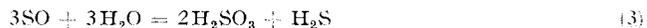
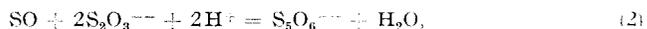
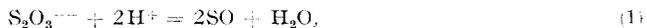


93. Christian Johannes Hansen: Die Wirkung von Arsen- und Antimon-Verbindungen bei der Polythionat-Bildung aus Thiosulfat. (V. Mitteil. über Polythionate*).

Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Byk-Gulden-Werke A.-G., Oranienburg.
(Eingegangen am 16. Januar 1939.)

Wie früher gezeigt worden ist¹⁾, beruht der Übergang des Ions $S_2O_3^{--}$ der Thioschwefelsäure in Ionen vom Typus $S_xO_6^{--}$ der Polythionsäuren unter der Einwirkung von Säuren auf völlig verschiedenen Grundvorgängen. je nachdem, ob katalytisch wirkende Stoffe, vorzugsweise Arsen- und Antimon-Verbindungen, an- oder abwesend sind.

Im Gegensatz dazu versuchen F. Foerster und G. Stühmer²⁾ sowie A. Kurtenacker und E. Fürstenau³⁾ beide Bildungsarten der Polythionate auf die gleichen Grundvorgänge zurückzuführen. In den von ihnen angenommenen Umsetzungen:



fehlen in der für die Polythionat-Bildung entscheidenden Gl. (2) jedoch die katalytisch wirkenden Stoffe. Ihre Wirkung wird daher nicht erklärt. Ebenso wenig können diese Umsetzungen mit den Eigenschaften des Schwefelmonoxyds, das dabei eine wesentliche Rolle spielt, in Einklang gebracht werden.

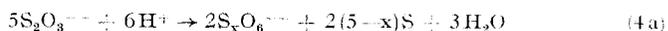
In ihren zahlreichen Veröffentlichungen haben Kurtenacker und Mitarbeiter eine brauchbare Erklärung für das Entstehen von Polythionsäuren mit steigendem Schwefelgehalt bei steigendem Verhältnis von Säure:Thiosulfat und für die starke Beschleunigung ihrer Entstehung aus Thiosulfat und Schwefliger Säure in Anwesenheit von Arsen- und Antimon-Verbindungen nicht geben können. Die zahlreichen von ihnen hierbei benutzten, als „Gleichgewichte“ formulierten Umsetzungsgleichungen lassen sich im allgemeinen nicht aufrechterhalten.

Wesentlich ist dabei ferner, daß die nachträgliche Erhöhung des Schwefel-Gehaltes einmal fertig gebildeter Polythionsäuren unter den hier in Frage stehenden Bedingungen nicht eintritt. Die Einstellung des S-Gehaltes erfolgt vielmehr bereits während des Bildungsvorganges. Später treten entweder nur Abgabe von Schwefel oder in einzelnen Fällen kleinere Verschiebungen des S-Gehaltes ein, die ohne Bedeutung sind.

Immer wieder findet sich die unrichtige Ansicht, daß sich Pentathionat als erstes Polythionat bildet, aus dem sekundär die verschiedenen anderen Polythionate entstehen sollen. Dazu wird die Gleichung:



benutzt, die jedoch für die Darstellung des wirklichen Polythionat-Bildungsvorganges unbrauchbar ist und nur in der Form:



benutzt werden darf, wie früher gezeigt worden ist. Sie besagt, daß unter bestimmten Bedingungen $5S_2O_3^{--}$ in saurer Lösung quan-

*) IV. Mitteil. B. **67**, 1418 [1934].

¹⁾ Hansen, B. **66**, 1000 [1933].

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

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **212**, 289 [1933].

titativ in $2S_xO_6^{---}$ überzugehen vermögen, wobei die entstehenden Polythionate ganz verschiedene S-Gehalte haben können.

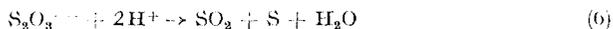
Mitunter wird auch der umgekehrte Vorgang:



mit dem der Gl. (4) als „Gleichgewicht“ zusammengefaßt, obwohl längst bekannt ist, daß er zwar wohl durchgeführt werden kann, aber über eine ganze Reihe ziemlich bekannter Zwischenstufen verläuft, die mit denen bei der Entstehung der Polythionate nach Gl. (4) nicht das geringste zu tun haben.

Hierbei war bereits gezeigt worden⁴⁾, daß als erste dieser Stufen sehr wahrscheinlich eine Abspaltung von SO_3^{---} eintritt, eine Anschauung, die geeignet ist, die bisher nicht übersehbaren Vorgänge bei der alkalischen Spaltung der Polythionate weitgehend verständlich zu machen. Kurtenacker und Fürstenau haben übrigens versucht, im Falle des Tetrathionats diese Ansicht experimentell dadurch zu widerlegen, daß sie nebeneinander Alkali in An- und Abwesenheit von fein verteiltem Schwefel auf Tetrathionat einwirken ließen. Sie fanden in beiden Fällen genau die gleiche Menge Thiosulfat, woraus sie den Schluß ziehen, daß eine Abspaltung von SO_3^{---} nicht eingetreten sein kann, da dann in Anwesenheit von freiem Schwefel mehr Thiosulfat entstanden sein müßte. Dieser Schluß ist jedoch unrichtig, da die Menge des Thiosulfats lediglich von der des entstandenen Sulfit abhängt und es nicht darauf ankommt, woher der zur Thiosulfat-Bildung erforderliche Schwefel stammt, d. h., ob er aus unverbrauchtem Tetrathionat oder aus irgendeiner anderen Quelle herrührt. Zudem reagiert in neutraler oder alkalischer Lösung Tetrathionat mit Sulfit auch in sehr verdünnter Lösung so schnell, daß eine Schwefelaufnahme aus elementarem Schwefel nicht stattfinden kann, der Versuch also aussichtslos ist, die Frage auf diesem Wege zu klären.

