserstoff einen grösseren Betrag als einen Bruchteil eines Prozents erreicht, und nach Trocknen über Nacht im Vakuum über Schwefelsäure ist er nur auf einige Prozente gestiegen. Auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren des trocknen Präparats in Luft besteht der grösste Teil aus Persulfocycansäure, was durch Digerieren mit Kaliumbicarbonatlösung und Wägen des unlöslichen Rückstands festgestellt wurde.

Der beim Ansäuern reiner Persulfocycyanatlösungen bei 0° entstehende Niederschlag besteht also entgegen den Behauptungen von Klason und Hantzsch nicht aus Xanthanwasserstoff, sondern aus dem Isomeren, Persulfocycansäure. Diese Säure lässt sich damit, wenn auch in etwas verunreinigtem Zustande, isolieren, und ihre Eigenschaften können näher untersucht werden. So wurde u. a. die Löslichkeit im Wasser ermittelt. Einer solchen Bestimmung musste jedoch eine Messung der Löslichkeit des Xanthanwasserstoffs in Wasser vorangehen.

Reiner Xanthanwasserstoff wurde aus reinstem Bariumpersulfocycyanat-Pentahydrat folgendermassen hergestellt. Zu einer etwa halbmolaren Lösung wurde eine äquivalente Menge 2 N Salzsäure gesetzt. Nach zweitägigem Stehen des Reaktionsgemisches unter häufigem Umrühren bei Zimmertemperatur wurde der blasengelbe, aus verfilzten Nadeln bestehende Niederschlag auf ein Glasfilter G 3 genommen, mit Wasser vollständig ausgewaschen und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schwefelanalyse nach Carius: 63,71 st. 64,03 % S. 5 g eines solchen Präparats wurden mit 300 ml Wasser bei $20^\circ \pm 0,02$ während 1,5 Stunden turbiniert, die Lösung durch ein grösseres Glasfilter G 4 filtriert und von der Lösung ein Volumen von 250 ml genau abgemessen. Zwei solche Volumina wurden dann zusammen in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und nach kurzem Aufbewahren im Vakuum gewogen. Drei solche Versuche lieferten die Zahlen 0,0052, 0,0052 und 0,0053 g in 100 ml Lösung. Als Löslichkeit des Xanthanwasserstoffs in Wasser von 20° wurde 0,0052 g in 100 ml angenommen*.

Für die Ermittlung der Löslichkeit von Persulfocycansäure wurde zunächst die Säure wie oben beschrieben dargestellt und auf einem Glasfilter G 3 mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Dann wurde die feuchte Substanz mit etwa 200 ml auf 20° temperiertes Wasser im Thermostat bei $20^\circ \pm 0,02$ während einer Stunde lebhaft turbiniert. Die Lösung wurde dann sofort durch ein grösseres Glasfilter G 3 schnell filtriert, die zweite Dezimale des Gewichtes genau bestimmt und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der aus Xanthanwasserstoff bestehende gelbe Rückstand wurde dann mit einer bei 20° gesättigten Xanthanwasserstofflösung in einen gewogenen Glasfiliertiegel G 4 gebracht, einige Mal mit dieser Lösung gewaschen und dann im Vakuum

* Nach Klason⁴ löst sich Xanthanwasserstoff in Wasser, Alkohol und Äther etwa im Verhältnis 1 : 400. Diese Löslichkeit ist für Wasser etwa 50 mal zu gross, stimmt aber gut mit der für Persulfocycansäure geltenden überein (s. u.).

über konz. Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Menge des Lösungsmittels wurde aus dem Gewicht der Lösung nach Abzug des Gewichtes des Eintrockenrückstands berechnet und ferner eine Korrektur für den gelösten Xanthanwasserstoff angebracht. Es wurden Versuche mit stark variierenden Mengen von Persulfocyanensäure ausgeführt.

Tab. 1 enthält die Resultate. In der ersten Kolumne sind die ungefähren Mengen von Säure in 100 ml Wasser eingeführt, in der zweiten die entsprechenden Löslichkeiten L in Molarität. Es geht aus der Tabelle hervor, dass die Löslichkeit einen schwachen Gang aufweist. Als Löslichkeit der Persulfocyanensäure in Wasser von 20° kann rund 0,26 g in 100 ml angenommen werden.

