

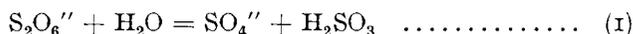
Versuchs- Nummer	Untersuchungs-Verfahren	Resultate im	
		Haupt- versuch	Kontroll- versuch
1	Bestimmung d. Zuckerstoffe nach Bertrand (umgerechnet auf Glykose)	0.72 g	0.36 g
2	„	0.50	0.18
3	„	0.12	0.00
4	„	0.22	0.05
5	Bestimmung d. Drehung d. Ebene d. polarisiert. Licht.	+0.15 ⁰	—0.05 ⁰
6	„	+0.12 ⁰	—0.07 ⁰
7	Darstellung d. <i>p</i> -Nitrophenyl-osazons.....	0.071 g	0.008 g

136. Hellmuth Stamm und Roland Adolf: Zur Kenntnis des Zerfalls der Dithionsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 20. März 1934.)

Der Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und schweflige Säure ist mehrfach Gegenstand reaktions-kinetischer Untersuchungen gewesen. J. A. Muller¹⁾ fand, daß der Zerfall der Säure in verd. wäßriger Lösung bei Gegenwart von viel HCl den Gesetzen einer monomolekularen (bzw. pseudo-monomolekularen) Reaktion folgt. Zum gleichen Resultat kamen später Fusao Ishikawa und Hiroshi Hagiwara²⁾ bei verd., rein wäßrigen Lösungen der freien Säure. Yost und Pomeroy³⁾ stellten fest, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung der Konzentration an S₂O₆'' und an H⁺ proportional ist, solange [H⁺] einen gewissen Wert nicht überschreitet, oberhalb dieses Wertes aber schneller steigt als [H⁺]; daraus ziehen die Verfasser, unter Hinweis auf analoge Verhältnisse bei der Rohrucker-Inversion, den Schluß, daß es sich bei der Zersetzung der Dithionsäure nicht um einen monomolekularen Zerfall von S₂O₆'' bzw. HS₂O₆', sondern um eine durch H⁺ katalysierbare Hydrolyse des Dithionat-Ions handle, im Sinne der Gleichung:



P. Goldfinger und H. D. Graf v. Schweinitz⁴⁾ ergänzten diese Messungen und beobachteten auch in neutraler und in alkalischer Lösung eine Zersetzung von Dithionat in Sulfit und Sulfat, die freilich viel langsamer verläuft als der Zerfall im sauren Gebiet. Sie konstatierten ferner, daß unter keinen Umständen eine Spaltung von Dithionsäure in Monothionsäure (HSO₃) nachweisbar ist; der gemessene Vorgang wird vielmehr auch nach der Ansicht dieser Forscher durch die Gleichung (1) wiedergegeben.

Im folgenden seien einige Beobachtungen mitgeteilt, die, wie wir glauben, einen neuen Gesichtspunkt für die Erklärung der Dithionsäure-Spaltung liefern. Bekanntlich sind bei Zimmer-Temperatur nicht nur die Lösungen

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 183 [1911].

²⁾ Science Reports Tohoku Imp. Univ. [1] **21**, 484 [1932] (C. **1933**, I 2036).

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 703 [1927].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 117 [1933].