Neuerdings stützen sich Kurtenacker, Mutschin und Stastny⁵⁾ bezüglich des Vorganges der Gl. (4) auf eine Arbeit von Pracke und Stiasny⁶⁾, nach der bei pH 3 Thiosulfat in Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe (As- oder Sb-Verbindungen) „glatt“, wenn auch sehr langsam, in Pentathionat übergehen soll. Von einem „glatten“ Übergang kann jedoch nicht die Rede sein, da die Ausbeute nur 55% beträgt und der Rest des Thiosulfats nach der Gl.:



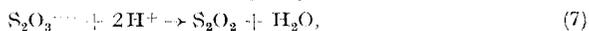
wie bekannt in Schweflige Säure und Schwefel zerfällt.

Auf diese Frage wird weiter unten im Zusammenhang mit unseren neuen Versuchen nochmals eingegangen.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß bei der Polythionat-Bildung in sauren Thiosulfat-Lösungen nebeneinander mehrere, von einander unabhängige Vorgänge ablaufen, aus deren Zusammenwirken erst die verwickelten Vorgänge bei der Polythionat-Bildung erklärt werden können. Unsere nachfolgend beschriebenen neuen Versuche ergeben darüber weitere Aufschlüsse.

Es handelt sich dabei in der Hauptsache um folgende Vorgänge:

a) Zerfall des Thiosulfats nach Gl. (6). Es wird angenommen, daß dieser Vorgang sich aus zwei Teilvorgängen nach:



zusammensetzt.

⁴⁾ Hansen, B. **66**, 1009 [1933].

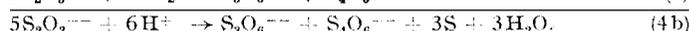
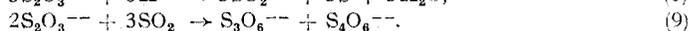
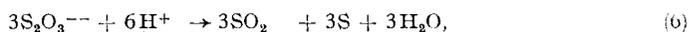
⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **224**, 399 [1935].

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 615 [1933]; C. **1933** II, 2248.

b) Der Aufbau des Polythionat-Moleküls aus dem freien Radikal Thiomonothionsäure $\leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \dots$, das aus dem Thiosulfat-Ion durch Abspaltung des Ions AsS^+ bzw. SbS^+ aus den Thiosulfat-Metall-Komplexsalzen gebildet wird¹⁾ (s. unten Gl. 22 und 22a).

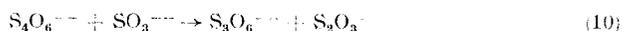
c) Die Schwefel-Aufnahme aus den nach den Vorgängen der Gl. (7) und (8) entstehenden Zerfallprodukten während des Aufbau-Vorganges, und zwar aus dem sehr unbeständigen Anhydrid S_2O_2 der Thioschwefelsäure⁷⁾.

Die Bruttogleichung (4a) kann danach wie folgt zerlegt werden:



Hiervon entspricht die Gl. (6) dem unter a) angenommenen Thiosulfat-Zerfall. Die Gl. (9) gibt den bekannten Aufbau von Tri- und Tetrathionat wieder, wie er in dieser Form auch in Gegenwart von Arsen-Verbindungen, und zwar dann über die Bildung der Thiomonothionsäure, vor sich geht (s. II. Mittel.¹⁾). Sie enthält also den Vorgang b) der obigen Zusammenstellung.

Der dritte Vorgang c) ergibt sich aus dem Unterschied der Gl. (4a) und (4b) dadurch, daß in letzterer ganz bestimmte Angaben über die Zusammensetzung des gebildeten Polythionats gemacht werden, wie das bei der unmittelbaren Einwirkung von SO_2 auf $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ möglich ist, bei der, wie es Gl. (9) zeigt, Schwefel nicht verfügbar ist. Anders wird das Bild, wenn zusätzlich Schwefel etwa aus der Umsetzung der Gl. (6) zur Verfügung steht. Dann nimmt die während des Zwischenstadiums der Umsetzung nach Gl. (9) auftretende Thiomonothionsäure $\leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \dots$, die als freies Radikal besonders reaktionsfähig ist, Schwefel unter Bildung von Polythio-monothionsäuren $\leftarrow \text{S}_x \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \dots$ auf. Während durch Dimerisierung der Thiomonothionsäure Tetrathionsäure gebildet wird, die also die niedrigste Polythionsäure darstellt, die unmittelbar auf diesem Wege aus Thiosulfat entstehen kann, ergeben Polythiomonothionsäuren Polythionate mit höherem Schwefelgehalt. Das Trithionat ist dagegen ein Abbauprodukt, das aus höheren Polythionsäuren meist unter der Einwirkung von Sulfid entsteht nach:



Von allen Polythionsäuren kommt also nur der Tetrathionsäure eine Sonderstellung zu, da sie auf einer ganzen Reihe von Wegen über Thiomonothionsäure entsteht, wie das in der II. Mittel. bereits erwähnt wurde. Die Tetrathionat-Bildung ist auch in diesem Falle also geradezu die Modellreaktion für die Polythionat-Bildung. Während es unter Umständen möglich ist, mittels dieser Umsetzung in quantitativer Ausbeute sogar reine Tetrathionsäure herzustellen (erinnert sei nur an die Jod-Thiosulfat-Umsetzung), gibt es keine entsprechende Möglichkeit für die unmittelbare Herstellung reiner Pentathionsäure oder höherer Polythionsäuren. Immer ent-

⁷⁾ H. Cordes u. P. W. Schenk, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 33 (1933).

stehen Gemische, deren Schwefelgehalt sich ganz nach den jeweiligen Umständen richtet, da die Schwefel liefernde Umsetzung mit dem Aufbauvorgang nichts zu tun hat.

