

Einnehmen der stark riechenden Fractionen eine Schädigung. Er fügt aber diesen Angaben hinzu: »Nun möchte ich bemerken, dass die Sache sich beim Menschen insofern anders verhält, als der penetrante Geruch beim Menschen zu Blutdrucksstörungen vom nervus trigeminus aus führt, auch zu ohnmachtähnlichen Erscheinungen Veranlassung geben kann.«

Technologisches Institut der Universität Berlin.

297. A. Gutmann: Ueber die Reduction der Tetrathionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit.

(Eingeg. am 6. April 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

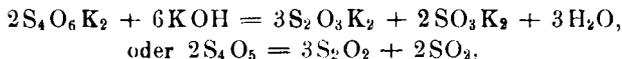
Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumthiosulfat wird, wie R. F. Weinland und der Verfasser dieses früher¹⁾ gefunden haben, dem Natriumthiosulfat 1 Atom Schwefel entrisen, wobei es in Sulfit übergeht, während sich aus dem Arsenit Natriummonosulfoxyarsenat²⁾ bildet:



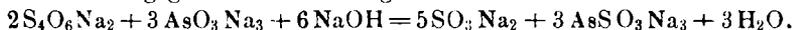
Diese Reduction des Thiosulfates zu Sulfit ist die seiner Bildung aus Sulfit und Schwefel gerade entgegengesetzte Reaction.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer Untersuchung über das Verhalten von Natriumtetrathionat gegen Natriumarsenit und Natriumstannit in alkalischer Lösung mitgetheilt.

Da Fordos und Gelis³⁾ gefunden hatten, dass Kaliumtetrathionat beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge in Thiosulfat und Sulfit zerfällt:

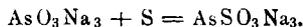


vermuthete ich, dass bei der Einwirkung von Arsenit auf Natriumtetrathionat lediglich Sulfit und Natriummonosulfoxyarsenat entstehen würden, indem das Arsenit mit dem zunächst gebildeten Thiosulfat in der oben angegebenen Weise reagiren würde:



¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 409 [1898].

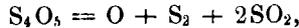
²⁾ Dieses Salz wurde zuerst von Preis (Ann. d. Chem. 257, 178 [1890]) durch Kochen von arseniger Säure mit Natriumsulfid dargestellt. Später erhielten es Weinland und Rumpf (Zeitschr. für anorg. Chem. 14, 42 [1897]) beim Kochen von tertiärem Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefel:



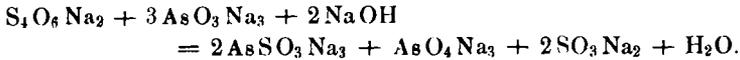
³⁾ Ann. chim. phys. [3] 8, 349 [1843]; Ann. d. Chem. 44, 227 [1842]; Gmelin-Kraut, 6. Aufl., I., 2, 178.

Als ich aber die Reactionsflüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liess, erhielt ich bei wechselnden Mengen Arsenit und Tetrathionat neben Krystallisationen von Sulfit und Monosulfoxyarsenat stets auch eine solche von tertiärem Natriumarsenat. Die Bildung von Sulfat oder von Natriumsulfarsenat oder Natriumdisulfoxyarsenat ($\text{AsS}_2\text{O}_2\text{Na}_3$) wurde nicht beobachtet.

Quantitative Bestimmungen¹⁾ der Menge des gebildeten Arsenates ergaben nun, dass 1 Mol. Tetrathionat bei seinem Zerfall stets 1 Mol. Arsenat lieferte, somit unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff reagirt, mag das Tetrathionat oder das Arsenit im Ueberschuss sein. Hiernach zerfällt die Tetrathionsäure unter diesen Umständen im Sinne folgender Gleichung:

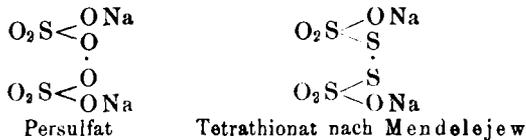


bezw. mit Arsenit formulirt:



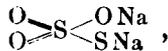
Diese Zersetzung der Tetrathionsäure in Sauerstoff, Schwefel und schweflige Säure ist sehr bemerkenswerth.

