ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen; von *Aug. Kekulé* und *E. Linnemann*.

Die Versuche, die wir im Folgenden mittheilen wollen, sind durch eine Vorstellung veranlaßt worden, die wir uns über die Art der Entstehung und über die Constitution einiger organischer Schwefelverbindungen gebildet hatten.

Man erinnert sich der eigenthümlichen Körper, die schon Desains durch Einwirkung von Jod auf die Salze der Xanthogensäure und auf die analogen Methyl- und Amylverbindungen erhalten hat, und die Debus später ausführlicher untersuchte. Man weiß, daß von dem letztgenannten Forscher eine entsprechende Verbindung auch aus den Salzen der Aethylmonosulfocarbonsäure erhalten wurde. Die so dargestellten Körper, obgleich offenbar durch ausnehmend einfache Reactionen erzeugt, haben seither allen theoretischen Betrachtungen eigenthümliche Schwierigkeiten entgegengesetzt. So sagt Debus *) gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung über diesen Gegenstand: „die Desains'sche Verbindung würde sich ansehen lassen als :

*) Diese Annalen LXXII, 23.

nach der von Berzelius aufgestellten Theorie könnte man diesen Körper als eine Verbindung von kohlen-saurem Aethylbioxyd mit Aethylbisulfocarbonat, nach der Formel :

betrachten.“ Die aus äthylmonosulfocarbonsauren Salzen dargestellte Verbindung läßt natürlich dieselbe Interpretation zu. Debus führt in einer zweiten Abhandlung*) beide Substanzen auf als :

$\text{AeO}_2, 2 \text{CS}_2$ saures schwefelkohlen-saures Aethylbioxyd (Aethylbioxysulfocarbonat).

$\text{AeS}_2, 2 \text{CO}_2$ saures kohlen-saures Aethylbisulfuret.

Diese Auffassung, obgleich sie mit den Grundsätzen der dualistischen Anschauung im Widerspruch steht, insofern sie ein Bioxyd oder ein Bisulfid als die Rolle der Basis spielend annimmt, wurde seitdem von den meisten Chemikern beibehalten; aber man hat doch bisweilen auf das Unwahrscheinliche dieser Vorstellung aufmerksam gemacht**).

Die Gerhardt'sche Typentheorie war in Erklärung dieser Verbindungen nicht glücklicher; und die von Gerhardt selbst gebrauchten Formeln ***) :

Persulfure éthyl-sulfocarbonique $\text{C}_2\text{O}_4\left|\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\right.$
(bicarbonate de bisulfure d'éthyle) $\text{C}_2\text{O}_4\left|\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\right.$

Persulfure éthyl-disulfocarbonique $\text{C}_2\text{O}_4\left|\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\right.$
(bioxysulfocarbonate d'éthyle) $\text{C}_2\text{S}_4\left|\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\right.$

weichen von den früher benutzten im Grund nur darin ab, dafs sie die Moleculargröfse verdoppeln.

Auch den späteren Anhängern der neueren Typentheorie scheint die wahre Natur dieser Verbindungen entgangen zu

*) Diese Annalen LXXV, 145.

**) Kolbe, Lehrbuch der org. Chemie I, 218 bis 219.

***) Gerhardt, Traité de Chim. org. I, 171.

sein. So sagt z. B. Limpricht in seinem trefflichen Lehrbuch *) : „Wir müssen gestehen, daß uns die Constitution der Verbindung : $C_6H_{10}O_2S_4$, von Debus Aethylbioxysulfocarbonat genannt, noch unbekannt ist und daß es daher auch an einem passenden Namen für dieselbe fehlt“; und später : „für die Verbindung : $C_6H_{10}O_4S_2$ wagen wir noch nicht eine rationelle Formel aufzustellen“.

