

Niederschlag wird mehrmals aus Alkohol umgelöst. Schmp. 131–132°. Das Verhalten der Substanz in Pyridin-Lösung wurde polarimetrisch beobachtet.

$$[\alpha]_D = 1.15 \times 100 / 0.0974 \times 2 \times 20 = +29.52^\circ.$$

Der Drehwert änderte sich während 5 Stdn. nicht, später war durch Verfärbung der Lösung eine Ablesung unmöglich. Die nach 16 Stdn. mit Wasser ausgefällte Substanz war unverändertes Ausgangsmaterial.

2.938 mg Sbst.: 6.999 mg CO<sub>2</sub>, 1.180 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (532.2). Ber. C 65.4, H 4.54. Gef. C 65.1, H 4.49.

Mol.-Gew. = 0.0292 × 100 / 3.40 × 0.044 = 521 (Siedepunkts-Erhöhung).

## 208. Christian Johannes Hansen: Die Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und Säuren in An- und Abwesenheit von Arsenverbindungen (II. Mitteil. über Polythionate \*).

(Eingegangen am 16. Mai 1933.)

Zur Erklärung der den Polythionat-Bildungsvorgang aus Thiosulfaten und Säuren fördernden Arsen-Wirkung<sup>1)</sup> nehmen Foerster und Stühmer<sup>2)</sup> eine Hydrolyse des primär entstehenden Komplexes<sup>3)</sup> As(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>''' nach: 1) As(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>''' + 3H<sub>2</sub>O = As(OH)<sub>3</sub> + 3HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' an, wobei sich dann nach 2) 2HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' = S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' + SO + H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> und 3) SO + 2HS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' → S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>'' + H<sub>2</sub>O Pentathionat als einziges Polythionat bildet. Die Arsen-Wirkung wird hierdurch nicht erklärt, da sie bei dem eigentlichen Polythionat-Bildungsvorgang nach 2) und 3) bereits ausgeschaltet ist.

Bei der üblichen Arbeitsweise (mehrhundertfacher Thiosulfat-Überschuß) ist die Hydrolyse indessen stark zurückgedrängt, und es ist daher als erster Vorgang die Abspaltung von Schwefel aus Thiosulfat durch das nicht-ionogen gebundene Arsen-Atom anzunehmen. Hierbei entsteht ein durch Säuren zersetzliches Teil-Sulfid, dem der beim Arbeiten mit starken Säuren zu beobachtende Schwefelwasserstoff seine Entstehung verdankt, und aus dem sich allmählich das zum Schluß festzustellende Arsen-trisulfid bildet.

Von den drei Möglichkeiten der Schwefel-Abspaltung: 4) As(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>''' = AsS' + 2 ← S.SO<sub>2</sub>.O..' + SO<sub>3</sub>'', 5) As(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>''' = AsS<sub>2</sub>' + ← S.SO<sub>2</sub>.O..' + ← SO<sub>2</sub>.O..' + SO<sub>3</sub>, 6) As(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>''' = AsS<sub>3</sub>''' + 3SO<sub>3</sub> kommt nur die erste der Gleich. 4) in Frage, da bei den anderen teilweise oder ganz Schwefelsäureanhydrid, also Schwefelsäure, entstehen müßte, was aber nur in unwesentlichen Spuren der Fall ist. Ähnlich wie bei der Einwirkung von Cuprisalzen auf Sulfite<sup>4)</sup> die Entstehung des Radikals ← SO<sub>2</sub>.O..' der „Monothionsäure“, angenommen wird, deren Dimerisierung zur Dithionsäure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> führt, kann bei der Einwirkung auf Thiosulfat<sup>5)</sup> die Entstehung des

\*) I. Mitteil.: B. **66**, 817 [1933].

1) Salzer, B. **19**, 1696 [1886]; Raschig, Ztschr. angew. Chem. **33**, 260 [1920].

2) Foerster u. Stühmer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 1 [1932].

3) v. Szilagy, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **113**, 75 [1920].

4) Baumgarten, B. **65**, 1637 [1932].

5) Raschig, Stickstoff- u. Schwefelstudien, S. 289 [1924].