Es sind auch Messungen der Löslichkeit in stark verdünnter Salzsäure ausgeführt worden, die erhaltenen Werte sind in der vierten Kolumne der Tabelle eingetragen, die entsprechenden Molaritäten der Salzsäure in der dritten. Da bei diesen Löslichkeitsbestimmungen immer von feuchter Persulfocyanensäure ausgegangen wurde, war es für die genaue Ermittlung der Chlorwasserstoffkonzentration notwendig, von einer gewogenen Menge Persulfosäure auszugehen und die dieser entsprechende Menge Trockensubstanz als Xanthanwasserstoff zu bestimmen.*

Tab. 1. Löslichkeit von Persulfocyanensäure. $t = 20^\circ \pm 0,02$.

	L	C_{HCl}	L	K'_1
4	0,01740	0,05876	0,00675	$4,76 \cdot 10^{-2}$
4	0,01728	0,04873	0,00730	4,79 »
3	0,01714	0,01988	0,01066	4,81 »
3	0,01727	0,00989	0,01319	4,74 »
2	0,01717			
2	0,01717	C_{NaAc}		
1	0,01696	0,01003	0,02317	4,77 »
1	0,01700	0,01001	0,02315	4,77 »
		0,0200	0,03070	4,93 »
		0,02004	0,03072	4,91 »
		$C_{[\text{bb}]}$		
		0,00998	0,01325	
		0,01001	0,01305	
		0,01997	0,01082	
		0,01997	0,01081	

* Diese betrug bei allen Versuchen ungefähr 2 g, und die Volumina variierten zwischen 125 und 130 ml.

Aus den Löslichkeiten in Salzsäure wurde nach bekannten Formeln eine Berechnung der primären Dissoziationskonstanten (Konzentrationskonstante) der Säure durchgeführt unter der Annahme, dass die sekundäre Dissoziation vernachlässigt werden kann*. Die K'_1 -Werte sind in der fünften Kolumne der Tabelle eingeführt. Ähnliche Versuche sind mit variierenen Mengen von Persulfocycansäure ausgeführt worden. Die aus Versuchsreihen mit je 3, 4 und 5 g Säure (Trochensubstanz) berechneten K'_1 -Werte differierten maximal um 6% von denjenigen der Tabelle 1. Ein Gang der Konstantenwerte wurde nicht beobachtet. Zwecks Kontrolle wurde die Löslichkeit in 0,01 und 0,02 M Natriumacetatlösungen bestimmt und daraus unter Benutzung der aus den Löslichkeiten in Salzsäure berechneten Konzentration der undissoziierten Persulfocycansäure in gesättigter Lösung 0,0038 M K'_1 berechnet. Als Dissoziationskonstante der Essigsäure wurde dabei der Wert $1,85 \cdot 10^{-5}$ verwendet.

Die Übereinstimmung der Werte beider Versuchsreihen ist gut. Die Persulfocycansäure ist demnach als eine *mittelstarke* Säure zu betrachten.

In der Tabelle sind auch Löslichkeiten der Persulfocycansäure in Lösungen, die in Bezug auf die isomere $[bb_1]$ -Säure 0,01 und 0,02 M sind, eingetragen. Die Depressionen durch die $[bb_1]$ -Säure unterscheiden sich nicht wesentlich von denen durch Salzsäure von entsprechender Konzentration, weshalb die $[bb_1]$ -Säure als eine starke Säure hervorsteht, die bei den fraglichen Verdünnungen nur zu wenigen Prozenten undissoziiert ist.

In Methanol und Äthanol ist die Löslichkeit der Persulfocycansäure wesentlich grösser als in Wasser, es lösen sich mehr als 3 g in 100 ml bei Zimmertemperatur. Genaue Messungen sind wegen der schnellen Umlagerung in so konzentrierter Lösung schwierig. Auch Aceton und Äther nehmen bedeutend grössere Mengen der Säure auf als Wasser.

Das soeben geschilderte Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit von Persulfocycansäure in Wasser stellt eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Säure als Xanthanwasserstoff dar. Da eine solche auch für andere Zwecke erforderlich ist, sind einige Kontrollversuche über die Zuverlässigkeit ausgeführt worden.