Mit der üblichen Mendelejew'schen Formulirung der Tetrathionate, wonach sie 2 Atome Schwefel in superoxydartiger Bindung enthalten und als Persulfate erscheinen, in welchen die beiden Superoxydsauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind:



lässt sich ihre Zersetzung durch Arsenit—Abgabe von 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Schwefel und Bildung von schwefliger Säure — nur schwer in Einklang bringen.

Diese Formulirung der Tetrathionate beruht auf derjenigen des Natriumthiosulfates als



welche sich auf den Zerfall des Bunte'schen²⁾ Natriumäthylthiosulfates in Mercaptan und Schwefelsäure unter dem Einfluss von Säuren stützt.

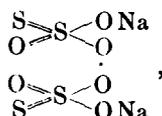
¹⁾ S. unten im experimentellen Theil.

²⁾ Diese Berichte 7, 646 [1874].

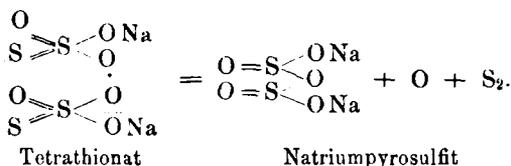
Indessen lässt sich mit dieser Formel des Thiosulfates seine Reduc-
tion zu Sulfit durch Arsenit schlecht vereinigen. Diese Reaction würde
eher von einem Thiosulfat der isomeren Formel



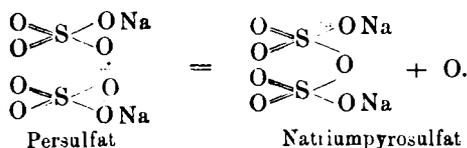
zu erwarten sein. Leitet man von dieser Formel des Thiosulfates
das Tetrathionat ab, so erhält man



wobei Tetrathionsäure als eine Ueberschwefelsäure mit Ersatz von 2
doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatomen durch Schwefel
erscheint. Diese Säure würde unter dem Einflusse von Reduc-
tionsmitteln so zerfallen, wie ich es für das Tetrathionat beobachtet habe,
nämlich unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen
Schwefel, wobei Sulfit entsteht:



Jenes eine Atom Sauerstoff verliert auch die Ueber-
schwefelsäure unter dem Einflusse von Reducionsmitteln; dabei
entsteht Sulfat.



Natriumstannit reducirt Tetrathionat in alkalischer Lösung
ebenfalls zu Sulfit, indem es selbst in Sulfostannat und Stannat
übergeht; je nach der Arbeitsweise erhält man auch noch eine Ab-
scheidung von Stannosulfid. Den Verlauf dieser Reaction habe ich
nicht quantitativ verfolgt.

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen benutzte Natriumtetrathionat, $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat dar-
gestellt und nach der Angabe von v. Klobukow¹⁾ vom Jodnatrium

¹⁾ Diese Berichte 18, 1869 [1885].

mittels Alkohol getrennt. Es bildete ein farbloses Krystallpulver. Seine wässrige Lösung reagierte neutral; in ihr erzeugte Chlorbaryum keine Fällung, das Salz war also frei von Sulfat und Sulfit. Ausserdem wurde die wässrige Lösung durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung gelb gefärbt. Thiosulfat und Sulfit waren demnach nicht vorhanden.

0.7398 g Sbst.: 2.224 g BaSO₄. — 1.0008 g Sbst.: 0.4646 g Na₂SO₄. — 1.0008 g Sbst.: 0.1202 g H₂O.

S₄O₆Na₂ + 2H₂O. Ber. S 41.83, Na 15.00, H₂O 11.76.