Es schien uns nun, als ob aus der Bildungsweise der betreffenden Verbindungen eine höchst einfache Ansicht über ihre chemische Natur abgeleitet werden könne **). Die Bildung dieser Körper erklärt sich nämlich in folgender Weise. Wenn Jod auf ein äthylmonosulfocarbonsaures oder ein äthyl-disulfocarbonsaures Salz einwirkt, so entzieht ein Molecul Jod zwei Moleculen des angewandten Salzes die zwei Atome Metall, um zwei Molecule Metalljodid zu erzeugen. Die Reste der beiden organischen Molecule vereinigen sich, indem jeder gewissermaßen die Rolle eines einatomigen Radicals spielt, und es entsteht so eine Substanz, die, im Sinn der Wasserstoffsäuretheorie, die Zusammensetzung des Radicals der angewandten Säure zeigt :

Aethylmonosulfocarbonsäure $C_6H_5O_2S, H$ giebt : $C_6H_5O_2S$ | Aethylmono-
 $C_6H_5O_2S$ | sulfocarbon-
sulfid.

Aethyl-disulfocarbonsäure $C_6H_5O_2S_2, H$ giebt : $C_6H_5OS_2$ | Aethyl-disul-
 $C_6H_5OS_2$ | focarbon-
sulfid.

Drückt man die angewandten Säuren durch typische Formeln aus, welche die Säuren, als einbasisch, vom einfachen Wassertypus herleiten, so hat man :

*) Limpricht, Lehrbuch der org. Chemie I, 368 u. 370.

**) Vgl. auch Kekulé, Lehrb. d. org. Chemie I, 720 u. 723.

und für die durch Einwirkung von Jod entstehenden Substanzen :

So geschriebene Formeln zeigen deutlich, daß die durch Einwirkung des Jods entstehenden Producte Bisulfide sind. Man sieht leicht, daß sie sich zu den entsprechenden Säuren genau eben so verhalten, wie das Aethylbisulfid zum Mercaptan.

Diese einfache Analogie wird wieder einigermaßen verhüllt, wenn man die betreffenden Säuren durch weiterauflösende rationelle Formeln ausdrückt; das heißt, durch Formeln, welche an die Entstehung dieser Körper aus Schwefelkohlenstoff und an ihre Beziehungen zu den Aethern der Kohlensäure erinnern.

Man hat dann für die Säuren selbst die folgenden Formeln :

und für die durch Einwirkung von Jod entstehenden Bisulfide :

Bei dieser Schreibweise der Formeln tritt nun eine vollständige Analogie der beiden Aethylsulfocarbonsäuren mit der unterschweifigen Säure hervor, die bekanntlich, nach Odling's Vorschlag, von der neuen Typentheorie ebenfalls dem intermediären Typus : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ zugezählt wird. Die aus der unterschweifigen Säure, oder vielmehr aus ihren

Salzen, durch Einwirkung von Jod entstehende Tetrathion-
säure erscheint dann den erwähnten Aethylsulfocarbonsulfiden
vollständig analog :

Aus den angeführten Beispielen haben wir durch Ver-
allgemeinerung den Schlufs ziehen zu können geglaubt, dafs
bei Einwirkung von Jod auf metallhaltige Schwefelverbin-
dungen in all den Fällen, in welchen der Schwefel dem
Typus zugehört (also bei Kohlenstoffverbindungen dann, wenn
der Schwefel nur durch die Hälfte seiner Affinität direct mit
dem Kohlenstoff verbunden ist), eine Reaction in der Weise
eintritt, dafs zwei Molecule der Schwefelverbindung sich unter
Austritt von zwei Atomen Metall zu einem Molecul eines
Bisulfids vereinigen. Die bis jetzt bekannten Reactionen der
Art schienen uns aber deshalb nicht vollständig beweisend,
weil die untersuchten Körper nicht hinlänglich einfach zu-
sammengesetzt sind. Sie gehören nicht dem einfachen Was-
sertypus (Typus : H_2S), sondern dem intermediären Typus :
 $\text{H}_2\ominus + \text{H}_2\text{S}$ an; und man mufs daher annehmen, dafs für sie
die Einwirkung des Jods sich nur auf diejenige Seite des
Moleculs erstreckt, in welcher der Schwefel enthalten ist. Es
schien uns daher nöthig, die Einwirkung des Jods auf ein-
fachere Schwefelverbindungen zu untersuchen, und wir haben
dazu zunächst die einfachsten Sulfhydrate der organischen
Chemie, das Aethylsulfhydrat (Mercaptan) und das Acetyl-
sulfhydrat (Thiacetsäure) gewählt.

Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid. — Trägt
man in eine wässrige Lösung von Natriummercaptid allmählig
Jod ein, so findet unter Wärmeentwicklung eine lebhaft

Reaction statt. Die Farbe des Jods verschwindet und es scheidet sich eine ölarartige, auf der Salzlösung schwimmende Flüssigkeit aus, die alle Eigenschaften des *Aethylbisulfids* besitzt. Wendet man etwas weniger Jod an, als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, so ist die Reinigung des Productes ausnehmend leicht. Das mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel geht fast vollständig bei 151 bis 152° über; der Siedepunkt des *Aethylbisulfids* ist 151°.

Bei einer Schwefelbestimmung gaben 0,2658 Grm. 1,0129 Grm. schwefelsauren Baryt, wonach die Substanz 52,26 pC. Schwefel enthält. Das *Aethylbisulfid* enthält 52,45 pC.

Einwirkung von Jod auf thiacepische Salze. — Zur Darstellung der Thiacetäure haben wir uns der Methode bedient, die der eine von uns vor längerer Zeit angegeben hat *). Nach mehrfachen Versuchen haben wir es zweckmässig gefunden, in der folgenden Weise zu verfahren. Man bringt 300 Grm. Fünffach-Schwefelphosphor **) und 108 Grm. Essigsäurehydrat in eine Retorte, die so gewählt ist, dass das Gemisch möglichst genau die Hälfte der Retorte erfüllt. Man erhitzt dann bis die Reaction eintritt, nimmt die Lampe weg und fängt nur den Theil des Productes auf, der durch die bei der Reaction selbst erzeugte Wärme überdestillirt. Wir haben so aus 650 Grm. Essigsäure und 1800 Grm. Schwefelphosphor, bei einmaliger Rectification des Productes, 240 Grm. reine und völlig farblose, bei 92 bis 95° siedende Thiacetäure erhalten und ausserdem etwa die gleiche

*) Diese Annalen XC, 309.

**) Zur Darstellung des Phosphorpentasulfids aus amorphem Phosphor und Schwefel ist es vorthellhaft, statt der Schwefelblumen gepulverten Stängenschwefel anzuwenden; die Reaction ist dann weit weniger lebhaft und man kann ohne Nachtheil sehr grosse Mengen auf einmal darstellen.

Menge einer weniger reinen, bei 95 bis 110° siedenden Säure *).

Wir haben die Einwirkung des Jods auf das Natron-, das Kali- und das Barytsalz der Thiacetsäure versucht. Die Reaction ist bei den drei Salzen dieselbe; es entsteht Metalljodid und Acetylbisulfid:

Zur Darstellung des Acetylbisulfids trägt man in die schwach saure Lösung eines thiacetsauren Salzes unter Umschütteln allmählig Jod ein. Man kann ohne Nachtheil so lange Jod zufügen, bis die braune Farbe anfängt beständig zu werden; man hat dann nur nöthig, durch Zusatz von etwas thiacetsaurem Salz das überschüssige Jod wieder wegzunehmen. Während der Einwirkung scheidet sich am Boden des Gefäßes eine gelbe Flüssigkeit aus, die unreines Acetylbisulfid ist. Dieses Rohproduct enthält freien Schwefel, der durch Einwirkung des Wassers auf das Acetylbisulfid entsteht. Seine Reinigung wird dadurch besonders erschwert, da es bei der Destillation vollständige Zersetzung erleidet und da es bei Einwirkung von Wasser allmählig zersetzt wird.

Die Reinigung des Acetylbisulfids gelingt am besten auf folgende Weise. Man wäscht das Rohproduct mit kaltem Wasser, trocknet über Chlorcalcium und filtrirt ab. Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, die bei Winterkälte allmählig

*) Es ist nach unseren Erfahrungen bei Darstellung der Thiacetsäure durchaus ungeeignet, das Gemenge von Schwefelphosphor und Essigsäure längere Zeit mit aufsteigendem Kühlrohr zu erhitzen, wie dieß Ulrich vorschreibt (diese Annalen CIX, 273). Die Thiacetsäure erleidet schon bei jeder Rectification eine geringe Zersetzung; sie zersetzt sich leicht, wenn man sie mit Schwefelphosphor oder den bei ihrer Darstellung entstehenden phosphorhaltigen Producten erhitzt. In der That erhielt auch Ulrich nur etwa den fünften Theil vom Gewicht der angewandten Essigsäure.

