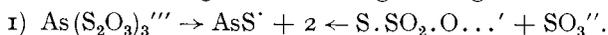


## 279. Christian Johannes Hansen: Die Rolle der Arsenverbindungen bei der Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und Säuren (IV. Mitteil. über Polythionate\*).

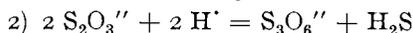
(Eingegangen am 7. Juli 1934.)

In einer früheren Mitteilung war nachgewiesen worden, daß die Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten und Säuren in Gegenwart von Arsenverbindungen auf den gleichen Vorgang zurückgeführt werden kann, wie er bei den zahlreich bekannten sonstigen Bildungsvorgängen durch Oxydation des Ions  $S_2O_3''$  anzunehmen ist. Hierbei geht es in das freie Radikal  $\leftarrow S \cdot SO_2 \cdot O \dots'$ , die „Thio-monothionsäure“, über, durch deren Dimerisierung, gegebenenfalls unter Schwefel-Aufnahme, Tetrathionsäure oder höhere Polythionsäuren entstehen. In gleicher Weise entsteht im vorliegenden Falle Thio-monothionsäure durch Abspaltung von  $AsS'$  aus dem bekannten Arsen-Thiosulfat-Komplex<sup>2)</sup>. Die katalytische Arsen-Wirkung kommt dann dadurch zustande, daß das Ion  $AsS'$  durch schweflige Säure wieder aufgelöst wird und das Arsen somit neu in Wirkung treten kann. Damit ergab sich die wichtige neue Grundgleichung:

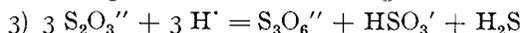


Demgegenüber vertreten Kurtenacker und Fürstenau<sup>3)</sup> erneut die von mir als unhaltbar nachgewiesene Ansicht von Foerster und Stühmer<sup>4)</sup>, bei der das Schwefelmonoxyd SO eine entscheidende Rolle spielt, obwohl von diesem, wie aus den Arbeiten von P. W. Schenk<sup>5)</sup> hervorgeht, kein Weg zum Polythionat führen kann, weil es auf dem Wege über das Anhydrid  $S_2O_2$  der Thioschwefelsäure bekanntlich in  $SO_2 + S$  zerfällt. Das wichtigste Argument gegen die Ansicht von Foerster und Stühmer liegt aber in der Tatsache, daß das Arsen aus den entscheidenden Vorgängen (s. Gleich. 1–3) der Arbeit von Kurtenacker und Fürstenau) bereits vorher ausgeschieden ist. Da es sich also an der Polythionat-Bildung ausdrücklich nicht beteiligen soll, kann es auch nicht wirken!

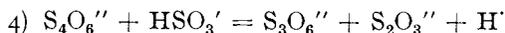
Weiterhin werden die Ansichten von Bassett und Durrant<sup>6)</sup> durch einen kleinen rechnerischen Kunstgriff kurzerhand mit meiner identifiziert, indem die Verfasser die von diesen aufgestellte Gleichung:



der angeblich von mir angenommenen Umsetzung nach:



gegenüberstellen und zwischen beiden eine Verbindung durch den bekannten Vorgang nach:



herstellen. Damit ist indessen die grundsätzliche Identität beider Auffassungen keineswegs bewiesen. In Wirklichkeit habe ich die Gleich. 3) niemals benutzt.

\*) Hansen, III. Mitteil.: B. **66**, 1009 [1933].

1) Hansen, B. **66**, 1000 [1933].

2) v. Szilagyí, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **113**, 75 [1920].

3) Kurtenacker u. Fürstenau, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 257 [1933].

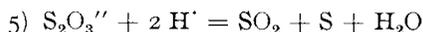
4) Foerster u. Stühmer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 1 [1932].

5) P. W. Schenk, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 150 [1933].

6) Bassett u. Durrant, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1401.

Sie ist eine einfache Mengen-Gleichung, die lediglich die Mengen-Verhältnisse der einzelnen Reaktions-Teilnehmer angibt, mit der oben wiederholten wichtigen Grundgleichung 1) meiner Auffassung aber nicht das geringste zu tun hat. Die Erwähnung der Tatsache, daß die Gleich. 3) bereits von Vortmann<sup>7)</sup> benutzt worden ist, auch danach also meine Auffassung nicht neu sei, ist bedeutungslos. Es kommt vielmehr lediglich auf die Neuheit der Gleich. 1) sowie die Weiterentwicklung des dadurch gegebenen Grundgedankens an. Ebenso ist die von mir entwickelte Ansicht von derjenigen von Bassett und Durrant einerseits, derjenigen von Vortmann andererseits vollkommen verschieden, da in beiden Fällen die Rolle des Arsens vernachlässigt wird. Im ersteren Falle soll beispielsweise die Gleich. 2) sowohl in An- wie in Abwesenheit von Arsen gelten. Dies bedeutet aber eine vollständige Verkennung des Begriffes der Katalyse, deren Hauptmerkmal darin besteht, daß Vorgänge, die in An- und Abwesenheit eines Katalysators einen gleichen Anfang- und Endzustand haben, in Anwesenheit eines Katalysators auf einem anderen Zwischenwege verlaufen als in dessen Abwesenheit.