Radikals  $\leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \cdot'$ , „Thio-monothionsäure“, erwartet werden nach:  
 7)  $\text{SO}_3'' + \text{Cu}'' = \leftarrow \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \cdot' + \text{Cu}'$  bzw. 8)  $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{Cu}'' = \leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \cdot' + \text{Cu}'$ . Durch Dimerisierung der „Thio-monothionsäure“ entsteht dann  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , Tetrathionsäure. Ähnlich die bekannte Jod-Thiosulfat-Reaktion:  
 9)  $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{J} = \leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \cdot' + \text{J}'$ .

Somit kann der Vorgang der Gleich. 4) auch geschrieben werden:  
 10)  $\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3''' = \text{AsS}' + \text{S}_4\text{O}_6'' + \text{SO}_3''$ . Hierbei bleibt das Tetrathionat erhalten, weil durch Zufuhr des Schwefeldioxydes das Sulfit alsbald in Bisulfit übergeht, das das Tetrathionat bekanntlich kaum angreift. Neben der Polythionat-Bildung geht das ursprünglich als  $\text{AsS}'$  abgespaltene Arsen in Trisulfid über. Dazwischen muß die Bildung des Schwefelwasserstoffes liegen; es wird die Spaltung einer As-S-Bindung durch Säure angenommen. An sich wird sich das gegen Säuren unempfindliche Trisulfid nicht unmittelbar nach  
 11)  $2\text{As}''' + 3\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}'$  bilden, sondern stufenweise etwa nach:  
 12)  $\text{As}''' + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{AsS}' + 2\text{H}'$ , 13)  $\text{AsS}' + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{AsS}_2' + 2\text{H}'$ , 14)  $\text{AsS}' + \text{AsS}_2' \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_3$  u. a. m. Während im Falle der Gleich. 11) das Gleichgewicht praktisch vollkommen auf der rechten Seite der Gleichung liegt, besteht durchaus die Möglichkeit, daß bei der Abspaltung von  $\text{AsS}'$  in saurer Lösung nach Gleich. 4) der rückläufige Vorgang der Gleich. 12) eintritt. Wird daher hier der entstehende Schwefelwasserstoff abgefangen, so wird die Trisulfid-Bildung mehr oder weniger verhindert werden. Das ist z. B. möglich beim Behandeln irgendwelcher alkalischer Arsen-trisulfid-Lösungen mit Schwefeldioxyd. Hierbei entsteht im Gegensatz zu der Einwirkung indifferenten Säuren z. T. Thiosulfat, und das Arsen fällt nicht mehr vollständig aus. Darüber hinaus ist auch frisch gefälltes  $\text{As}_2\text{S}_3$  gegen  $\text{SO}_2$  nicht beständig<sup>6)</sup>. So erklärt sich die bereits von Kurtenacker und Czernotzky<sup>7)</sup> gemachte Beobachtung, daß alkalisch gelöstes Trisulfid die Polythionat-Bildung beschleunigt, frisch gefälltes allerdings nicht.

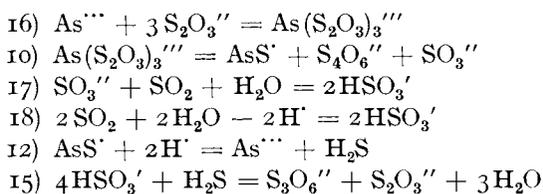
Danach muß also unter den Reaktions-Bedingungen das Arsen mindestens teilweise immer wieder wirksam und zu neuer Komplexbildung mit Thiosulfat geeignet gemacht werden. Ein Teil desselben wird naturgemäß etwa entsprechend den Gleichungen 12)–14) allmählich in Trisulfid übergehen, wodurch sich dessen Bildung erklärt.

Wird lediglich mit schwefliger Säure gearbeitet, ist der weitere Verlauf leicht zu übersehen. Zunächst bildet sich aus dem nach Gleich. 10) entstehenden  $\text{SO}_3''$  durch Reaktion mit  $1\text{SO}_2$   $2\text{HSO}_3'$ . Weiter verbraucht der von rechts nach links verlaufende Vorgang der Gleich. 12)  $2\text{H}'$ , so daß weitere 2 Mol.  $\text{SO}_2$  in  $2\text{HSO}_3'$  übergehen müssen. Nun ist an anderer Stelle nachgewiesen worden, daß Bisulfit mit Schwefelwasserstoff in außerordentlich schnell verlaufender Reaktion<sup>8)</sup> nach: 15)  $4\text{HSO}_3' + \text{H}_2\text{S} = \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{S}_3\text{O}_6'' + 3\text{H}_2\text{O}$  genau je 1 Mol. Thiosulfat und Trithionat liefert. Somit ergibt sich folgendes Gesamtbild:

<sup>6)</sup> Bunsen, A. **106**, 8 [1859], **192**, 305 [1878]; Nilson, Ztschr. analyt. Chem. **16**, 417 [1877], **18**, 165 [1879]; Carnot, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 343 [1886]. Auf diese Arbeiten machte mich Hr. A. Kurtenacker freundlichst aufmerksam.