neutral reagierender Dithionate, sondern auch verd. wäßrige Lösungen der freien Säure durchaus haltbar, während konz. Dithionsäure-Lösungen bald nach ihrer Herstellung Schwefeldioxyd-Geruch zeigen. So konnten wir eine wäßrige Lösung der Säure bei 25° und 13 mm Hg einengen bis zu einem Verhältnis von 1 Mol. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ auf etwa 15 Mol. H_2O ; dann erst ließ sich beginnende Zersetzung feststellen. Nun verlangt die von A. Hantzsch aufgestellte und in einer großen Zahl von Mitteilungen⁵⁾ begründete Theorie der Säuren, wenn man sie auf die der Acidität (d. h. der Tendenz zur additiven Salzbildung) nach der Salpetersäure nahestehende⁶⁾ Dithionsäure anwendet, daß in deren verd. wäßrigen Lösungen Poly-hydroxoniumsalze von der Zusammensetzung $\text{S}_2\text{O}_6[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]_2$ (bzw. deren Ionen) vorliegen, die beim Einengen der Lösung H_2O verlieren, bis schließlich mehr und mehr die freie (Pseudo-)Säure $(\text{HO})_2\text{S}_2\text{O}_4$ auftritt. Zur Beantwortung der Frage, ob der Zerfall der Säure vielleicht mit ihrem Übergang aus der (als Salz) stabilen Hydroxoniumverbindung in die Pseudof orm zusammenhänge, prüften wir ihr Verhalten in absol. Methanol und Äthanol. Die Tendenz zur Bildung alkylierter Hydroxoniumsalze ist ja nach Hantzsch⁷⁾ wesentlich geringer als die zur Addition von Wasser, da die Alkohole (und Äther) schwächere Basen-anhydride sind als Wasser. Besteht also der von uns vermutete Zusammenhang zwischen dem Übergang der Dithionsäure in die Pseudof orm und ihrem Zerfall, so müssen sich die alkohol. Lösungen bereits in wesentlich größerer Verdünnung als die wäßrigen zersetzen. Dies beobachteten wir nun in der Tat. In einer Lösung, die Dithionsäure und Methanol im Mol.-Verhältnis 1: etwa 90000 enthielt, konnten wir bereits wenige Minuten nach der Herstellung SO_2 nachweisen⁸⁾, während eine wäßrige Lösung, bei der auf 1 Mol. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ nur 650 Mol. Wasser kamen, auch nach 48 Stdn. noch keine Spur SO_2 erkennen ließ.

Zur Darstellung alkohol. Dithionsäure-Lösungen wurde eine gewogene Menge wasser-freien Lithium-dithionates, wie wir es durch Erhitzen des Dihydrates in einer Trocken-pistole⁹⁾ auf 110° leicht gewinnen konnten, in 100 ccm absol. Methanols bzw. Äthanol gelöst und hierzu eine bekannte kleine Menge konz. Schwefelsäure gegeben, und zwar so, daß eine örtliche Erhitzung dabei möglichst vermieden wurde und $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in großem Überschuß blieb. Dabei trat unter Umständen eine Trübung durch Li_2SO_4 auf. Die zu vergleichenden wäßrigen Dithionsäure-Lösungen wurden, um ganz analoge Verhältnisse zu haben, ebenfalls mit Schwefelsäure und überschüssigem Li-Dithionat bereitet.

Für den Nachweis der kleinen SO_2 -Mengen, deren Auftreten den Beginn der Zersetzung anzeigt, kam uns die große Empfindlichkeit des Reagens von Persoz¹⁰⁾ ($\text{KJO}_3 + \text{Stärke}$) sehr zustatten. Wir arbeiteten mit der folgenden einfachen Anordnung. Die zu prüfende Lösung befand sich in einem Kolben, welcher mit einem Gummi-Stopfen verschlossen war, durch dessen eine Bohrung ein Gas-Einleitungsrohr bis in die Flüssigkeit führte, während die zweite Bohrung einen rechtwinklig abgebogenen Vorstoß als Gas-Ableitungsrohr trug. In der Erweiterung des Vorstoßes befand sich ein Streifen Filtrierpapier, der mit KJO_3 -Stärke-Lösung getränkt war. Zur Ausführung der Prüfung

⁵⁾ z. B. Ztschr. physikal. Chem. (A) **134**, 406 [1928]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **205**, 163 [1932].

⁶⁾ E. Weitz (u. H. Stamm), Ztschr. Elektrochem. **31**, 548 [1925].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **134**, 409.

⁸⁾ Eine ähnlich stark verdünnte äthanolische Lösung verhielt sich ebenso.

⁹⁾ Diese wurde zunächst mit CaCl_2 , zur Endtrocknung mit P_2O_5 beschickt.

¹⁰⁾ A. **64**, 408 [1847].