krystallinisch erstarrt. Das dem Chlorcalcium anhaftende Product kann man in Aether oder in Schwefelkohlenstoff lösen; oder man kann auch vor dem Trocknen Aether oder Schwefelkohlenstoff zusetzen. Das angewandte Lösungsmittel wird dann durch Verdunsten im luftleeren Raum entfernt. Das so erhaltene Acetylbisulfid ist immer noch gelb gefärbt und enthält noch überschüssigen Schwefel. Es ist flüssig über 20° und erstarrt vollständig bei etwa 0° . Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von 15 bis 17° aus, so krystallisirt es zum Theil. Man gießt dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und wiederholt dieselbe Operation mehrmals mit dem flüssig gebliebenen Theil und mit den durch Wärme geschmolzenen Krystallen. Die Krystalle sind jedesmal weniger gefärbt und weniger durch freien Schwefel verunreinigt, als der flüssig gebliebene Theil; aber eine vollständige Reinigung kann so nicht erzielt werden. Diese gelingt nur in folgender Weise. Man löst die durch Krystallisation gereinigte Substanz in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und setzt die Lösung der Kälte aus. Man erhält so direct keine Krystalle; wenn man aber in die abgekühlte Lösung ein kleines Stück von festem Acetylbisulfid einbringt, so entstehen allmählig große farblose und völlig durchsichtige Krystalle, die meist sehr schön ausgebildet und bisweilen 2 Centimeter lang und $\frac{1}{2}$ Centimeter dick sind.

Das reine Acetylbisulfid schmilzt bei 20° ; es besitzt einen eigenthümlichen, wenig hepatischen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von Wasser wird es schon in der Kälte allmählig zersetzt; die Zersetzung erfolgt rasch beim Kochen; es scheidet sich freier Schwefel aus, während die Lösung Thiacetsäure enthält, die leicht an ihrem charakteristischen Bleisalz erkannt wird. Alkalien und kohlensaure Alkalien zersetzen es rasch. Von concentrirter Salpetersäure

wird es augenblicklich mit explosionsartiger Zersetzung zerstört. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und Essigsäure; eine organische Sulfosäure konnte unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden werden. Auch durch Hitze erleidet das Acetylbisulfid Zersetzung. Unterwirft man es der Destillation, so geht bei 93° Thiaccetsäure über; das Thermometer steigt dann fortwährend, bis 160°, die Destillate werden immer dunkler gefärbt und in der Retorte bleibt eine mit freiem Schwefel gemischte Kohle. Die höher siedenden Antheile dieses Destillats zeigen eine grofse Aehnlichkeit mit dem Rückstand, der bei der Rectification der Thiaccetsäure selbst zuletzt übergeht. Sie geben wie dieser Rückstand stark riechende und heftig zu Thränen reizende Dämpfe, und scheinen einen eigenthümlichen Körper zu enthalten, der, wie es scheint, auch noch bei anderen Zersetzungen der Thiaccetsäure, z. B. bei trockener Destillation des thiaccetsauren Blei's oder bei Einwirkung von Quecksilber auf Acetylbisulfid entsteht.

Den zuletzt erwähnten Versuch, Einwirkung von Quecksilber auf Acetylbisulfid, hatten wir in der Hoffnung angestellt, dem Acetylbisulfid den Schwefel entziehen zu können, um so das Radical Acetyl zu isoliren. Wir fanden, dafs sich schon bei Temperaturen, die weit niedriger sind als der Siedepunkt des Wassers, leicht Schwefelmetall bildet; aber es gelang nicht, ein schwefelfreies Product zu erhalten.

Zwei mit reinem Acetylbisulfid ausgeführte Schwefelbestimmungen gaben folgende Resultate :

- 1) 0,2572 Grm. gaben 0,8022 Grm. schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,2838 " " 0,8882 " " "

Die Formel $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_3\Theta \end{smallmatrix} \text{S}_2$ verlangt :

Theorie		Versuch	
		1)	2)
S	42,66	42,78	42,91.

Da wir von der Darstellung der Thiacetsäure noch eine beträchtliche Menge annähernd reiner Säure zur Verfügung hatten, haben wir es für geeignet gehalten, noch einen weiteren Versuch anzustellen, der uns, von theoretischem Gesichtspunkt aus, nicht ganz ohne Interesse schien.