Gef. • 41.89, » 15.03, » 12.00.

I. Qualitativer Nachweis der bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtetrathionat entstehenden Stoffe: Natriumsulfit, Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumarsenat.

Bringt man Lösungen von S₄O₆Na₂ + 2H₂O, AsO₃Na₃ und NaOH im molekularen Verhältniss von 1 : 3 : 2 zusammen (z. B. 6.0 g As₂O₃, 10 g NaOH, 6.2 g S₄O₆Na₂ + 2H₂O in etwa 50 g Wasser), und concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade¹⁾, so beobachtet man zuerst an der Oberfläche die Abscheidung eines weissen Krystallniedschlages, das Natriumsulfit darstellt. Trennt man hiervon und lässt die Mutterlauge über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine oder mehrere Krystallisationen von Natriummonosulfoxyarsenat, SAsO₃Na₃ + 12H₂O, in Nadeln (0.3238 g Salz lieferten 0.1685 g BaSO₄ = 7.15 pCt. S; berechnet für SAsO₃Na₃ + 12H₂O: 7.28 pCt. S). Dieses Salz erkennt man auch qualitativ daran, dass beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren sich Schwefel abscheidet:



und das Filtrat vom Schwefel mit Schwefelwasserstoff eine Fällung von Arsentrisulfid giebt. Als eine spätere Krystallisation tritt sodann tertiäres Natriumarsenat in feinen, seidenglänzenden Nadeln auf (Magnesiummischung fällt den bekannten Niederschlag, der sich in Essigsäure, auch beim Erwärmen ohne Trübung, löst; Schwefelwasserstoff fällt die angesäuerte Lösung nicht sogleich; die angesäuerte Lösung macht aus Jodkalium in der Wärme Jod frei). Schliesslich scheidet sich aus der Mutterlauge wieder Sulfit ab.

Säuert man einen Theil der ursprünglichen Lösung mit Salzsäure in der Wärme an, so scheidet sich kein Arsenpentasulfid ab, Natriumsulfarsenat ist also nicht vorhanden; erst beim Erwärmen

¹⁾ Hierbei scheidet sich häufig eine sehr geringe Menge eines braunschwarzen Pulvers ab, vermuthlich elementaren Arsens, dessen spurenweises Auftreten bei Lösungen von Sulfoxyarsenaten man häufig beobachtet.

tritt Abscheidung von Schwefel ein (vom Natriummonosulfoxyarsenat). Fügt man zu einem anderen Theil der ursprünglichen Lösung kalt Salzsäure und Chlorbaryum, so erhält man keinen Niederschlag; es ist somit keine Schwefelsäure bei der Reaction gebildet worden.

Wenn man Arsenit und Tetrathionat in anderen Gewichtsmengen zusammenbringt, z. B. $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, $2AsO_3Na_3$, $2NaOH$ oder $2S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, $3AsO_3Na_3$, $6NaOH$ oder $2S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, $9AsO_3Na_3$, $2NaOH$, so verläuft die Reaction nicht anders: immer lassen sich Natriumsulfit, Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumarsenat isoliren; die Bildung von Sulfat oder Sulfarsenat wurde niemals beobachtet.

II. Bestimmung der Menge des bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtetrathionat gebildeten Arsenates.

Von den in der Reactionsflüssigkeit enthaltenen Salzen fällt Magnesiummischung nur das Arsenat (Magnesiumarsenit ist in Chlorammonium löslich). Monosulfoxyarsenat giebt mit Magnesiummischung erst nach einiger Zeit eine geringe Fällung. Sind Arsenat und Monosulfoxyarsenat nebeneinander vorhanden, so wird durch Magnesiummischung auch ein Theil des Monosulfoxyarsenates mit niedergerissen. Ich löste deshalb den so erhaltenen Niederschlag wieder in sehr verdünnter Salzsäure auf und wiederholte die Fällung. Das jetzt reine Ammoniummagnesiumarsenat führte ich behufs Wägung in Magnesiumpyroarsenat über.