Grundsätzlich verschieden ist der Aufbau der Polythionate in Abwesenheit von Arsen- und Antimon-Verbindungen unter der Einwirkung von Säuren. Das ist nach den üblichen Anschauungen über Katalyse in solchen Fällen auch zu erwarten. Es ist daher an sich schon unzweckmäßig, zu versuchen, sie in das gleiche Schema zu pressen wie die in Anwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen ablaufenden Umsetzungen. Wie oben schon erwähnt wurde, ist es möglich, diesen Fall auf den der Einwirkung von Schwefliger Säure zurückzuführen (vergl. Gl. (4b)). Wie hierbei die Entstehung von Polythionsäuren zu erklären ist, wurde bereits in der II. Mitteil¹⁾ gezeigt. Auch dabei können höhere Polythionsäuren entstehen, wenn Gelegenheit zur Aufnahme von Schwefel vorhanden ist. Beide Vorgänge haben also den Vorgang gemeinschaftlich: Schwefelaufnahme während des Aufbau-Vorganges.

So erklärt sich auch die oben erwähnte Beobachtung von Pracke und Stiasny. Bei pH 3 erfolgt der Thiosulfat-Zerfall nach Gl. (6) so langsam, daß dementsprechend der Aufbau der Polythionsäuren nach dem Schema der II. Mitteil. Gl. (24) und (25) ebenfalls verhältnismäßig langsam verläuft. Es kann daher ausreichend Schwefel während des Vorganges aufgenommen werden und Pentathionat entstehen. Wir werden später noch deutlicher sehen, daß in Gegenwart von As- und Sb-Verbindungen Beschleunigung der Polythionat-Bildung stets ein Absinken des durchschnittlichen Schwefelgehaltes des Polythionates zur Folge hat, langsamere Polythionat-Bildung dagegen den Schwefelgehalt erhöht.

Zu erwarten sind also folgende Erscheinungen:

a) Je schneller unter gleichen Anfangsbedingungen die Bildung des Polythionats erfolgt, desto niedriger muß der durchschnittliche Schwefelgehalt ausfallen.

b) Je höher die Acidität der Lösung ist, desto höher muß er ausfallen, da in An- und Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe die Schwefellieferung aus dem unabhängigen Vorgang der Gl. (6) bis (8) erfolgt. Je mehr Schwefel also verfügbar ist, je langsamer dabei die Entstehung der Thiomonothionsäure und die damit parallel verlaufende Polythionat-Bildung vor sich geht, oder umgekehrt, je höher die Acidität und je stärker der damit zusammenhängende Thiosulfat-Verbrauch ist, um so höher muß der Schwefelgehalt ausfallen.

Die Erhöhung des Schwefelgehaltes der Polythionate bei Steigerung des Verhältnisses Säure: Thiosulfat in Gegenwart von ArsenIII-Verbindungen ist bereits bekannt⁸⁾. Das Absinken bei Beschleunigung des Bildungsvorganges wird durch die nachstehend wiedergegebenen neuen Versuche festgestellt, die somit die Brauchbarkeit unserer Ansicht erneut bestätigen.

Es war früher¹⁾ bereits wahrscheinlich gemacht worden, daß die Bildung der Polythionsäuren unter den in Frage stehenden Bedingungen über die

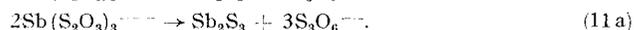
⁸⁾ Hansen, B. **66**, 1000 [1933]; Kurtenacker u. Czernotzky, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 179 [1928].

vorherige Bildung der Komplexsalze $\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{X}_3$ und $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\text{X}_3$ führt, die durch Foerster und Stühmer²⁾ und v. Szilagy⁹⁾ hergestellt worden sind. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird erneut dadurch bewiesen, daß es gerade die Bildung dieser Komplexsalze und nicht ihr hydrolytischer Zerfall ist, die die Polythionat-Bildung stark beschleunigt.

Wird nämlich die Hydrolyse der Arsen- und Antimon-Salze durch Zusatz eines sich an der Umsetzung nicht beteiligenden gleichionigen Neutralsalzes, bei Anwendung von Natriumthiosulfat z. B. von Natriumchlorid, zurückgedrängt und damit die Komplexbildung gefördert, so werden sowohl die Umsetzungsgeschwindigkeiten, wie meist auch die Ausbeuten an Polythionat stark erhöht.