0,01 Mol $BaS_3C_2N_2 \cdot 5H_2O$ (reinstes Präparat) wurde in je 200, 300 und 400 ml Wasser gelöst und die Lösungen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge 2 M Salzsäure versetzt. Nach zweitägigem Stehen unter Umrühren wurde der gelbe Niederschlag von Xanthanwasserstoff auf ein gewogenes Glasfilter G 4 gebracht, viermal unter Umrühren mit Wasser ausgewaschen und dann in Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingetrock-

* Die sekundären Alkalisätze reagieren gegen Phenolftalein alkalisch.

net, der Rückstand mit bei 20° gesättigter Xanthanwasserstofflösung digeriert und ebenfalls auf einem Glasfilter G 4 gesammelt, mit Xanthanwasserstofflösung gewaschen, getrocknet und gewogen. Es wurde immer ein kleines Deficit an Xanthanwasserstoff gefunden, in keinem Falle aber grösser als 0,4 %. Das Verfahren kann deshalb als brauchbar betrachtet werden, wenigstens dann, wenn es sich nicht um allzu grosse Genauigkeit handelt.

Das Einengen der Lösung auf dem Wasserbade kann ausgelassen werden, wenn zu der Lösung nach Ausfällen der Persulfocycansäure etwa 0,01 Mol [bb₁]-Säure pro 100 ml gesetzt wird. Wie unten näher entwickelt wird, katalysiert diese Säure die Umlagerung von Persulfocycansäure, wodurch diese praktisch quantitativ als Xanthanwasserstoff ausgefällt wird. Eine Korrektur ist für den gelösten Xanthanwasserstoff anzubringen. Die Genauigkeit ist ungefähr dieselbe wie beim ersten Verfahren.

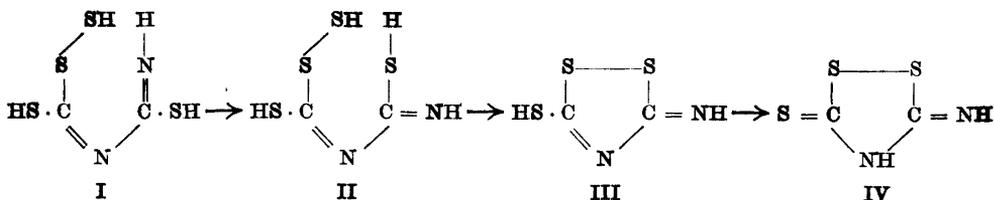
Die Umlagerung von Persulfocycansäure in Xanthanwasserstoff wird durch verschiedene Stoffe, wie schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, katalysiert. Von besonderem Interesse ist, dass, wie schon genannt, die mit Persulfocycansäure isomere [bb₁]-Säure katalysierend wirkt, namentlich in salzsaurer Lösung.

Wenn sich z. B. die Umlagerung statt in Wasser in einer 0,01 *M* Lösung dieser Säure abspielt, so ist die pro Stunde umgesetzte Menge ungefähr doppelt so gross wie in reinem Wasser. Ist die Lösung zudem 0,1 *M* an HCl, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 5fache derjenigen in reinem Wasser. Wenn nun die [bb₁]-Säure katalysierend wirkt, so muss der Strukturähnlichkeit halber dies auch für die Persulfocycansäure selbst gelten, d. h. die Umlagerung derselben muss bimolekular sein. Damit steht die Tatsache in bestem Einklang, dass sich in sehr verdünnten wässrigen Lösungen der Säure die Umlagerung äusserst langsam vollzieht.

Der Reaktionsweg bei der Umlagerung ist wahrscheinlich der folgende, wobei wir uns der Einfachheit halber denken, dass Schwefelwasserstoff als Katalysator wirkt.

Der bei chemischen Eingriffen schwächste Punkt des Thiodiazolringes [ab₁] ist zweifellos die Schwefel-Stickstoffbindung. Unter der Einwirkung von H₂S wird diese gebrochen, wobei gleichzeitig eine Persulfhydryl- und eine Imidogruppe gebildet werden (I)*. Die rechte Hälfte des Moleküls rotiert dann 180° um die einfache N-C-Bindung als Achse, wodurch das Formelbild (II) entsteht. Zwischen den Sulfhydryl- und Persulfhydrylgruppen wird nun ein Mol H₂S abgespalten, wodurch eine Disulfidbindung entsteht und der

* Wenn schweflige Säure als Katalysator wirkt, entsteht intermediär statt Persulfhydryl-eine Thioschwefelsäuregruppe.