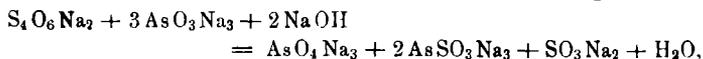


Es wurden genau 30 g arsenige Säure (= $\frac{1.5}{100}$ Mol.) abgewogen, in einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd, in 15 g Wasser gelöst, und genau 3.6 g Natriumtetrathionat, in 10 g Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten ohne Verlust in ein Messfläschchen von 100 ccm gespült und dieses bis zur Marke aufgefüllt. In je 10 ccm dieser Lösung wurde sodann, wie oben beschrieben, die Arsensäure bestimmt. Bei 4 verschiedenen Versuchen wurden folgende Mengen Magnesiumpyroarsenat gefunden:

I. 10 ccm Sbst.: 0.1492 g $As_2O_7Mg_2$. — 10 ccm Sbst.: 0.1475 g $As_2O_7Mg_2$.
 — II. 10 ccm Sbst.: 0.1518 g $As_2O_7Mg_2$. — III. 10 ccm Sbst.: 0.1480 g $As_2O_7Mg_2$.
 — IV. 10 ccm Sbst.: 0.1402 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnung.

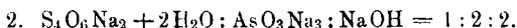
Wenn die Reaction nach der oben angegebenen Gleichung:



verläuft, muss 1 Mol. Tetrathionat 1 Mol. Arsenat bezw. $\frac{1}{2}$ Mol. Magnesiumpyroarsenat liefern. In 100 ccm der Lösung war ursprünglich $\frac{1}{100}$ Mol.

$S_4O_6Na_2 + 2H_2O$ enthalten, folglich in den untersuchten 10 ccm $\frac{1}{1000}$ Mol.; dies muss $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1000}$ Mol. $As_2O_7Mg_2$ liefern, nämlich 0.155 g.

Die gefundenen Mengen schwanken zwischen 0.140 g und 0.152 g; es ist somit bewiesen, dass die Reaction im obigen Sinne verläuft.



Es wurde wie bei 1 verfahren (2.0 g As_2O_3 , 3.06 g $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, 3.5 g NaOH).

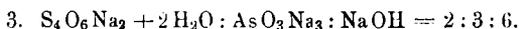
I. 10 ccm Sbst.: 0.105 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 10 ccm Sbst.: 0.099 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnung.

Wenn die Reaction nach der wiederholt angeführten Gleichung verläuft, ist bei den obigen Mengenverhältnissen das Tetrathionat im Ueberschuss, und es können nur $\frac{2}{3}$ desselben, nämlich 2.04 g, reagirt haben. In 10 ccm der Lösung sind also 0.204 g zersetzt worden. Dieses entsprechen nach: $S_4O_6Na_2 + 2H_2O : \frac{1}{2} As_2O_7Mg_2 = 0.204 : x$; $x = 0.103$ g $As_2O_7Mg_2$, mit welcher Menge die gefundenen genügend übereinstimmen.

Dieselben Mengen Arsenit und Tetrathionat wie oben, aber nur 2.4 g Natriumhydroxyd, ergaben dasselbe Resultat:

I. 20 ccm Sbst.: 0.2163 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 20 ccm Sbst.: 0.2190 g $As_2O_7Mg_2$. — Berechnet sind 0.206 g $As_2O_7Mg_2$.



1.5 g As_2O_3 , 3.06 g $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, 5 g NaOH; im übrigen wie bei 1.

I. 10 ccm Sbst.: 0.073 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 10 ccm Sbst.: 0.074 g $As_2O_7Mg_2$.

Bei Anwendung dieser Mengen kann nur die Hälfte des Tetrathionates reagirt haben; dann müssen aus 10 ccm 0.0775 g $As_2O_7Mg_2$ erhalten werden. Die Uebereinstimmung ist auch hier genügend.