Dies geht aus zahlreichen Vergleichsversuchen hervor, die nebeneinander einmal in Wasser, einmal in gesättigter NaCl-Lösung angestellt wurden, und zwar nach folgenden Gesichtspunkten:

a) Untersuchung der Umsetzung von ArsenIII- und AntimonIII-Salzen mit Thiosulfat nach:



Hiernach können je $3\text{S}_2\text{O}_3^{---}$ mit 1 Mol. As- oder Sb-Salz umgesetzt werden. Die Versuche (Tafel 1) wurden mit etwas weniger As- bzw. Sb-Salz angestellt, als die vorstehenden Gleichungen erfordern, und zwar auf je 50 Mol. $\text{S}_2\text{O}_3^{---}$, 10 Mol. As- bzw. Sb-Salz. Das genaue Verhältnis betrug $5\text{S}_2\text{O}_3^{---} : 1\text{As}$ bzw. $4.92\text{S}_2\text{O}_3^{---} : 1\text{Sb}$ statt $5.0 : 1.67$. Die Versuche sind wie in den Tafeln 2 und 3 paarweise zusammengestellt.

Tafel 1. Umsetzung von Thiosulfat mit ArsenIII- bzw. AntimonIII-chlorid nach Gl. (11) bzw. (11a).

(Angaben in M.M., Vol. 280 ccm, $t = 20^\circ$, Vers.-Dauer 24 Stdn. Mit *) bezeichnete Versuche sind in gesätt. NaCl-Lösung angestellt.)

Angewandt:		Verbraucht:		Gebildet:			Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{---}$ korr.	Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{---}$: verbr. As bzw. Sb	Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{---}$ korr.: verbr. As bzw. Sb	Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{---}$ korr.: geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{---}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{---}$	AsCl ₃ bzw. SbCl ₃	$\text{S}_2\text{O}_3^{---}$	As bzw. Sb	SO ₂	$\text{S}_x\text{O}_6^{---}$	S _x				

As-Versuche

50	10.0	24.10	6.60	0.25	11.08	3.71	23.85	1.68:1	3.62:1	2.16:1
50*)	10.0	26.30	8.10	0.55	12.38	3.27	25.75	1.53:1	3.18:1	2.08:1
50	10.0	24.10	6.92	0.80	11.40	3.59	23.30	1.65:1	3.37:1	2.04:1
50*)	10.0	26.30	8.50	1.05	12.38	3.27	25.25	1.46:1	2.98:1	2.04:1

Sb-Versuche

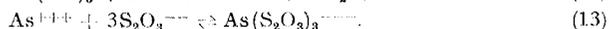
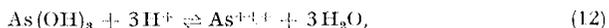
50	10.16	29.10	9.73	2.15	12.98	3.26	26.95	1.35:1	2.78:1	2.08:1
50*)	10.16	30.50	10.16	0.90	13.55	3.12	29.60	1.33:1	2.92:1	2.18:1
50	10.43	30.50	10.23	2.35	14.08	3.25	28.15	1.38:1	2.75:1	2.00:1
50*)	10.43	31.80	10.23	1.10	14.85	3.14	30.70	1.45:1	3.00:1	2.07:1

*) v. Szilagy, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **118**, 75 [1920].

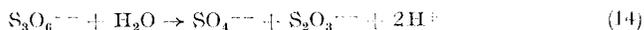
Für die Diskussion der Versuchsergebnisse der Tafeln 1 bis 3 ist eine Erklärung des Begriffes „Verbrauchtes $S_2O_3^{--}$ “ erforderlich. An sich würde man darunter die Differenz zwischen eingesetztem und nach beendeter Umsetzung noch vorhandenem $S_2O_3^{--}$ verstehen müssen. Mit Rücksicht auf die von uns vertretene Anschauung erscheint dies jedoch nicht zweckmäßig und auch nicht richtig, weil die Rolle der Säure bei dem Vorgang der Gl. (4a) lediglich darin besteht, die für die Umsetzung des einen Teils des Thiosulfats erforderliche Schweflige Säure durch Zersetzung des anderen Teils nach Gl. (6) zu liefern. In der Umsetzungsflüssigkeit am Ende des Versuches vorhandene Schweflige Säure muß daher im Sinne unserer Auffassung mit als „unverbrauchtes $S_2O_3^{--}$ “ angesehen werden, auch wenn bei der Zersetzung des einen Thiosulfat-Anteils nach Gl. (6) als solcher ausgeschiedener oder bei der Polythionat-Bildung verbrauchter Schwefel nicht mitgerechnet wird. In letzterem Falle hat er sich zwar wohl an der Polythionat-Bildung beteiligt, jedoch nur insofern, als dadurch der Schwefelgehalt beeinflußt, nicht aber, und das ist das Entscheidende, die Anzahl der gebildeten Polythionat-Moleküle vergrößert worden ist. Es ist daher auch möglich, ohne Änderung der Anzahl der Polythionat-Moleküle in der Umsetzungsflüssigkeit das SO_3 durch Neutralisation in $S_2O_3^{--}$ überzuführen, da das zunächst entstehende SO_3^{--} durch Umsetzung mit Tetrathionat oder noch höheren Polythionaten unter entsprechender Erniedrigung des S-Gehaltes des Polythionats ohne Änderung der Molekülzahl etwa nach Gl. (10) in $S_2O_3^{--}$ übergeht. Solange die am Schluß der Umsetzung vorhandene SO_3 -Menge verhältnismäßig gering ist, kann sie vernachlässigt werden, nicht aber bei Anwesenheit größerer Mengen. In den Tafeln 1 bis 3 sind daher nur die so korrigierten $S_2O_3^{--}$ -Werte benutzt worden, wobei unter „verbr. $S_2O_3^{--}$ korr.“ also die Differenz zwischen eingesetztem und in der Umsetzungsflüssigkeit zurückerhaltenem $S_2O_3^{--} + SO_2$ zu verstehen ist.