Ring wieder geschlossen wird. Formel (III) stellt eine desmotrope Form des Xanthanwasserstoffs dar (IV). Wenn in diesem Schema Schwefelwasserstoff gegen Persulfocyan säure ausgetauscht wird, erhält man die bimolekulare Umlagerung der reinen Säure. Ausser der freien Säure soll auch das eine der primären Anionen nach dem obigen Schema umlagerungsfähig sein, und beide sollen als Katalysatoren wirken können.

Es sind einige orientierende Versuche ausgeführt worden, die Umlagerungsgeschwindigkeit in Wasser und wässrigen Lösungen zu messen, wobei folgendermassen verfahren wurde.

Bariumpersulfocyanat (reinstes Pentahydrat) in halbmolarer wässriger Lösung wird nach Kühlen auf 0° mit einer äquivalenten Menge kalter 1 M Salzsäure gefällt. Nach kurzem Umrühren wird der Niederschlag auf einem Glasfilter G 3 von passender Grösse gesammelt, die Mutterlauge scharf abgesaugt und der Niederschlag mit der doppelten der zum Auflösen des Salzes gebrauchten Wassermenge (ebenfalls auf 0° gekühlt und auf vier gleiche Portionen verteilt), unter Umrühren ausgewaschen. Nach scharfem Absaugen des Waschwassers wird die Hauptmenge des Niederschlags auf die zweite Dezimale genau gewogen und sofort in einen gewogenen Turbinierungsbecher aus Jenaglas gebracht. In diesen wird nun auf die fragliche Reaktionstemperatur temperiertes Wasser (100 oder 200 ml) gegossen, der Becher mit Inhalt auf die zweite Dezimale genau gewogen und dann im Wasserthermostat lebhaft turbiniert. Der Turbinierungsbecher, dessen Rand plangeschliffen ist, wird mit einer Glasscheibe gedeckt. Die Wasserverluste während des Turbinierens sind klein und wurden vernachlässigt. Zwecks Abrechnens der Reaktion wird eine 2 M Kaliumbicarbonatlösung zugesetzt, das anderthalbe der nach der Gleichung



erforderlichen Menge und zudem soviel auf die Reaktionstemperatur temperiertes Wasser, dass nach Auflösung der Persulfocyan säure die Lösung höchstens 1 g derselben pro 100 ml enthält. Es wird dann weitere 5 Minuten turbiniert und dann der Niederschlag von Xanthanwasserstoff auf einen gewogenen Glasfiltrertiegel G 4 gebracht, mit gesättigter Xanthanwasserstoff-

lösung ausgewaschen und im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet und dann gewogen*. Zu der so bestimmten Menge umgelagerter Persulfocyan säure ist der in der Lösungs- und Verdünnungsflüssigkeit gelöste Xanthanwasserstoff zu addieren, bei 20° 0,0052 g pro 100 ml **. Aus dem bicarbonatalkalischen Filtrat ist die nicht umgelagerte Säure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge 2 M Salzsäure auszufällen und, wie oben beschrieben, als Xanthanwasserstoff zu bestimmen. Da somit die Anfangsquantität von Persulfocyan säure bekannt ist, lässt sich die Wassermenge in der abgewogenen feuchten Säurequantität berechnen und somit eine Korrektur für das Reaktionsvolumen anbringen. Die Menge von Xanthanwasserstoff bei Reaktionsbeginn lässt sich nur schwierig exakt bestimmen, es konnte jedoch durch besondere Versuche festgestellt werden, dass sie nicht 0,5 % des Trockengewichtes übersteigt. Sie wurde beim Berechnen der Versuche vernachlässigt.

Tab. 2. Umlagerung von Persulfocyan säure. $t = 20^\circ \pm 0,02$.