<sup>7)</sup> Kurtenacker u. Czernotzky, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **175**, 367 [1928].

<sup>8)</sup> Hansen, Chem.-Ztg. **57**, 25 [1933].



Tatsächlich verläuft die Polythionat-Bildung aus Thiosulfat und schwefeliger Säure, wie zuletzt noch von Kurtenacker und Matejka<sup>9)</sup> festgestellt worden ist, praktisch auch nach dieser Gleichung. Somit entsteht hierbei das Tetrathionat bei der Schwefel-Abspaltung durch Dimerisierung von 2 Mol. Thio-monothionsäure nach den Gleichungen 4) bzw. 10), während das Trithionat entsprechend Gleich. 15) aus dem Schwefelwasserstoff durch Umsetzung mit Bisulfit gebildet wird.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Mineralsäure insofern, als hier besonders anfangs deutliche Mengen von Schwefelwasserstoff zu beobachten sind. Dies rührt daher, daß hier infolge der größeren Acidität der Lösung Bisulfit nicht existenzfähig ist und der Schwefelwasserstoff daher nicht nach der schnell verlaufenden Umsetzung 15) zum Verschwinden gebracht werden kann. Er wird daher teilweise nach der bekannten Gleichung: 2)  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$  in Schwefel übergehen, teilweise in bekannter Weise Polythionsäuren bilden.

Ein weiteres Charakteristikum dieser Bildungsart besteht in der Entstehung von Polythionaten mit zunehmend höherem Schwefel-Gehalt mit zunehmendem Verhältnis von Säure zu Thiosulfat, wie insbesondere Kurtenacker und Czernotzky<sup>10)</sup> eingehend nachgewiesen haben, und wonach auch Polythionate mit mehr als 5 S-Atomen gebildet werden. Sie haben mit einem Verhältnis von  $\text{H}' : \text{S}_2\text{O}_3''$  von 1.5–6.0 gearbeitet. Allgemein nimmt man bisher an, daß nach: 21)  $5 \text{S}_2\text{O}_3'' + 6 \text{H}' = 2 \text{S}_5\text{O}_6'' + 3 \text{H}_2\text{O}$ , was dem genannten Verhältnis 1.2 entspricht, zuerst Pentathionat gebildet wird und daß die teilweise entstehenden niederen Polythionate daraus unter der Einwirkung von Bisulfit entstehen. Eine Erklärung für die Bildung höherer Polythionate wird damit jedoch nicht gegeben. Man kommt aber auf Grund folgender Überlegungen zu einer besseren Erklärung dieser Vorgänge, wenn man annimmt, daß der Gesamtvorgang sich aus zwei verschiedenen Reaktionsgruppen aufbaut, und zwar einmal aus einer Zerlegung des einen Teiles des Thiosulfates nach der bekannten und zweifellos richtigen Gleichung: 22)  $\text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{H}' = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  und sodann einer Bildung des Polythionats aus dem Rest des Thiosulfates in ähnlicher Weise wie oben beschrieben. Da hier nach: 19) je 2 Mol.  $\text{S}_2\text{O}_3''$  3 Mol.  $\text{SO}_2$  erforderlich sind, müssen von 5 Mol.  $\text{S}_2\text{O}_3''$  3 Mol. nach 22) zerfallen. Somit ergäbe sich zunächst: 23)  $5 \text{S}_2\text{O}_3'' + 6 \text{H}' = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{S}_4\text{O}_6'' + 3 \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$  in Analogie mit Gleich. 21). Da aber Kurtenacker und Czernotzky mit wesentlich mehr Säure gearbeitet haben als dieser Gleichung entspricht, ist der Vorgang auch noch mit Säure-Mengen entsprechend einem

<sup>9)</sup> Kurtenacker u. Matejka, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 381 [1930].

<sup>10)</sup> Kurtenacker u. Czernotzky, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 179 [1928], **175**, 367 [1928].