Wie die Versuche der Tafel 1 zunächst erkennen lassen, ist ein den Gl. (11) und (11a) entsprechender Umsetzungsverlauf vor allem in NaCl-Lösung sehr annähernd zu erreichen. Es entsteht überall nahezu Trithionat. Ebenso wird insbesondere in NaCl-Lösung auch das geforderte Verhältnis: Verbr. $S_2O_3^{--}$: verbr. As bzw. Sb und Verbr. $S_2O_3^{--}$: geb. $S_xO_6^{--}$ gefunden. Dabei besteht noch ein bemerkenswerter Unterschied: Während sich das Sb nahezu vollkommen ausscheidet, bleibt unter den angewandten Versuchsbedingungen beim As infolge der stärkeren Neigung zur Hydrolyse stets eine erhebliche Menge in der Lösung zurück, und zwar in Wasser mehr als 30%, in NaCl-Lösung mehr als 15%. Das Arsen liegt hier als Arsenige Säure vor, die sich mit Thiosulfat nicht umsetzt. Das Arsen reagiert nur in Salzform; denn nur dann ist die Möglichkeit zur Komplexbildung vorhanden. Auf die geringere Beteiligung des Arsens in Wasser gegenüber NaCl-Lösung an der Umsetzung wird weiter unten noch eingegangen.

Daß hier hydrolytische Einflüsse vorliegen, geht auch aus folgenden Versuchen hervor: Setzt man zu der vom ausgeschiedenen As_2S_3 abfiltrierten klaren Lösung Säure oder festes Thiosulfat zu, beginnt die Ausscheidung von As_2S_3 erneut, da hierdurch die Komplexbildung wieder eingeleitet und damit der Fortgang der Umsetzung ermöglicht wird, entsprechend den Gleichungen:



Ebenso tritt nach einigen Tagen eine erneute Abscheidung von As_2S_3 ein, und zwar jetzt als Wirkung der bei der Zersetzung vorwiegend von Trithionat gebildeten Säure, das bekanntlich nach:



zerfällt¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Foerster, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **139**, 252 [1924]; **144**, 337 [1925].

Da die Hydrolyse zugleich nach dem rückläufigen Vorgange der Gl. (12) mit Säurebildung verbunden ist, die Lösungen also von vornherein freie Säure enthalten, muß auch die durch Säure-Verbrauch gekennzeichnete Umsetzung der Gl. (4) bzw. (4a) in gewissem Umfange eintreten, die eine Erhöhung des *S*-Gehalts des entstandenen Polythionats bewirkt. Dies zeigen deutlich die Versuche der Tafel 1. Gleichzeitig muß daher auch das Verhältnis: Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$ den Wert 2.0:1 der Gl. (11) und (11a) übersteigen.

Erwartungsgemäß ist auch die in gesätt. NaCl-Lösung gebildete Polythionat-Menge größer als in wäßriger Lösung, während der durchschnittliche *S*-Gehalt des Polythionats in NaCl-Lösung niedriger ausfällt.

Zurückdrängung der Hydrolyse fördert aber nicht allein die Polythionat-Bildung mengenmäßig, sondern beschleunigt sie auch, wie sich schon daran zeigt, daß die für den Fortgang der Umsetzung kennzeichnende, unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen verlaufende Zeit bis zum Beginn der ersten sichtbaren Abscheidung von As_2S_3 und Sb_2S_3 in NaCl-Lösung sehr viel kürzer ist als in Wasser. Bei etwa 20° beträgt sie 10 bzw. 70 Min. Weiteres über die Beschleunigung der Polythionatbildung im übernächsten Abschnitt.

b) Einfluß der Änderung des Verhältnisses $S_2O_3^{--}$: As und Sb bei gleichem Volumen (etwa 280 ccm bei Anwendung von 50 ccm *n*-Thiosulfat) auf die Polythionatbildung, und zwar nebeneinander in Wasser und gesättigter NaCl-Lösung. Das Verhältnis $S_2O_3^{--}$: As bzw. Sb wurde in den Grenzen 12.5:1 bzw. 10.4:1 bis 800:1 bzw. 834:1 variiert. Das Verhältnis H^+ : $S_2O_3^{--}$ betrug entsprechend der Gl. (4a) stets 1.2:1. Die in den Tafeln 2 und 3 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen folgendes:

1) Bei einem Ansatz entsprechend dem Versuch mit 3.0 As der Tafel 2 in Wasser trat die erste sichtbare As_2S_3 -Abscheidung bei etwa 20° nach 120 Sek. ein, in gesättigter NaCl-Lösung dagegen bereits nach 3 Sek. Beim Antimon ist der Unterschied nicht so groß. Bei den Versuchen mit 4.815 Sb der Tafel 3, bei denen die angewandte Sb-Menge um etwa 60% größer war, waren die entsprechenden Zeiten 75 und 150 Sek. Arsen wirkt also schneller als Antimon, wobei Zurückdrängung der Hydrolyse bzw. Förderung der Komplexbildung sich beim Arsen erheblich stärker bemerkbar macht.

2) Mit abnehmender Menge des As-Zusatzes nimmt die anfänglich gleiche Polythionat-Ausbeute in gesättigter NaCl-Lösung schneller ab als in Wasser. Der Unterschied wird bei der angewandten Thiosulfat-Konzentration von 50 M.M. in etwa 280 ccm bemerkbar zwischen dem Verhältnis $S_2O_3^{--}$: As = 16.7:1 und 25.0:1 (Tafel 2).