Reaktionsz. 4 Std.			Reaktionsz. 6 Std.			Reaktionsz. 4 Std.			
p_o	V	G	p_o	V	G	p_o	V	C_{HCl}	G
1,55	103,0	0,112	1,63	103,5	0,109	1,37	203,8	0,0195	0,079
1,59	102,8	0,110	1,68	102,7	0,107	1,29	203,9	0,0195	0,078
2,54	104,6	0,124	2,42	104,7	0,119	1,78	206,1	0,0193	0,087
2,47	103,9	0,126	2,38	105,0	0,118	1,78	206,0	0,0193	0,087
3,42	105,3	0,144	3,42	106,7	0,137	2,78	208,7	0,0191	0,0103
3,39	105,9	0,145	3,51	107,3	0,136	2,81	208,9	0,0190	0,0104
Reaktionsz. 4 Std.					Reaktionsz. 4 Std.				
p_o	V	C_k	C_{HCl}	G	p_o	V	C_k	G	
2,73	104,0	0,0101	0,0096	0,325	1,61	102,5	0,0100	0,244	
2,82	103,6	0,0101	0,0579	0,503	1,74	102,6	0,0100	0,242	
2,88	104,1	0,0101	0,0960	0,622	2,51	105,0	0,0099	0,282	
3,77	106,1	0,0101	0,0942	0,694	3,43	107,1	0,0099	0,325	
5,72	108,8	0,0102	0,0919	0,935	5,24	110,5	0,0100	0,404	
5,72	108,6	0,0101	0,282	1,437	5,28	110,7	0,0100	0,415	

* Das Abfiltrieren des Xanthanwasserstoffs kann und soll im Laufe einer Viertelstunde abgeschlossen sein.

** Wenn der Bicarbonatzusatz wie oben angegeben bemessen wird, gibt das Filtrat mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag, weshalb Fehler zufolge unvollständigen Auswaschens der Persulfocyan säure nicht zu befürchten sind.

Wenn die Umlagerung bei Gegenwart von $[bb_1]$ -Säure als Katalysator studiert wird, ist als Lösungs- und Verdünnungsmittel statt Wasser gesättigte Xanthanwasserstofflösung zu verwenden, und die quantitative Bestimmung der nicht umgelagerten Säure geschieht in diesem Fall nach der zweiten Methode, also ohne Eindampfen zur Trockenheit.

Die Reaktionstemperaturen waren 19° und 20° und die Zeiten 4 und 6 Stunden. Der Reaktionsbeginn wurde 5 Minuten nach dem Einsetzen des Turbinierens gesetzt.

Tab. 3. Umlagerung von Persulfocyan säure. $t = 19^\circ \pm 0,02$.

Reaktionsz. 4 Std.			Reaktionsz. 4 Std.			
p_o	V	G	p_o	V	C_k	G
1,62	102,4	0,095	1,65	102,4	0,0100	0,222
1,68	102,8	0,097	1,70	102,4	0,0100	0,224
2,45	104,2	0,108	2,51	104,0	0,0100	0,261
2,51	104,1	0,108	2,51	104,3	0,0100	0,259
3,57	106,0	0,122	3,35	106,0	0,0101	0,293
3,56	105,9	0,122	3,43	105,7	0,0101	0,297

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Messresultate von Versuchen in reinem Wasser und von solchen mit $[bb_1]$ -Säure als Katalysator. In Tab. 2 sind auch Messungen, wo statt Wasser stark verdünnte Salzsäure als Lösungsmittel diente, eingetragen. Unter p_o sind die auf 100 ml umgerechneten Mengen von trockner, fester Persulfocyan säure nach Sättigung der Lösung eingeführt, unter V das korrigierte Reaktionsvolumen, unter C_k und C_{HCl} Katalysatorkonzentrationen in Molarität und unter G die auf 100 ml umgerechnete durchschnittliche Umlagerungsgeschwindigkeit in Gramm pro Stunde.

Es geht aus den Tabellen hervor, dass die Umlagerung von Persulfocyan säure in reinem Wasser entgegen dem, was man früher annahm, eine verhältnismässig langsame Reaktion ist und dass das Misslingen der Versuche von Klason und Hantzsch, die Säure zu isolieren, unmöglich deren Unbeständigkeit zugeschrieben werden kann. Ferner wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Menge der nicht gelösten Säure durchgehend anwächst. Dieses kann nicht durch ein Anwachsen der Löslichkeit mit der Menge fester Persulfocyan säure erklärt werden, da der Gang der Löslichkeit dafür gar zu schwach ist, weshalb diese Tatsache kaum anders zu deuten ist,