Verhältnis  $H : S_2O_3''$  von 1.2 bis herab zu 0.3 untersucht worden. Es zeigte sich, daß mit abnehmendem Verhältnis zunehmend mehr niedere Polythionate (Tri- und Tetrathionat) entstehen. Weiter ergab sich, daß die Ausbeute an Polythionat, wenn man entsprechend der Gleich. 21) nur die Zahl der gebildeten Moleküle ohne Rücksicht auf ihren Schwefel-Gehalt berücksichtigt, quantitativ ist, wie dies die Tabellen I, II und III zeigen. Insbesondere Tabelle II beweist, daß der Thiosulfat-

Tabelle I.

Angaben in Millimol i. L. Angewandt: 508 Millimol  $S_2O_3''$ .

Gefunden nach der Umsetzung:

$H' : S_2O_3''$	$S_2O_3''$	$S_3O_6''$	$S_4O_6''$	$S_5O_6''$	Sa. $S_nO_6''$
0.3 : 1	372	22.8	16.0	14.0	52.8
0.5 : 1	289	29.8	41.0	20.5	91.3
0.7 : 1	206	25.3	62.0	33.0	120.3
1.0 : 1	86	14.5	96.0	57.0	167.5
1.2 : 1	32	17.8	70.0	108.0	195.8

Tabelle II.

$H' : S_2O_3''$	$S_2O_3''$ -Verbrauch		Sa. Polyth. Schwefel	Durchschn. S-Gehalt	Sa. Polyth. × 2.5	Sa. Polyth. × 2.5 + $S_2O_3''$
	ber.	gef.				
0.3 : 1	125	136	202.4	3.82	132	504
0.5 : 1	208	219	356.4	3.91	228	517
0.7 : 1	285	302	488.9	4.06	301	507
1.0 : 1	417	422	712.5	4.25	418	504
1.2 : 1	500	476	873.4	4.46	489	521

Tabelle III.

$H' : S_2O_3''$	$S_3O_6''$	$S_4O_6''$	$S_5O_6''$
0.3 : 1	43.1 %	30.3 %	26.5 %
0.5 : 1	32.6 %	44.9 %	22.5 %
0.7 : 1	21.0 %	51.5 %	27.5 %
1.0 : 1	8.7 %	52.3 %	34.0 %
1.2 : 1	9.1 %	35.8 %	55.1 %

Verbrauch genau mit dem nach Gleich. 21) berechneten übereinstimmt. Ferner ist die Summe des nicht verbrauchten Thiosulfates und der entsprechend der Gleich. 21) mit 2.5 multiplizierten Polythionat-Menge gleich der Menge des angewandten Thiosulfates (508 Millimol). Ferner zeigt diese Tabelle das Anwachsen des durchschnittlichen Schwefel-Gehalts, die Tabelle III die prozentische Verteilung der einzelnen Polythionate.

Um die Ergebnisse von Kurtenacker und Czernotzky hiermit vergleichen zu können, sind sie entsprechend umgerechnet worden, da die angegebenen Polythionat-Ausbeuten sich lediglich auf die Menge des darin enthaltenen Schwefels im Verhältnis zu der im verbrauchten Thiosulfat enthaltenen Schwefelmenge beziehen (Tabellen Kurtenacker u. Czernotzky, 5 und 6). Tabelle IV zeigt in gleicher Berechnungsweise, daß in Abwesenheit

Tabelle IV (Kurtenacker und Czernotzky).

Vers. Nr.	H' : S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> ''	Durchschn. S-Gehalt	Polyth.-Ausb. ber. nach Gleich. 3) u. 4) bzw. nach Abzug des SO <sub>2</sub> + S
1	1.5 : 1	12	4.83	6.0 % bzw. 97 %
2	3.0 : 1	7	4.72	3.5 % „ 103 %

Tabelle V (Kurtenacker und Czernotzky).

Vers. Nr.	H' : S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> ''	Durchschn. S-Gehalt	Polyth.-Ausb. ber. nach Gleich. 3) u. 4)
10	1.5 : 1	76	4.54	91.0 %*
11	1.5 : 1	76	4.72	96.7 %*
12	1.5 : 1	79	4.56	100.0 %
13	3.0 : 1	49	4.63	58.5 %*
14	3.0 : 1	69	4.94	85.5 %*
15	3.0 : 1	73	5.02	93.2 %
16	3.0 : 1	74	5.04	94.2 %
17	3.0 : 1	74	5.05	94.2 %
18	6.0 : 1	65	5.17	77.5 %
19	6.0 : 1	66	5.12	78.7 %

\* = Unzureichende As-Menge.