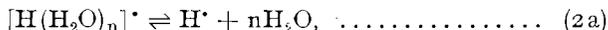
wurde ein lebhafter Wasserstoff-Strom (mit alkalischer Permanganat-Lösung gewaschen) durch die Flüssigkeit geschickt, der gegebenenfalls SO_2 mit sich führte, das dann mit dem Reagens-Papier eine Blaufärbung gab. Vorversuche zeigten, daß man auf diese Weise 1 Gew.-Tl. SO_2 in 2000000 Gew.-Tln. Wasser noch deutlich nachweisen kann. Bei organischen Medien sind allerdings höhere Konzentrationen an SO_2 erforderlich, bei Methanol z. B. etwa 1 : 5000; berücksichtigt man diese Tatsache, so werden die Unterschiede in der Zersetzungs-Geschwindigkeit wäßriger und alkohol. Dithionsäure-Lösungen noch größer als wir oben angegeben haben.

Es erschien jetzt sehr erwünscht, einen Ester der Dithionsäure darzustellen (bisher ist ein solcher nicht bekannt) und dessen Zerfall zu studieren; denn in den Estern liegt ja die Pseudoform am reinsten vor. Nach verschiedenen vergeblichen anderweitigen Versuchen wandten wir uns der Umsetzung von Jodmethyl mit Silberdithionat zu.

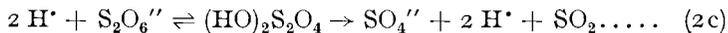
Zur Darstellung von Silberdithionat gaben wir zu einer heiß gesättigten Silbersulfat-Lösung eine äquivalente Menge von Bariumdithionat-Lösung und engten das Filtrat vom BaSO_4 bei 12 mm Hg und 25° entweder bis fast zur Trockne oder nur bis zum Beginn einer Krystallisation ein; im letzteren Falle überließen wir dann die Lösung bei $15\text{--}20^\circ$ und vor Licht und Staub geschützt der freiwilligen Verdunstung und erhielten so ein praktisch sulfat-freies Produkt ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2 \text{aq}$). Zur Entwässerung des Dihydrates mußte sehr vorsichtig verfahren werden; sie gelang am besten bei Zimmer-Temperatur über P_2O_5 in N_2 -Atmosphäre unter Licht-Abschluß.

Wir fanden, daß sowohl krystallwasser-haltiges, als auch entwässertes Ag-Dithionat, die beide in reinem Zustande farblos sind, beim Übergießen mit reinem (insbesondere jod- und jodwasserstoff-freiem) Jodmethyl rasch gelbes AgJ geben. Die beabsichtigte Umsetzung findet also statt; aber gleichzeitig tritt eine lebhafte Entwicklung von SO_2 ein, die sich auch durch Abkühlen auf -5° oder durch Verdünnen des Jodmethyls mit Methanol nicht vermeiden läßt. Gießt man nach beendeter Reaktion vom Bodenkörper, der nur aus AgJ besteht, ab und läßt das überschüssige Jodmethyl verdunsten, so hinterbleiben Tröpfchen, die wohl aus Methyl-schwefelsäure oder Dimethylsulfat bestehen, da sie sich mit Wasser zu Schwefelsäure umsetzen. Danach führt die Reaktion zwischen Jodmethyl und Silberdithionat zwar höchstwahrscheinlich zunächst zu einem Dithionsäure-ester; aber dieser zerfällt alsbald in Schwefelsäure-ester und SO_2 , d. h. die Pseudoform der Dithionsäure ist nicht existenzfähig.

Diese Beobachtungen veranlassen uns, auf die Möglichkeit eines Reaktions-Mechanismus für die Spaltung der Dithionsäure hinzuweisen, wie er etwa in folgenden Gleichungen formuliert werden kann, wobei wir den Hauptwert auf das Auftreten der Pseudoform als Vorstufe des Zerfalls legen:



oder weniger wahrscheinlich:



Das Gleichgewicht (2a) wird von links nach rechts verschoben durch die Bedingungen, unter denen die früheren Autoren ihre Messungen durchführten, insbesondere durch Temperatur-Erhöhung, aber auch durch Zusatz von Fremdsäuren, wie HCl oder HClO_4 , die ihrerseits eine große Tendenz zur Hydroxoniumsalz-Bildung haben. Die Richtigkeit unserer Auffassung sollte sich danach auch prüfen lassen etwa durch die Untersuchung des Ein-

flusses von stark hydrophilen Neutralsalzen oder Nicht-elektrolyten auf wäßrige Dithionsäure-Lösungen oder von Wasser-Zusätzen auf die Zersetzung von Dithionsäure in Alkohol. Über Messungen dieser Art hoffen wir in einiger Zeit berichten zu können.