Man weiß, daß von den strengen Anhängern der neuen Typentheorie öfter behauptet wurde, eine einbasische Säure, die sich vom einfachen Wassertypus ableitet, sei nicht fähig durch directen Wasserverlust das zugehörige Anhydrid zu erzeugen. Man hielt eine solche Reaction für unmöglich, weil das Molecul des Säurehydrats kein fertig gebildetes Wasser enthält. Man sieht nun leicht ein, daß ein Argument der Art nur wenig Werth besitzt, denn es könnte in gewissen Fällen vorkommen, daß zwei Molecule des Säurehydrats durch wechselseitige Zersetzung in Wasser und Anhydrid zerfallen :

Zersetzungen dieser Art sind in der That für viele Fälle beobachtet worden, und wenn sie bei den fetten Säuren nicht stattfinden, so hat dieß offenbar seinen Grund nur darin, daß durch die im betreffenden Fall herrschenden Affinitäten eher eine Zersetzung in umgekehrtem Sinn stattfindet; d. h., daß das Anhydrid mit Wasser doppelte Zersetzung zeigt, um so zwei Molecule des Hydrats zu erzeugen. Man kann vom allgemeinen Standpunkt aus vorhersagen, daß es durch Modification der in den Verbindungen enthaltenen Elemente gelingen muß, die Affinitäten so umzuändern, daß dieselbe typische Zersetzung im umgekehrten Sinn verläuft. Wenn man z. B. in der oben gegebenen Gleichung den typischen Sauerstoff durch Schwefel und den Wasserstoff durch Blei ersetzt, so hat man :

und man wird es in diesem Fall gewiß für wahrscheinlicher halten, daß das thiacetsaure Blei in Schwefelblei und Thiacetsäureanhydrid zerfällt, als daß sich umgekehrt Schwefelblei mit Thiacetsäureanhydrid zu thiacetsaurem Blei vereinigt.

Der Versuch hat gezeigt, daß die Reaction wirklich in diesem Sinne erfolgt, aber die Zersetzung des thiacetsauren Blei's ist nicht so einfach, als es hätte erwartet werden dürfen; vielleicht nur weil das Thiacetsäureanhydrid selbst beim Erhitzen Zersetzung erleidet. Erhitzt man nämlich trockenes thiacetsaures Blei, so tritt bei 150° Zersetzung ein; es entsteht Schwefelblei und eine überdestillirende Flüssigkeit, die indess bei der Rectification keinen constanten Siedepunkt zeigt. Der bei 120° siedende Theil (Siedepunkt des Thiacetsäureanhydrids) besitzt die Eigenschaften und annähernd auch die Zusammensetzung des Thiacetsäureanhydrids. Es ist ein gelbgefärbtes Oel von dem charakteristischen Geruch des Thiacetsäureanhydrids. Es ist unlöslich in Wasser und zerfällt in Berührung mit Wasser in der Kälte langsam, rasch beim Kochen, unter Bildung von Thiacetsäure. Eine Schwefelbestimmung gab 14,78 pC. Schwefel; das Thiacetsäureanhydrid enthält 15,68 pC.

Bei Erwähnung dieses Versuches glauben wir noch darauf aufmerksam machen zu müssen, daß er nicht gerade als absolut beweisend für die Frage, zu deren Lösung er angestellt wurde, angesehen werden kann. Da nämlich das Blei selbst mindestens für zweiatomig gehalten werden muß, so könnte man es für nöthig erachten, die Formel des thiacetsauren Blei's zu verdoppeln; und man könnte für sein Zerfallen darin eine Erklärung finden, daß das Molecul neben Schwefelblei Thiacetsäureanhydrid enthält, und daß es somit,

gerade so wie die Hydrate der zweibasischen Säuren, sich durch Spaltung zersetzen kann :

Das thiacetsaure Silber, welches man zu demselben Versuch hätte verwenden können, zersetzt sich leider mit solcher Leichtigkeit, daß es nicht wohl in größeren Mengen erhalten werden kann. Das thiacetsaure Kali aber widersteht sehr hohen Temperaturen; es kann bis etwa 200° erhitzt werden ohne sich zu zersetzen und es verwandelt sich dann in eine schwarze Masse, ohne flüchtige Producte zu erzeugen.