Es trifft allerdings zu, daß die von Kurtenacker und Fürstenau gemachten Beobachtungen über die Abscheidung des Arsens aus sauren Thiosulfat-Lösungen nicht zu der Ansicht von Bassett und Durrant stimmen, um so besser aber zu der von mir entwickelten. Kurtenacker und Fürstenau schreiben zwar, daß in Lösungen, deren H'-Konzentration über die Bisulfit-Acidität hinausgeht, die Umsetzungen zwischen H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> langsam verlaufen. In solchen Lösungen müßte daher mit zunehmender Acidität eine zunehmende Wirkung des H<sub>2</sub>S auf das Arsen und damit eine zunehmende Fällung von As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eintreten, während tatsächlich das Gegenteil der Fall ist. In Wirklichkeit ist die Abscheidung des Arsensulfides, wie Kurtenacker und Fürstenau auch selber an einer anderen Stelle ihrer Arbeit richtig bemerken, eine Frage der Konzentration der schwefligen Säure. Mit zunehmender Acidität nimmt nun auch ihre Konzentration zu, vor allem, wenn das Verhältnis von S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'':H' = 1:1.2, das zur Überführung des Thiosulfates in Polythiosulfat erforderlich ist, nach der Säure-Seite zu wesentlich überschritten wird. Hier sinkt die Polythionat-Ausbeute, wie in unserer Arbeit gezeigt wurde, allmählich immer weiter ab, so daß zunehmend freie schweflige Säure übrig bleiben muß. Einzig und allein diese trägt die Schuld daran, daß das Arsen bei gewöhnl. Temperatur sich nicht vollkommen ausscheiden kann, und daß der in Lösung bleibende Anteil mit zunehmender Acidität daher ebenfalls zunimmt. Diese Erscheinung ist daher im Gegenteil ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht, die davon ausgeht, daß bei der Polythionat-Bildung aus Thiosulfaten mit starken Säuren in Gegenwart von Arsenverbindungen die Säure lediglich dazu dient, die zur Polythionat-Bildung erforderliche schweflige Säure dadurch zu liefern, daß sie einen Teil des Thiosulfates nach der bekannten Gleichung:



zersetzt. Je saurer gearbeitet wird, desto mehr Thiosulfat wird in der Zeit-Einheit auf diese Weise zerfallen, desto schneller muß die Polythionat-Bildung verlaufen, desto weniger Arsen wird sich ausscheiden können. In

<sup>7)</sup> Vortmann, B. 22, 2311 [1889].

Übereinstimmung damit ist dann aber weiter zu erwarten, daß, wie bereits bekannt, Antimon-Salze viel schwächer katalytisch wirken werden, weil fertig gebildetes Antimonsulfid von schwefliger Säure viel langsamer angegriffen wird. Um so vollkommener muß es dann aber auch ausgeschieden werden. Alle diese Dinge können einstweilen durch keine andere Ansicht in so einfacher Weise erklärt werden.

Essen-Stadtwald, 6. Juli 1934.

**280. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: 1) Über die Reaktion von Metallsalzen mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen; 2) Über Zusammenhänge zwischen Bindungs-Charakter und Reaktionsfähigkeit (XXVII. Mitteil.<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Pseudo-halogene).**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1934.)

1) Die früher mittels Silbersalzen und Jod in den Medien Benzol<sup>2)</sup> und Cyclohexen<sup>3)</sup> erzielten Substitutionen bzw. Anlagerungen hatten erkennen lassen, daß diese Umsetzungen einheitlich über die Jod-Mischhalogene vonstatten gehen. Neben den Silbersalzen waren es dann nur noch die Salze des Quecksilbers<sup>4)</sup>, Goldes und in geringem Maße des Kupfers, die mit Jod in Benzol in analoger Weise reagierten<sup>5)</sup> — ihr Verhalten mit Cyclohexen ist im folgenden angegeben. Weiterhin ließen sich wiederum nur mittels der Sulfate dieser Metalle — ausgenommen Kupfersulfat — und Jod in konz. Schwefelsäure Anlagerungen bzw. Umsetzungen erreichen<sup>6)</sup>.

Erscheint durch die bisherigen Resultate die Sonderstellung der Salze von Silber, Gold, Quecksilber und Kupfer und der Charakter ihrer Reaktionen gegenüber Jod in Benzol und konz. Schwefelsäure grundsätzlich geklärt, so standen noch einzelne Versuche gegenüber Cyclohexen aus, die für das Ziel der Zusammenfassung des Gebietes unentbehrlich waren.

Umsetzung von Quecksilber-<sup>7)</sup>, Kupfer- und Gold-Salzen mit Jod in Cyclohexen (Äthylen).

Früher war es uns wider Erwarten nicht gelungen, bei der Jod-Umsetzung des Silbernitrats in Cyclohexen, das Jod-nitrat-Anlagerungsprodukt zu isolieren<sup>3)</sup>. Wir zogen damals in Ermangelung einer besseren Erklärung den Schluß, dem Cyclohexan-Ring gehe die Fähigkeit zur Bindung der NO<sub>3</sub>-Gruppe ab.

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil.: B. **67**, 917 [1934]; XXV. u. XXVI. Mitteil.: A. **512**, 38, 46 [1934].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. **65**, 395 [1932].

<sup>3)</sup> Birckenbach, Goubeau u. Berninger, B. **65**, 1339 [1932].

<sup>4)</sup> Die Behandlung der Quecksilbersalze mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen hatte vordem schon Brunel, Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 229 [1905], zu den Anlagerungsprodukten von Jod-Misch-halogenen an Cyclohexen geführt.

<sup>5)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. **66**, 1280 [1933].

<sup>6)</sup> Birckenbach, Goubeau u. Krall, B. **67**, 917 [1934].

<sup>7)</sup> vgl. hierzu die schon häufig zitierte Arbeit von Brunel (l. c.).