Beim Antimon geht umgekehrt die Polythionat-Ausbeute in Wasser früher zurück als in gesättigter NaCl-Lösung. Nach Tafel 3 ist die Polythionat-Ausbeute bis zu der niedrigsten angewandten Sb-Konzentration in NaCl-Lösung stets größer als in Wasser. In wäßriger Lösung läßt die Sb-Wirkung etwas schneller nach als die des Arsens. In NaCl-Lösung ist es umgekehrt.

3) Der durchschnittliche Schwefelgehalt S_x des gebildeten Polythionats ist in NaCl-Lösung stets niedriger als in Wasser.

Tafel 2. Einfluß abnehmender As-Zusätze auf die Umsetzung von Thio-sulfat mit Säure nach Gl. (4a).
(Das Verhältnis HCl:S₂O₃⁻⁻⁻ betrug stets 1.2:1.0. Sonstige Angaben wie bei Tafel 1.)

Angewandt			Verbraucht		Gebildet			Geb.	Verbr.	Verbr.
S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻	AsCl ₃	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :As	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :korr.	As	SO ₂	S _x O ₆ ⁻⁻⁻	S _x	S _x O ₆ ⁻⁻⁻ :verbr. As	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :verbr. As	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :geb. S _x O ₆ ⁻⁻⁻
50	4.0	12.5:1	47.45	3.50	0.85	20.73	4.38	5.93:1	13.57:1	2.29:1
50*)	4.0	12.5:1	45.05	3.95	2.55	20.53	4.01	5.20:1	11.41:1	2.20:1
50	3.0	16.7:1	47.10	2.75	0.70	20.40	4.32	7.42:1	17.11:1	2.31:1
50*)	3.0	16.7:1	43.85	2.95	2.55	20.43	3.75	6.94:1	14.87:1	2.14:1
50	2.0	25.0:1	47.95	2.00	0.95	20.50	4.44	10.25:1	23.98:1	2.34:1
50*)	2.0	25.0:1	42.08	2.00	4.08	16.25	4.00	8.13:1	21.04:1	2.59:1
50	1.0	50.0:1	47.10	1.00	1.10	19.80	4.44	19.80:1	47.10:1	2.38:1
50*)	1.0	50.0:1	38.20	1.00	5.50	15.88	3.84	15.85:1	38.20:1	2.40:1
50	0.5	100:1	47.10	0.50	0.80	20.30	4.34	40.60:1	94.20:1	2.32:1
50*)	0.5	100:1	35.60	0.50	6.90	14.15	3.74	28.30:1	71.20:1	2.52:1
50	0.25	200:1	46.21	0.20	1.51	19.20	4.38	96.0:1	231:1	2.41:1
50*)	0.25	200:1	36.43	0.20	6.27	14.83	3.60	74.0:1	182:1	2.46:1
50	0.125	400:1	46.92	0.12	0.88	19.95	4.13	166:1	391:1	2.35:1
50*)	0.125	400:1	36.83	0.12	5.63	13.75	3.60	110:1	307:1	2.68:1?
50	0.063	800:1	44.67	0.06	2.51	18.08	4.15	300:1	745:1	2.48:1
50*)	0.063	800:1	33.10	0.06	8.86	9.80	3.57	164:1	551:1	3.38:1?

Die mit ? bezeichneten Versuche sind infolge unvermeidlicher SO₂-Verluste nicht einwandfrei.

Tafel 3. Einfluß abnehmender Sb-Zusätze auf die Umsetzung von Thio-sulfat mit Säure nach Gl. (4a).
(Angaben wie bei Tafel 1 u. 2.)

Angewandt			Verbraucht		Gebildet			Verbr.
S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻	SbCl ₃	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :Sb	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :korr.	SO ₂	S _x O ₆ ⁻⁻⁻	S _x	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ :geb. S _x O ₆ ⁻⁻⁻	
50	4.815	10.4:1	47.75	1.55	20.95	4.34	2.28:1	
50*)	4.815	10.4:1	47.03	1.97	22.38	4.07	2.10:1	
50	2.408	20.8:1	48.29	0.85	20.80	4.41	2.32:1	
50*)	2.408	20.8:1	48.83	0.77	22.27	4.05	2.20:1	
50	0.963	51.9:1	48.16	0.50	20.33	4.32	2.38:1	
50*)	0.963	51.9:1	48.25	0.45	21.50	3.95	2.24:1	
50	0.482	104:1	46.95	0.85	19.68	4.34	2.39:1	
50*)	0.482	104:1	47.10	1.10	21.45	3.96	2.20:1	
50	0.241	209:1	46.97	0.93	19.19	4.25	2.45:1	
50*)	0.241	209:1	47.87	0.33	21.28	3.77	2.25:1	
50	0.120	417:1	45.07	0.89	18.10	3.97	2.49:1	
50*)	0.120	417:1	47.56	0.68	20.03	3.79	2.38:1	
50	0.060	834:1	42.56	4.12	16.78	3.95	2.54:1	
50*)	0.060	834:1	47.42	0.52	19.60	3.74	2.42:1	

4) Mit sinkendem As- und Sb-Gehalt nimmt der durchschnittliche S-Gehalt des gebildeten Polythionats in jedem Falle ab.