Die Bildung des Acetylbisulfids durch Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze und die entsprechende Bildung des Aethylbisulfids aus Mercaptan scheinen uns hinlänglich beweisend für die Richtigkeit der Ansicht, die wir oben über die Art der Einwirkung des Jods auf eine gewisse Klasse von Schwefelverbindungen ausgesprochen haben.

Man kann daher jetzt mit ziemlicher Sicherheit behaupten, daß die Aethylmonosulfocarbonsäure dem Typus: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ zugezählt, und daß in ihr das Radical Carbonyl angenommen werden muß; mit anderen Worten, daß sie durch die erste der folgenden zwei Formeln ausgedrückt werden muß :

Man kann ferner die Tetrathionsäure durch eine typische Formel darstellen, welche in einfacher Weise ihre Beziehungen zur unterschwefligen Säure ausdrückt, und welche ferner an ihre Beziehungen zu den übrigen Säuren des Schwefels erinnert, in denen die Typentheorie das Radical Sulfuryl: $\text{S}\Theta_2$ annimmt.

Wir halten es für geeignet, bei der Gelegenheit typische Formeln mitzutheilen, durch welche die neuere Typentheorie die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels ausdrücken kann. Wir glauben aber dabei die Erklärung abgeben zu müssen, daß unserer Ansicht nach die Typentheorie in ihrer Anwendung auf Mineralchemie, in den meisten Fällen wenigstens, keine wesentlichen Vortheile darbietet; daß es vielmehr geeignet ist, sich, wie dieß Odling thut, mit rein empirischen Formeln zu begnügen, die dann aber synoptisch, d. h. so geschrieben werden müssen, daß sie Analogieen und Beziehungen klar hervortreten lassen, oder aber, daß man, wenn man in der Erklärung der chemischen Phänomene weiter gehen will, die Principien der Theorie der Atomigkeit der Elemente annehmen muß, wie dieß der eine von uns schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat.

In der Mineralchemie bietet, wie erwähnt, die typische Anschauung nur selten besondere Vorzüge dar; unter diesen wenigen Beispielen befinden sich aber gerade die Säuren des Schwefels, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht.

Typus	H ₂	H ₂ O	H ₂ S
	$\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{S}}}\text{O}$ Schwefligsäure- anhydrid	$\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{S}}}\text{O}_2, \text{O}$ Schwefelsäure- anhydrid	$\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{S}}}\text{O}, \text{S}^*)$
+ H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ Schwefligsäure- hydrat	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Schwefelsäure- hydrat	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ Unterschweifige Säure
+ 2 H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Dithionsäure (Unterschweifelsäure)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\}$ Nordhäuser Vitriolöl	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{S}'\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ Trithionsäure

*) Pentathionsäure ?

Man sieht leicht, daß die schweflige Säure sich zur Schwefelsäure genau verhält wie der Wasserstoff zum Wasser. Die Unterschwefelsäure ist, so zu sagen, die schweflige Säure des Nordhäuser Vitriolöls. Die Trithionsäure steht zum Nordhäuser Vitriolöl in derselben Beziehung, wie die unterschweflige Säure zum gewöhnlichen Schwefelsäurehydrat u. s. w.

An diese Körper reiht sich dann weiter die Tetrathionsäure an, die, wie oben gezeigt wurde, als ein der unterschwefligen Säure entsprechendes Bisulfid betrachtet werden kann.

Da die Trithionsäure von einem intermediären Typus : $2\text{H}_2\Theta + \text{H}_2\text{S}$ abgeleitet werden kann, so könnte sie vielleicht bei Einwirkung von Jod, ähnlich wie die unterschweflige Säure, Wasserstoff eliminiren und so eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels erzeugen, welche die Zusammensetzung $\text{S}_6\Theta_{12}\text{H}_2$ zeigen muß und die von der älteren dualistischen Anschauungsweise durch die Formel $\text{S}_6\text{O}_{11}, \text{HO}$ ausgedrückt werden müßte.

Wir sind damit beschäftigt, diese Hypothese durch den Versuch zu prüfen und wir haben außerdem die Absicht, Jod auf Thiobenzoësäure und auf einige andere organische Sulphydrate von complicirterer Zusammensetzung einwirken zu lassen.