Tabelle VI (Kurtenacker und Czernotzky).

Vers. Nr.	H' : S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> ''	Durchschn. S-Gehalt	Polyth.-Ausb. ber. nach Gleich. 3) u. 4)
22	1.5 : 1	78	4.40	99.5 %
23	1.5 : 1	79	4.33	100.1 %
24	3.0 : 1	76	4.90	90.7 %
25	3.0 : 1	68	4.54	87.2 %
26	3.0 : 1	67	4.32	86.0 %
27	3.0 : 1	68	4.07	87.2 %

von Arsen Thiosulfat unter dem Einfluß von starken Säuren genau nach Gleich. 22) zerfällt und daß die hierbei entstandene Polythionatmenge ebenfalls den molaren Bedingungen der Gleich. 21) entspricht.

Die Erklärung der Bildung von höheren Polythionaten ist folgende: Die bei der Abspaltung des AsS' nach Gleich. 4) entstehende Thio-monothionsäure kann als freies Radikal vor ihrer Dimerisierung Schwefel anlagern, so daß dabei z. B. Dithio-monothionsäure  $\leftarrow S_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot$  gebildet wird. Kondensiert sich diese mit Thio-monothionsäure, entsteht Pentathionsäure. Dimerisiert sie sich, wird Hexathionsäure gebildet. Auch die Bildung höherer Polythio-monothionsäuren ist durchaus denkbar,

wodurch sich die Bildung der bisher bereits nachgewiesenen noch höheren Polythionsäuren erklärt<sup>11)</sup>.

Nach der vorliegenden Anschauungsweise muß, wenn das Verhältnis  $H : S_2O_3''$  von 1.2 entsprechend der Gleich. 21) überschritten wird, die Polythionat-Ausbeute abnehmen, da dann der Vorgang der Thiosulfat-Zersetzung immer mehr in den Vordergrund gerückt wird. Dies geht aus den umgerechneten Ergebnissen von Kurtenacker und Czernotzky ohne weiteres hervor (Tabellen V und VI). Je mehr Thiosulfat zersetzt wird, desto mehr Schwefel ist daher verfügbar, und um so mehr Gelegenheit zur Bildung höherer Polythionate ist damit gegeben.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die primäre Pentathionat-Bildung nach Gleich. 21) sicherlich nicht allgemein eintritt. Diese Ansicht verdankt wohl in der Hauptsache ihre Entstehung dem Umstand, daß ein einfacher formeller Zusammenhang zwischen der Thio-schwefelsäure und der Pentathionsäure besteht dergestalt, daß beide Säuren gleich zusammengesetzte Anhydride haben müssen, und zwar  $S_2O_2$  und  $S_5O_5$ . Das führt dann zu der Annahme, daß etwa das Schwefelmonoxyd SO bzw. dessen Hydrat  $H_2SO_2$ , das an sich seiner Zusammensetzung nach mit der Sulfoxylsäure identisch sein könnte, bei der Polythionat-Bildung eine Rolle spielt. Der bekannte Umstand jedoch, daß man niemals Anzeichen für ihre Entstehung findet, beweist, daß diese Ansichten unhaltbar sind, was zumal bei den jetzt bekannten Eigenschaften des von H. Cordes und P. W. Schenk<sup>12)</sup> hergestellten Schwefelmonoxydes durchaus erklärlich ist. Insbesondere bei der alkalischen Spaltung des Pentathionates hätte es unbedingt gefunden werden müssen, wenn es sich irgendwie bildete. Damit ist der Vorgang der Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und starken Säuren in Gegenwart von Arsenverbindungen auf den aus Thiosulfaten und schwefeliger Säure zurückgeführt.