Für die Erörterung der Frage, ob bereits die Anlagerung eines H^+ an $S_2O_6^{2-}$ genügt, um den Zerfall herbeizuführen (2b), wäre es vorteilhaft gewesen, das Verhalten von kristallisierten sauren Dithionaten prüfen zu können, da in sauren Salzen mehrbasischer Säuren der Säure-Wasserstoff wahrscheinlich in ester-artiger Bindung vorliegt¹¹⁾. In der Literatur ist nur ein einziges saures Dithionat erwähnt, nämlich das des Hydrazins¹²⁾, $N_2H_4, H_2S_2O_6$. Wir fanden im Gegensatz zu Sabanejeff, daß dieses Salz recht beständig ist, dann nämlich, wenn man bei der Darstellung aus saurem Hydrazin-Sulfat und Bariumdithionat einen kleinen Überschuß des letzteren anwendet, um jede Spur von Schwefelsäure, die beim Einengen usw. etwa entstehen könnte, unschädlich zu machen. Erst beim Erhitzen auf etwa 140° zerfällt $N_2H_4, H_2S_2O_6$ in N_2H_4, H_2SO_4 und SO_2 . Diese unerwartet gute Hitze-Beständigkeit, die der des BaS_2O_6 gleichkommt, könnte freilich darauf zurückzuführen sein, daß im kristallisierten $N_2H_4, H_2S_2O_6$ sich vielleicht auch das zweite N des Hydrazins koordinativ betätigt, wie man ja auch eine Anzahl von Komplexsalzen kennt, in denen Hydrazin den Koordinationswert 2 besitzt¹³⁾. Die sauer reagierende, gesättigte Lösung des Salzes, bei der eine solche Wirkung des zweiten N nicht in Frage kommt, ist zwar auch sehr gut haltbar; aber sie enthält Dithionsäure nur in einer solchen Konzentration, daß auch bei Abwesenheit von N_2H_4 keine Spaltung eintreten würde. Das Verhalten des $N_2H_4, H_2S_2O_6$ gibt also keine klare Antwort auf unsere Frage. Andererseits führten unsere Versuche zur Darstellung eines sauren Li-, Na-, oder K-Dithionates (durch Umsetzen einer Lösung des betreffenden Bisulfates mit Bariumdithionat in äquivalenter Menge), ebenso wenig wie die Versuche älterer Autoren¹⁴⁾ zum Ziel. Es gelang uns zwar, die Lösungen unter vermindertem Druck unzersetzt bis zur beginnenden Krystallisation einzuengen, aber es krystallisierte dann stets das neutrale Alkalidithionat aus.

Eine Stütze für unsere Auffassung, daß das intermediäre Auftreten der Pseudoform für die Zersetzung saurer $S_2O_6^{2-}$ -Lösungen wesentlich sei, erblicken wir schließlich in der Abhängigkeit der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung eines kristallisierten Dithionates beginnt, von der Natur des Kations. Während nämlich wasser-freies K- oder Na-Dithionat bei etwa 260° , Ammoniumdithionat bei 242° SO_2 abspaltet¹⁵⁾, beginnt die Zersetzung von entwässertem Silberdithionat, wie wir festgestellt

¹¹⁾ Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 230 [1923]; West, Ztschr. Krystallogr. Mineral. **74**, 306 [1930].

¹²⁾ Sabanejeff, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **20**, 21 [1899].

¹³⁾ Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen (5. Aufl.), S. 186; Gall u. Roth, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 371 [1932].

¹⁴⁾ H. Kolbe, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 486 [1879]. Über die Ursache der Nicht-darstellbarkeit saurer Dithionate vergl. E. Weitz u. H. Stamm, B. **61**, 1155 [1928], ferner G. Hägg, Ztschr. physikal. Chem. (B) **18**, 213 f. [1932].