5) Mit abnehmendem As- und Sb-Zusatz steigt das Verhältnis Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$, das bei Anwesenheit größerer Mengen entspr. den Gl. (11) und (11a) 2.0:1 betrug, an und nähert sich dem für die Umsetzung der Gl. (4) bzw. (4a) erforderlichen Wert 2.5:1. Mit abnehmendem Gehalt an As und Sb macht sich daher auch der Einfluß der Umsetzung nach Gl. (11) und (11a) immer weniger geltend, so daß Arsen und Antimon praktisch rein „katalytisch“ wirken. Der Wert 2.5:1 wird schließlich überschritten, wenn, wie in der II. Mitteil. bereits gezeigt worden ist, das Verhältnis $H^+ : S_2O_3^{--}$ den Wert 1.2:1 der Gl. (4) erheblich übersteigt, d. h. die Polythionatbildung nachläßt, weil dann mehr als 3 Mol. von 5 Mol. $S_2O_3^{--}$ nach Gl. (6) zerfallen, sich also an der Polythionatbildung nicht mehr beteiligen können. Unter den hier vorliegenden Bedingungen ist dies nicht möglich, da das Verhältnis der Gl. (4) eingehalten wurde. Wohl aber tritt aus einem anderen Grunde ein Nachlassen der Polythionatbildung ein, und zwar infolge unzureichender As- und Sb-Zusätze. Beim Arsen ist dies Nachlassen in gesättigter NaCl-Lösung bereits bei einem Verhältnis $S_2O_3^{--} : As = 25 : 1$, in Wasser dagegen erst bei dem Verhältnis 400:1 zu beobachten. Beim Antimon ist es umgekehrt: Hier ist die in gesättigter NaCl-Lösung gebildete Polythionat-Menge immer größer als in Wasser. Sie geht hier viel früher merklich zurück, aber erst bei einem Verhältnis $S_2O_3^{--} : Sb$ etwa = 100:1, während in NaCl-Lösung das Nachlassen erst bei einem Verhältnis von etwa 400:1 eintritt. Antimon wirkt als Katalysator daher langsamer als Arsen, aber in NaCl-Lösung nachhaltiger.

Die erwähnte Abnahme des S-Gehaltes mit abnehmenden As- und Sb-Zusätzen ist eine Wirkung des immer stärkeren Zurücktretens des Polythionat-Bildungsvorganges hinter den Vorgang der Gl. (6). Die zuerst entstehende Thiomonothionsäure findet daher wegen der vorzeitigen völligen Zersetzung des Thiosulfates zunehmend weniger für die Schwefelabgabe geeignete Stoffe (S_2O_2) vor. Polythionat-Bildung und Einstellung des S-Gehaltes sind auch hiernach völlig unabhängige Vorgänge.

Kurtenacker und Czernotzky waren zu der Feststellung gekommen, daß Antimon weniger stark katalytisch wirkt als Arsen. Für die von ihnen benutzten Versuchsbedingungen trifft das zu, da ein erheblicher Säure-Überschuß angewandt wurde. Da das Antimon tatsächlich langsamer wirkt als das Arsen, kann sich unter diesen Umständen ein größerer Anteil des Thiosulfates nach Gl. (6) zersetzen und sich damit der Umsetzung zu Polythionat entziehen. Auch diese Feststellung zeigt wieder besonders deutlich, daß die Umsetzung des Thiosulfats mit Säure nach Gl. (6) und diejenige, die die Polythionat-Bildung bewirkt, miteinander nichts zu tun haben, wenn Arsen- oder Antimon-Verbindungen anwesend sind. Es laufen also verschiedene unabhängige Vorgänge nebeneinander her, deren anteilmäßige Beteiligung im Einzelfalle das Endergebnis bestimmt.

c) Schließlich wurde der zeitliche Ablauf des Polythionat-Bildungsvorganges in Wasser und in gesättigter NaCl-Lösung verglichen. Es wurden hierzu mit Rücksicht auf die erhebliche Reaktionsgeschwindigkeit Reihenversuche angestellt, bei denen die einzelnen Versuchs-Ansätze durch geeignete Neutralisationsmittel nach 2, 4, 8, 16, 32 und 64 Min. abgestoppt wurden.

Die Arsen-Versuche wurden mit einer mit Arseniger Säure- oder Natriumarsenit-Lösung versetzten Thiosulfat-Lösung angesetzt, bei denen die Umsetzung durch Zu-

geben von 2-n.HCl in Gang gebracht wurde, während bei den Antimon-Versuchen die antimonchloridhaltige Salzsäure zu der Thiosulfat-Lösung zugesetzt wurde. Die angewandte Konzentration von 50 M.M. Thiosulfat, 3 M.M. As- bzw. Sb-Salz und 60 M.M. HCl in 280 ccm wurde auf Grund der Versuche der Tafeln 2 und 3 angewandt, da hierbei in Wasser und in NaCl-Lösung die Polythionat-Bildung innerhalb der angewandten Versuchszeit gleich weit fortschreitet. Das Abstoppen erfolgte zunächst bei den Arsen-Versuchen durch Zusatz von Natriumcarbonat, Natriumacetat und Natriumacetat-Formaldehyd-Mischung. Die Umsetzungen kommen dann augenblicklich zum Stehen, da Arsenige Säure bzw. Arsenit in neutraler oder essigsaurer Lösung unter den Versuchsbedingungen nicht mit Thiosulfat reagieren. Beim Antimon konnte nur Carbonat angewandt werden, da nur dann alles Antimon ausfällt. Dies muß erreicht werden, da gelöstes Antimon unter den Versuchsbedingungen mit Thiosulfat weiter reagiert.

In Abwesenheit von Formaldehyd werden zu hohe Werte für das als solches vorhandene Thiosulfat erhalten, weil die in den Lösungsmischungen anwesende Schweflige Säure nach der Neutralisation zu Sulfit bekanntlich Schwefel aus den höheren Polythionaten abspaltet und dabei in Thiosulfat übergeht nach:



Der Polythionatgehalt ändert sich dadurch nicht, sondern nur deren Schwefelgehalt. Trotzdem sind die in den Kurventafeln angegebenen Werte für den Verbrauch an $S_2O_3^{--}$ ohne Berücksichtigung dieses Umstandes berechnet worden, da das in der Lösung vorhandene SO_2 aus der äquivalenten Menge $S_2O_3^{--}$ entstanden und noch nicht zur Polythionat-Bildung nach Gl. (4a) verbraucht ist.