Die Wirksamkeit der ähnlich, wenn auch nicht so stark wie Arsen wirkenden Katalysatoren<sup>13)</sup> Sb, Sn, Mo dürfte analog zu erklären sein. Es sind solche Sulfide, die mehrere S-Atome enthalten und daher ähnlich, wie das Arsentrisulfid, stufenweise entstehen. Das Verhalten dieser Stoffe bleibt einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

Natürgemäß können die Vorgänge bei dem Zerfall des Arsen-Thiosulfat-Komplexsalzes in Abwesenheit überschüssigen Thiosulfates zur Erklärung der Arsen-Wirkung nicht herangezogen werden, da hier eine sehr starke Hydrolyse eintritt und sich daher mannigfaltige andersartige sekundäre Vorgänge über den primären der von uns angenommenen Schwefel-Abspaltung überlagern. Es liegt aber kein zwingender Grund vor, die an sich natürlich vorhandene Hydrolyse als den allein maßgeblichen Vorgang anzusehen. Immerhin bildet sich auch hier vorwiegend Tetrathionat und erst später Trithionat, bzw. auch Pentathionat, und zwar letzteres schon in einem sehr frühen Stadium. Bei der hohen Acidität der Lösung besonders anfangs ist auch hier zu erwarten, daß ein Teil des Thiosulfats nach Gleich. 22) zerfällt, so daß der zum Aufbau des Pentathionats aus der Thio-monothionsäure erforderliche Schwefel auch hier vorhanden ist. Letzten Endes also

<sup>11)</sup> Nach einer Privatmitteilung des Hrn. E. Weitz ist ihm bereits der Nachweis der Dekathionsäure gelungen.

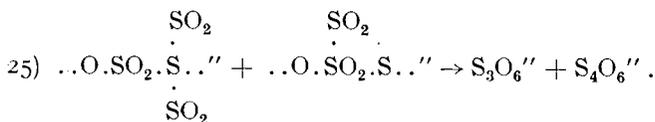
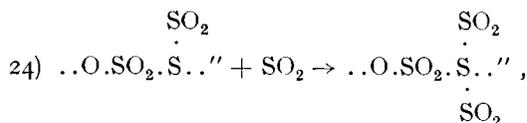
<sup>12)</sup> H. Cordes u. P. W. Schenk, *Chem.-Ztg.* **57**, 423 [1933].

<sup>13)</sup> Kurtenacker u. Czernotzky, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **175**, 367 [1928].

sind die Ergebnisse der Arbeit von Foerster und Stühmer hier nicht verwendbar.

Gleichzeitig bedürfen die Ausführungen in der Arbeit des Verfassers<sup>14)</sup> über die Herstellung des roten Goldschwefels ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) aus Thiosulfaten und Antimontrichlorid einer Berichtigung auf Grund der oben entwickelten Ansicht. Nimmt man den gleichen Mechanismus wie bei der Arsen-Wirkung auch hier an, so ist nicht das Trithionat das zuerst gebildete Polythionat, sondern wie beim Arsen auch hier das Tetrathionat. Dies wird durch das gleichzeitig entstehende Sulfit vorwiegend in Trithionat übergeführt, weil hier die Acidität verhältnismäßig niedrig gehalten wird, und zwar durch Zusatz von 1,5–2 NaOH je 1  $\text{SbCl}_3$ . Eine Einwirkung von naszierendem Schwefel auf Trithionat kommt nach den oben entwickelten Anschauungen nicht mehr in Frage. Im übrigen wird in diesem Falle ein erheblicher Thiosulfat-Überschuß angewandt. Nur dann gelingt es, oxyd-freie Produkte zu erhalten, ein Zeichen also, daß alle Umstände, die die Hydrolyse zurückdrängen, die wirklichen Vorgänge unterstützen, also auch aus diesem Grunde kein Anlaß vorliegt, die Hydrolyse als den primären Vorgang anzunehmen.

Der Polythionat-Bildungsvorgang entsprechend der Gleich. 19) in Abwesenheit von Arsen-Verbindungen darf mit demjenigen in Anwesenheit derselben nicht verwechselt werden. Daß hier ganz andere Vorgänge ablaufen, zeigt bereits die außerordentlich viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Auch hier soll die Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und starken Säuren auf den ersteren Vorgang zurückgeführt werden, so daß also auch hier die Säure-Wirkung zunächst nur die zur Polythionat-Bildung erforderliche schweflige Säure bilden soll. Bekanntlich hat man alle diese Vorgänge, ganz einerlei welcher Art sie sein mögen, ganz allgemein auf den der Gleich. 21) zurückgeführt. Insbesondere Foerster und Vogel<sup>15)</sup> nehmen an, daß die nach ihren Feststellungen zuerst entstehende Komplexverbindung  $\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2$  zunächst hydrolytisch gespalten wird und dann auf dem bereits oben bei der Besprechung der Arbeit von Foerster und Stühmer erwähnten Wege Pentathionat als einziges Polythionat entsteht. Gegen diese Ansicht spricht noch der Umstand, daß alle die Hydrolyse zurückdrängenden Einwirkungen die Polythionat-Bildung fördern<sup>16)</sup>. Danach wird der Weg zu den Polythionaten umgekehrt gerade über die erwähnte Komplexverbindung  $\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2$  führen, und zwar über folgende, naturgemäß nicht isolierbare Zwischenstufen:



<sup>14)</sup> Hansen, *Angew. Chem.* **45**, 521 [1932].

