

209. Christian Johannes Hansen: Das Verhalten der Polythionate in alkalischen und sauren Lösungen (III. Mitteil. über Polythionate*).

(Eingegangen am 14. Juni 1933.)

Das nach der stofflichen Seite genau erforschte Verhalten der verschiedenen Polythionate in alkalischen und sauren Lösungen hat bisher nicht befriedigend erklärt werden können. Die Grundreaktionen sind bisher noch nicht richtig erkannt worden. Im folgenden soll daher ein einfacher Weg zum Verständnis dieser verwickelten Erscheinungen gezeigt werden.

I. Die nicht zu den eigentlichen Polythionsäuren zählende Dithionsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ zerfällt bekanntlich nur nach der Gleich. 1) $\text{S}_2\text{O}_6'' + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3'' + \text{SO}_4'' + 2 \text{H}'$ in Schwefelsäure und schwefelige Säure.

II. Das in saurer Lösung verhältnismäßig unbeständige Trithionat zerfällt in saurer und auch noch in schwach alkalischer Lösung (bis etwa 0.1-n.) nach der Gleich. 2) $\text{S}_3\text{O}_6'' + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{H}'$ in Sulfat und Thiosulfat¹⁾. Wir wollen diese Spaltung als die unsymmetrische oder Sulfat-Spaltung bezeichnen.

Mit zunehmender Alkali-Konzentration²⁾ tritt eine Spaltung ein nach: 3) $2 \text{S}_3\text{O}_6'' + 6 \text{OH}' = \text{S}_2\text{O}_3'' + 4 \text{SO}_3'' + 3 \text{H}_2\text{O}$. Wir wollen sie als die symmetrische oder Sulfit-Spaltung kennzeichnen. Es ist dazu mindestens 1-n. Lauge erforderlich. Sie entspricht der bekannten Verschmelz-Operation aromatischer Sulfonsäuren nach: 4) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Beim Trithionat wird man danach auf folgenden Primärvorgang schließen: 5) $\text{S}_3\text{O}_6'' + 2 \text{OH}' = 2 \text{SO}_3'' + \text{S}(\text{OH})_2$. Das hierbei angenommene $\text{S}(\text{OH})_2$ hat zwar die Zusammensetzung der Sulfoxylsäure, ist damit aber nicht identisch, da weder hier noch auch bei der Alkali-Einwirkung auf höhere Polythionate Sulfoxylat beobachtet wird. Nach den Eigenschaften des neuerdings aufgefundenen³⁾ Anhydrides der Sulfoxylsäure SO ist die Entstehung des Thiosulfates nicht ohne weiteres klarzustellen. Auf dem Wege über $2 \text{SO} = \text{S}_2\text{O}_2$ oder $2 \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{S}$ sollte es nicht entstehen können, da SO in alkalischer Lösung Sulfoxylat ergibt.

III. Die Polythionate von Tetrathionat einschließlich aufwärts zeichnen sich gegenüber dem Trithionat durch eine sehr große Säure-Beständigkeit und ebenso große Alkali-Empfindlichkeit aus, durch das sie fast augenblicklich angegriffen werden⁴⁾. Hierbei liefert Tetrathionat⁵⁾ nach: 6) $4 \text{S}_4\text{O}_6'' + 6 \text{OH}' = 5 \text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{S}_3\text{O}_6'' + 3 \text{H}_2\text{O}$ Thiosulfat und Trithionat. Diese Umsetzung hat bisher nicht erklärt werden können. Nimmt man aber analog der Gleich. 5) als ersten Vorgang eine Sulfit-Abspaltung an, ergibt sich auf folgendem Wege eine einfache Erklärung:

*) II. Mitteil. vorstehend.

1) Foerster, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **139**, 252 [1924], **144**, 337 [1925].

2) Fordos u. Gélis, Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 86 [1850]; Riesenfeld u. Feld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **119**, 233 [1927]; Kurtenacker u. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 369 [1925].

3) H. Cordes u. P. W. Schenk, Chem.-Ztg. **57**, 423 [1933].

4) Kurtenacker u. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 369 [1925].

5) Thatcher, Ztschr. physikal. Chem. **47**, 669 [1904]; Sander, Chem.-Ztg. **41**, 657 [1917].

7) $S_4O_6'' + 2 OH' = 2 SO_3'' + S + S(OH)_2$. Daraus ergibt sich entsprechend Gleich. 3): 8) $2 S_4O_6'' + 6 OH' = 4 SO_3'' + 2 S + S_2O_3'' + 3 H_2O$. Der entstehende Schwefel bildet mit der Hälfte des Sulfites nach 9) $SO_3'' + S = S_2O_3''$ Thiosulfat, die andere Hälfte des Sulfites mit unverändertem Tetrathionat nach: 10) $S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3''$ Trithionat und ebenfalls Thiosulfat. Die Zusammenfassung der Vorgänge 8)–10) ergibt dann den Vorgang 6). Das gebildete Trithionat kann dabei je nach der Alkali-Konzentration nach 2) oder 3) weiter zerfallen, so daß sich dann als endgültige Umsetzungen ergeben: 11) $4 S_4O_6'' + 10 OH' = 7 S_2O_3'' + 2 SO_4'' + 5 H_2O$ und 12) $2 S_4O_6'' + 6 OH' = 3 S_2O_3'' + 2 SO_3'' + 3 H_2O$.