¹⁵⁾ G. Tammann u. W. Böhme, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 143 [1932].

haben, bereits zwischen 80 und 100°. Nun sind die Alkalidithionate echte Salze, während das wasser-freie Silberdithionat als Pseudosalz aufzufassen ist, da nach Hantzsch¹⁶⁾ „selbst das Silbersalz der stärksten Säure, der Perchlorsäure, als das Pseudosalz O₃Cl.OAg erwiesen worden ist“. Erwartungsgemäß wurde Silberdithionat durch Addition von NH₃ stabilisiert (Übergang in ein echtes Salz); ein derartiges Produkt gab erst bei etwa 140° SO₂ ab, als auch die NH₃-Abspaltung bereits vor sich ging.

137. I. Gorski, W. Schpanski und L. Muljar: Über Darstellung und Untersuchung einiger cyclischer Polymethylen-Arsen-Verbindungen.

(Eingegangen am 12. März 1934.)

Bei der Umsetzung der Magnesiumverbindung des 1,5-Dibrom- bzw. -Dichlor-pentans mit den entsprechenden Arsendihalogeniden erhält man bekanntlich Pentamethylenverbindungen, die im Kern ein Arsenatom enthalten¹⁾. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine Reihe von Verbindungen dieses Typus zu erhalten und ihre chemischen Eigenschaften zu studieren. In erster Linie interessierte uns die Untersuchung von Derivaten des Cyclopentamethylen-arsinchlorids (Arsepidinchlorid), da das Chlorid selbst, das zuerst Steinkopf und Mitarbeiter²⁾ gewonnen haben, nicht in reinem Zustande erhalten worden ist; ebenso sind bisher das Cyclopentamethylen-arsinoxyd, ebenso wie die Cyclopentamethylen-arsinsäure nicht bekannt geworden. Die Säure versuchte Zappi³⁾ durch Hydrolyse des Cyclopentamethylen-arsintribromids darzustellen, doch führten diese Untersuchungen zu keinem Erfolg; denn bei der Gewinnung dieser Säure aus ihren Lösungen erfolgt, wie Zappi ausführt, Zersetzung unter Abscheidung von Arsenigsäure-anhydrid.

Ferner interessierte uns in Zusammenhang mit weiteren, von uns durchgeführten Arbeiten die genauere Untersuchung der thermische Zersetzung des Dichlorids des Methyl-cyclopentamethylen-arsins. Das Ausgangsprodukt für seine Herstellung, das Methyl-cyclopentamethylen-arsin wurde nach der Methode von Zappi hergestellt, die aber in einer vereinfachten Modifikation zur Anwendung gelangte.

Bei der Einwirkung von Chlor auf die kalte Lösung des Arsins in Tetrachlorkohlenstoff wurde das entsprechende Dichlorid erhalten, das im Gegensatz zu den Angaben von Steinkopf (Schmp. ungefähr 120°) bei 133° schmolz. Erwärmt man das Dichlorid, so zersetzt es sich und bildet Cyclopentamethylen-chlor-arsin und Methylchlorid; im Widerspruch mit den bisher bekannten Daten steht der Befund, daß das Chlorid farblose Krystalle bildet, die bei 26—27° schmelzen und unter 19 mm Druck bei 89—90° sieden. Bei der Einwirkung von Lauge oder Natriumäthylat

¹⁶⁾ Hantzsch, B. **66**, 1354 [1933]; Hantzsch u. Carlsohn, Ztschr. Elektrochem. **30**, 211 [1924]; vergl. ferner Birckenbach u. Goubeau, B. **66**, 1281 [1933].

¹⁾ Grüttner u. Wiernik, B. **48**, 1473 [1915]; Zappi, Bull. Soc. chim. France [4] **19**, 291 [1916]; Steinkopf, Donat u. Jäger, B. **55**, 2610 [1922].

²⁾ Steinkopf, Schubart u. Roch, B. **65**, 417 [1932].

³⁾ Zappi u. Degiorgi, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 370 [1931].