<sup>15)</sup> Foerster u. Vogel, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **155**, 161 [1926].

<sup>16)</sup> Kurtenacker u. Ivanow, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **185**, 337 [1929].

Diese Erklärung geht von der Tatsache aus, daß die Koordinationszahl des Schwefels 4 ist, so daß das Sulfid-Schwefelatom des Thiosulfat-Moleküls in der Lage ist, nicht nur 1, sondern 2  $\text{SO}_2$  zu addieren, wie das z. B. vom Verfasser beim Rhodan-Ion kürzlich nachgewiesen worden ist<sup>17)</sup>. Auf diese Weise entstehen die in den Gleichungen 24) und 25) angedeuteten Zwischenverbindungen, durch deren Kondensation mit nachfolgender Umlagerung und Spaltung Tri- und Tetrathionat entstehen.

In bezug auf die Polythionat-Bildung aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  sei kurz bemerkt, daß die von verschiedenen Seiten beobachtete gelbe Zwischenverbindung vermutlich nichts weiter darstellt als eine einfache Additionsverbindung  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ , da sie einerseits noch die Reaktion des Schwefelwasserstoffes<sup>18)</sup>, allerdings sehr träge, gibt, andererseits die typische Gelbfärbung des locker gebundenen Schwefeldioxydes besitzt<sup>19)</sup>. Es liegt auch hier also nicht der geringste Anlaß vor, mit der Annahme von Sulfoxylsäure und ähnlichen Körpern zu operieren. Die Überführung dieser Verbindung in Schwefel und Wasser durch Schwefelwasserstoff einerseits, in Polythionsäuren andererseits durch Schwefeldioxyd erklärt sich dann einfach durch weitere Anlagerungen, wobei in letzterem Falle naturgemäß Tetrathionsäure entstehen müßte nach der schon von Debus<sup>20)</sup> angegebenen Gleich. 26)  $\text{H}_2\text{S} + 3 \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Tatsächlich enthalten derartige Lösungen stets erhebliche Mengen Tetrathionsäure<sup>21)</sup>. Die Bildung höherer Polythionsäuren erklärt sich durch einfache Aufnahme des stets sich nebenher bildenden Schwefels während des Bildungsvorganges.

### Beschreibung der Versuche.

#### a) Polythionat aus Thiosulfat und Säure in Gegenwart von Arsen.

Die in den Tabellen I, II und III wiedergegebenen Versuche wurden so angestellt, daß zu je 100 ccm einer Natriumthiosulfat-Lösung, entsprechend 508 Millimol an  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , zunächst 5 ccm einer 1.6-proz Arsen trioxyd-Lösung und sodann 15, 25, 35, 50 und 60 ccm *n*- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Kühlung zugegeben wurden. Die sofort verschlossenen Gefäße wurden bis zum nächsten Tage stehen gelassen und der Inhalt dann nach den Methoden von Kurtenacker und Mitarbeitern<sup>10)</sup> analysiert. In jedem Falle trat deutliche Schwefelwasserstoff-Bildung, sichtbar gemacht durch eingehängte Bleipapier-Streifen, ein. Nach 20–24 Stdn. waren die Lösungen praktisch neutral und enthielten nur unwesentliche Mengen schwefeliger Säure. Der Raumersparnis wegen muß auf die Wiedergabe der einzelnen Analysenzahlen verzichtet werden.

#### b) Arsensulfid und schweflige Säure.

Hierzu wurde eine wäßrige Arsen trioxyd-Lösung, enthaltend 12.8 Millimole  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 100 ccm, nach vorherigem Zusatz von einigen g reinem NaCl zwecks Vermeidung der Entstehung kolloidalen Trisulfides mit Schwefel-

<sup>17)</sup> Hansen, B. **66**, 447 [1933].