IV. Penta- und Hexathionat erleiden bereits mit den geringsten Spuren Alkali fast augenblicklich eine Schwefel-Abscheidung⁶⁾. Die Erklärung ergibt sich leicht bei auch hier angenommener primärer Sulfit-Spaltung nach: 13) $S_5O_6'' + 2 OH' = 2 SO_3'' + 2 S + S(OH)_2$ bzw. 14) $2 S_5O_6'' + 6 OH' = 4 SO_3'' + 4 S + S_2O_3'' + 3 H_2O$. Würde hierbei der gesamte Schwefel mit dem erzeugten Sulfit reagieren, ginge die Gleich. 14) über in 15) $2 S_5O_6'' + 6 OH' = 5 S_2O_3'' + 3 H_2O$. Das wäre die Umkehrung der in einer voranstehenden Mitteilung⁷⁾ bereits als unrichtig nachgewiesenen Bildungs-Gleichung: 16) $5 S_2O_3'' + 6 H' = 2 S_5O_6'' + 3 H_2O$. Diese Umsetzung tritt jedoch nicht allein ein, sondern teilweise scheinbar eine solche nach: 17) $S_5O_6'' = S_4O_6'' + S$.

Diese Erscheinungen werden ohne Schwierigkeit verständlich, wenn man annimmt, daß einfach ein Teil des Sulfites mit unzersetztem Pentathionat nach: 18) $S_5O_6'' + SO_3'' = S_4O_6'' + S_2O_3''$ reagiert. Diese Umsetzung⁸⁾ verläuft bekanntlich außerordentlich viel schneller als die entsprechende mit Tetrathionat nach 10), so daß es hier im Gegensatz zu letzterer zur Schwefel-Abscheidung kommen muß.

Man ist daher berechtigt, beim Tetra- wie beim Pentathionat die Bildung von Tri- bzw. Tetrathionat als Beweis der primären Sulfit-Abspaltung anzusehen. Hexathionat scheidet noch leichter Schwefel ab als Pentathionat, wie Weitz und Achterberg gezeigt haben (a. a. O.). Auch hier kann man einen ähnlichen Zerfall annehmen.

Ist im Falle des Pentathionates ausreichend Alkali vorhanden, wird das zunächst gebildete Tetrathionat in einer der oben geschilderten Arten ebenfalls weiterverändert. Bei niedriger Alkali-Konzentration entsteht am Ende der Umsetzung neben Thiosulfat Sulfat, bei höherer Sulfit, wenn das aus dem Tetrathionat entstehende Trithionat die Sulfit-Spaltung eingeht. Bleibt eine solche Lösung längere Zeit stehen, verschwindet auch der zuerst ausgeschiedene Schwefel, da er mit dem Sulfit Thiosulfat bildet, und es ist dann zum Schluß nur Thiosulfat vorhanden. Die Totalumsetzung ist dann nach 15) über Tetra- und Trithionat verlaufen.

Es ist unmöglich, das Sulfit als solches nachzuweisen, auch dann nicht, wenn schwach sauer gearbeitet wird, weil das entstehende Thiosulfat bereits bei den geringsten Säure-Konzentrationen durch Formaldehyd, den man an sich zum Nachweis des Sulfites zunächst benutzen

⁶⁾ Kurtenacker u. Kaufmann, a. a. O.; Weitz u. Achterberg, B. **61**, 399 [1928].

⁷⁾ Hansen, B. **66**, 1002 [1933].

⁸⁾ Foerster u. Czentner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **157**, 45 [1926].

würde, angegriffen und in Formaldehyd-Bisulfit und Schwefel übergeführt wird. Im übrigen liegt die Bedeutung der Alkali-Spaltung darin, daß sie auf verhältnismäßig einfache Zusammenhänge hindeutet, wie sie oben entwickelt worden sind, und die sich deswegen übersehen lassen, weil das Endprodukt Thiosulfat in der alkalischen Lösung unverändert erhalten bleibt.

V. Die Schwierigkeit der Erklärung der Polythionat-Spaltungen in saurer bzw. auch schon in neutraler Lösung liegt darin, daß hier das in jedem Falle gebildete Thiosulfat weiter verändert wird. Aber auch hier führt die Annahme der Sulfit-Spaltung der höheren Polythionate zu verhältnismäßig einfachen Anschauungen, auf die hier indessen nicht eingegangen werden soll. Daß sie eintritt, kann aus zwei Tatsachen geschlossen werden: Einmal aus der sehr großen Unempfindlichkeit des Tetra- und Pentathionates gegen Säuren, der Empfindlichkeit gegen die geringsten Alkali-Spuren, andererseits daraus, daß beim Zerfall dieser beiden anfangs keine Schwefelsäure entsteht. Da aber in der sauren Lösung sich über den Zerfall die verwickelten Aufbauvorgänge der Polythionate überlagern, hat es wenig Sinn, diese Erscheinungen näher zu studieren, da sie nicht in gleich einfacher Weise wie in alkalischen Lösungen auf die ursprünglichen Vorgänge zurückführen, in denen eigentlich nur die Umsetzungen mit Sulfit als Sekundärreaktionen auftreten.

VI. Nach dem Verhalten der Polythionsäuren einschließlich der Dithionsäure bei der Spaltung ergibt sich eine neue Einteilung der Gruppe $H_2S_nO_6$ in drei Untergruppen: a) Dithionsäure $H_2S_2O_6$ = Disulfosäure; b) Trithionsäure $H_2S_3O_6$ = Schwefel-disulfosäure; c) Tetrathionsäure und höhere = eigentliche Polythionsäuren. Von diesen liefert die Dithionsäure bei der Spaltung stets Sulfat, die eigentlichen Polythionsäuren zunächst nur Sulfit, während die Trithionsäure je nach den Umständen entweder das eine oder das andere liefert. Sie nimmt also eine Sonderstellung ein, wie das bereits auch bei der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden festgestellt werden konnte⁹⁾.

Essen-Stadtwald, den 13. Juni 1933.

⁹⁾ Hansen, B. 66, 820 [1933].