4.4 g As_2O_3 , 3.06 g $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, 7.5 g NaOH; im übrigen wurde wie bei 1 verfahren.

I. 10 ccm Sbst.: 0.1451 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 10 ccm Sbst.: 0.1489 g $As_2O_7Mg_2$.

Hier ist das Arsenit im Ueberschuss. Auch unter diesen Umständen liefert 1 Mol. Tetrathionat 1 Mol. Arsenat bzw. $\frac{1}{2}$ Mol. Magnesiumpyroarsenat, da 10 ccm dann 0.155 g $As_2O_7Mg_2$ liefern müssen, womit die gefundenen Mengen in genügender Uebereinstimmung stehen.

III. Einwirkung von Natriumstannit auf Natriumtetrathionat.

Es wurden $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$, $SnCl_2 + 2H_2O$ und NaOH im molekularen Verhältniss 1 : 3 : 8 zusammengebracht. Das Zinnchlorür wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, aus der Lösung mit Ammoniak unter Zusatz von ausgekochtem Wasser Stannohydroxyd gefällt, dieses mit ausgekochtem Wasser decantirend ausgewaschen und dann in 15-proc. Natronlauge unter ganz schwachem Erwärmen gelöst.

Darauf wurde die concentrirte Tetrathionatlösung auf einmal hinzugefügt. Die Lösung bleibt zunächst klar; bald färbt sie sich aber dunkel, und es scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag in erheblicher Menge ab, welcher sich als Zinnsulfür erwies¹⁾:

0.4685 g Sbst.: 0.4705 g SnO_2 = 79.1 pCt. Sn. — 0.4050 g Sbst.: 0.6025 g BaSO_4 = 20.5 pCt. S. — Berechnet für SnS : 78.67 pCt. Sn und 21.33 pCt. S.

Die vom Zinnsulfür abfiltrirte Lösung enthielt kein Sulfat, wohl aber Sulfostannat (Säuren fällen gelbes Stannisulfid, Nitroprussidnatrium färbt die Flüssigkeit violettblau). Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich zuerst Natriumsulfit ab, und dann krystallisirt noch in der Wärme Natriumstannat in reichlicher Menge in glänzenden Krystallblättchen aus.

0.4086 g Sbst.: 0.2319 g SnO_2 . — 0.4086 g Sbst.: 0.2203 g Na_2SO_4 . — 0.4988 g Sbst.: 0.1004 g H_2O .

$\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 62.4, Na 17.3, H_2O 20.3.
Gef. » 62.2, » 17.4, » 20.1.

Die Mutterlauge lieferte nach mehreren Krystallisationen von Stannat und Sulfit schwach gelbliche Nadeln, aus deren Lösung Salzsäure gelbes Zinnsulfid fällte. Es war Natrium-orthosulfostannat, $\text{SnS}_4\text{Na}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Die Menge desselben war wegen der mit den vorausgegangenen Operationen verbundenen Verluste gering.

0.2664 g Sbst.: 0.0735 g SnO_2 . — 0.2664 g Sbst.: 0.132 g Na_2SO_4 .

$\text{SnS}_4\text{Na}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 21.3, Na 16.6.
Gef. » 21.8, » 16.2.

Zur Zeit bin ich mit der Einwirkung von Trithionat und Dithionat auf Arsenit resp. Stannit beschäftigt; ich bitte, mir dieses Gebiet für einige Zeit reserviren zu wollen.

Staatliches hygienisches Institut Hamburg.

¹⁾ Fügt man die Tetrathionatlösung tropfenweise unter stetem Umrühren zur Stannitlösung, so findet keine Abscheidung von Stannosulfid statt; ebensowenig ist dies der Fall, wenn man die Stannitlösung allmählich in die Tetrathionatlösung einträgt.