als dass sich ausser der homogenen auch eine heterogene Reaktion abspielt. Ein Vergleich zwischen den Messungen bei 19° und 20° ergibt, dass der Temperaturkoeffizient rund 10 % beträgt; in diesem ist jedoch auch der durch die Löslichkeitsänderung bedingte Effekt mitwirkend. Besonders auffallend ist das starke Anwachsen der Geschwindigkeit der durch $[bb_1]$ -Säure katalysierten Reaktion mit der Chlorwasserstoffkonzentration, während diejenige der nicht katalysierten unter denselben Bedingungen abnimmt. Dieses Anwachsen ist wahrscheinlich durch das Zurückdrängen der Dissoziation der $[bb_1]$ -Säure durch den Chlorwasserstoff zu erklären, wenn man die an und für sich nicht unwahrscheinliche Annahme macht, dass die undissoziierte Säure einen wesentlich stärkeren katalytischen Effekt hat als das primäre Anion. Die Abnahme der Geschwindigkeit bei Zusatz von reinem Chlorwasserstoff ist auch sicher als ein Aciditätseffekt zu erklären, bedingt durch die Verkleinerung der Konzentration der primären Anionen der Persulfocyanäure.

Xanthanwasserstoff hat eine gewisse Verwendung für Synthesen von sowohl cyclischen wie acyclischen Verbindungen gefunden. In der diesbezüglichen Literatur wird selten angegeben, wie das Ausgangsmaterial dargestellt und gereinigt worden ist. Man bleibt deshalb meistens im Unklaren, ob dieses von reinem Xanthanwasserstoff oder von Gemengen davon mit Persulfocyanäure ausgemacht wurde. Da nicht ohne weiteres angenommen werden kann, dass die Isomeren in allen Fällen gleich reagieren, scheint eine Revision vieler dieser Versuche notwendig zu sein.

Einen mit Persulfocyanäure analogen Bau besitzt Oxy-dithiocyanäure, über deren Darstellung und Eigenschaften der Verf. früher berichtet hat. Sie ist als Hydroxy-mercapto-thiodiazol $[ab_1]$ zu formulieren. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass diese Säure, wenn sie aus einem Alkalisalz in Freiheit gesetzt wird, sich in wässriger Lösung so rasch in das isomere cyclische Disulfid Oxo-imido-dithioazolidin (Rhodanhydrat) umwandelt, dass eine Messung der Geschwindigkeit dieser Umwandlung ausgeschlossen scheint⁵.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde festgestellt, dass Persulfocyanäure entgegen was man früher annahm leicht als feste Substanz isolierbar ist.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Säure wurde ausgearbeitet.

Die Löslichkeit der Säure in Wasser wurde ermittelt, ebenso die Löslichkeit in wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff und Natriumacetat verschiedener Konzentration.

Aus den Löslichkeiten in den beiden letzten Medien wurde die primäre Dissoziationskonstante (Konzentrationskonstante) der Säure berechnet.

Die Umlagerung der Persulfocycansäure in Xanthanwasserstoff wurde in Wasser studiert. Es wurde dabei gefunden dass die Geschwindigkeit in einen homogenen und einen heterogenen Teil zerfällt. Die Umlagerung wird durch verschiedene Stoffe katalysiert, namentlich durch Sulfhydrylverbindungen. Besonders untersucht wurde der katalytische Effekt von Dimercapto-thiodiazol [bb₁] eine mit Persulfocycansäure isomere Verbindung. Diese Katalyse wird durch Chlorwasserstoff stark beschleunigt, andererseits bewirkt reiner Chlorwasserstoff eine Herabsetzung der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Das Bedürfnis einer Revision älteren Untersuchungen über Umsetzungen von Persulfocycansäure und Xanthanwasserstoff wurde hervorgehoben.

LITERATUR

1. Klason, P. *Journ. pr. Ch.* [2] 38 (1888) 375.
2. Hantzsch, A., und Wolvekamp, M. *Ann.* 331 (1904) 272.
3. Söderbäck, E. *Svensk Kem. Tid.* 57 (1945) 62.
4. Klason, P. *Journ. pr. Ch.* [2] 38 (1888) 368.
5. Söderbäck, E. *Ann.* 465 (1928) 198.

Eingegangen am 14 Juli, 1947.