<sup>18)</sup> Debus, A. **244**, 76 [1888]; Riesenfeld u. Feld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **119**, 225 [1921]; Heinze, Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 109 [1919].

<sup>19)</sup> Literatur s. Hansen, Chem.-Ztg. **57**, 25 [1933].

<sup>20)</sup> Debus, a. a. O.

<sup>21)</sup> Kurtenacker, Abeggs Handbuch d. anorgan. Chem. IV, 1, S. 543.

wasserstoff gefällt und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Überschuß durch tropfenweisen Zusatz von Trioxyd-Lösung entfernt. Es wurde stets mit einem geringen Überschuß an Trioxyd gearbeitet, da die Feststellung des genauen Endes der Fällung schwierig ist. Die erzeugten Niederschläge sind, wie besonders festgestellt wurde, schwefelfrei, da sie beim Erwärmen mit Sulfit-Lösung keine Spur Thiosulfat bilden. Sie wurden dann in der Fällungsflüssigkeit unmittelbar durch  $n$ -KOH in Lösung gebracht, wozu je Mol.  $\text{As}_2\text{S}_3$  2 Mole Lauge erforderlich sind.

Mit den klaren Lösungen wurden folgende Versuche angestellt: 1) Ein Teil wird mit  $n$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt und im Filtrat, das stets  $\text{H}_2\text{S}$ -frei ist, das überschüssige Arsen jodometrisch bestimmt. 2) Weitere Anteile werden mit Schwefeldioxyd behandelt und im Filtrat zunächst das entstandene Bisulfit und die schweflige Säure durch Zugabe von Formaldehyd, Acetat und Essigsäure jod-unempfindlich gemacht. Bei Gegenwart von ausreichenden Acetat-Mengen ergibt die Jod-Titration die Summe von Arsen und Thiosulfat. 3) Schließlich wird mit Schwefelsäure gefällt und der Arsentrisulfid-Niederschlag mit Schwefeldioxyd behandelt.

Nachstehend das Ergebnis eines der vielen gleich verlaufenden Versuche (umgerechnet auf die Gesamtmenge):

zu 1) Überschüssiges Arsen 0.18 Millimol; zu 2) Drei gleiche Anteile wurden verschieden lange mit  $\text{SO}_2$  behandelt, und zwar einmal bis zur deutlich sauren Reaktion, der zweite Anteil 15, der dritte 45 Min. länger. Jodverbrauch nach Zusatz von Formaldehyd usw. 40.0, 75.0 und 198.0 ccm 0.1- $n$ . Jod; zu 3) Eine mit Schwefelsäure erzeugte Sulfid-Fällung wurde 30 Min. mit  $\text{SO}_2$  behandelt, wonach der Jodverbrauch 94.0 ccm betrug. Das letzte Ergebnis zeigt, daß frisch gefälltes Trisulfid von schwefliger Säure deutlich angegriffen wird.

Andere Versuche wurden so angestellt, daß eine Arsen-trioxyd-Lösung mit einer thiosulfat-freien  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung im Verhältnis von etwas weniger als 3 Molen  $\text{Na}_2\text{S}$  auf 1 Mol.  $\text{As}_2\text{O}_3$  versetzt und wie oben behandelt wurde. Hierbei wurden Arsen und Thiosulfat in der Fällungsflüssigkeit mit  $\text{SO}_2$  (30 Min. behandelt) besonders bestimmt. Dazu wurde zunächst in einer mit Formaldehyd und Acetat versetzten Probe die Summe von As und  $\text{S}_2\text{O}_3$  bestimmt und dann der As-Gehalt folgendermaßen ermittelt: Es wird zunächst durch Ansäuern und Kochen die Hauptmenge schwefliger Säure entfernt und das Thiosulfat zerstört. Darauf wird alkalisch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert und das überschüssige  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Kochen zersetzt. Nach dem Ansäuern wird das Arsenat reduziert und das Arsen jodometrisch bestimmt.

Gef. 11.8 Millimol  $\text{S}_2\text{O}_3$ ''; 5.28 Milliatom As. Angew. 36.0 Milliatom As.

Somit waren rd. 15 % des Trisulfides wieder in Lösung gegangen. Hierbei ist der infolge Verwendung eines Unterschusses an  $\text{Na}_2\text{S}$  in Lösung verbliebene Arsen-trioxyd-Anteil bereits berücksichtigt.

Essen-Stadtwald, den 14. Mai 1933.