Tafel 4. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von Thiosulfat und Salzsäure in Gegenwart von ArsenIII-chlorid nach Gl. (4a) in wäßriger und gesättigter NaCl-Lösung.

Angaben in M.M., Vol. etwa 280 ccm, $t = 20^\circ$. Ansatz: 50 $S_2O_3^{--}$, 3 $AsCl_3$, 60 HCl.

I) Versuche in wäßriger Lösung, II) Versuche in gesätt. NaCl-Lösung.

A) Abgestoppt mit Acetat-Formaldehyd. B) Abgestoppt mit Acetat. C) Abgestoppt mit Natriumcarbonat.

Zeit in Min.	$S_2O_3^{--}$	$S_2O_3^{--}$	H^+	$S_2O_3^{--}$	$S_xO_6^{--}$	SO_2		Pol-S		S_x		As verbr.	Geb. $S_xO_6^{--}$ As
	vorh.	vorh.	vorh.	vorh.	geb.	ber. aus							
	A	B		C		A u. B	A u. C	A u. B	A u. C	A u. B	A u. C		

I)

2	24.00	28.10	43.00	27.40	9.55	4.10	3.40	20.20	19.50	5.12	5.04	0.10	95.5:1
4	14.86	18.90	34.60	19.10	13.10	4.04	4.24	25.64	25.84	4.96	4.97	0.30	43.7:1
8	9.40	14.60	29.00	14.56	15.08	5.20	5.16	29.20	29.16	4.94	4.93	0.98	15.4:1
16	6.90	10.80	23.40	10.50	17.18	3.90	3.60	30.00	29.70	4.75	4.73	1.50	11.5:1
32	4.14	8.00	21.40	7.60	18.50	3.86	3.46	31.06	30.66	4.68	4.66	2.00	9.3:1
64	2.34	5.86	18.00	5.90	19.30	3.52	3.56	31.32	31.36	4.62	4.63	2.35	8.2:1

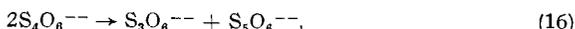
II)

2	19.20	21.30	37.00	22.30	11.98	2.10	3.10	16.70	17.70	4.40	4.48	1.75	6.9:1
4	11.00	14.50	28.80	14.60	15.83	3.50	3.60	22.20	22.30	4.40	4.41	2.55	6.2:1
8	7.80	11.90	26.00	12.00	17.13	4.10	4.20	22.84	22.94	4.33	4.34	2.75	6.2:1
16	6.60	10.20	24.20	10.40	17.80	3.60	3.80	23.20	23.40	4.30	4.31	2.85	6.2:1
32	5.80	9.30	22.60	8.60	19.08	3.50	2.80	23.66	22.96	4.24	4.20	2.88	6.6:1
64	4.80	8.60	22.00	7.40	19.43	3.80	2.60	23.30	22.10	4.20	4.14	2.95	6.6:1

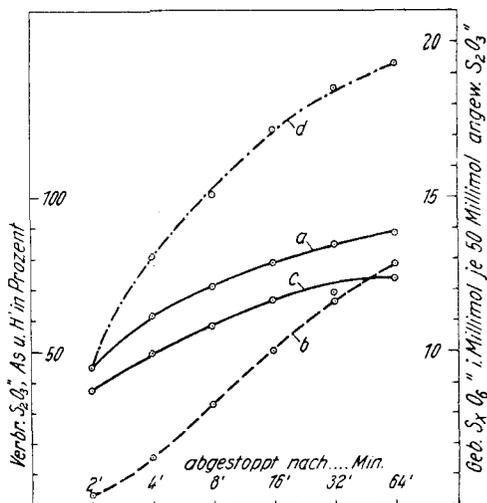
Der Gehalt der Umsetzungsflüssigkeiten an SO_2 (vergl. Tafel 4) kann daher nur indirekt ermittelt werden, und zwar so, daß Parallelversuche

angestellt werden, bei denen in der einen Reihe mit Carbonat oder Acetat, in der anderen Reihe mit Acetat-Formaldehyd abgestoppt wird. Die letzteren Versuche ergeben den tatsächlich vorhandenen Thiosulfatgehalt, die ersteren die Molsumme von Thiosulfat + SO₂, so daß sich der Gehalt an letzterem aus der Differenz berechnen läßt. Die so ermittelten tatsächlichen Werte für beide Stoffe sind in der Tafel 4 enthalten. Mit A sind die mit Acetat-Formaldehyd abgestoppten, mit B die mit Natriumacetat und mit C die mit Natriumcarbonat behandelten Lösungen bezeichnet. „SO₂ ber. aus A und B“ bzw. „ber. aus A und C“ bedeutet also entsprechend die aus den Thiosulfatwerten von B und C durch Abzug der unter A ermittelten Thiosulfatwerte berechnete SO₂-Menge. Dementsprechend würde der in der Versuchsreihe C wiedergegebene Wert S_x für den durchschnittlichen S-Gehalt des Polythionats aus den oben angeführten Ursachen zu niedrig werden, da der nach der bekannten Formaldehyd-Methode analytisch festgestellte Wert für den den Schwefelgehalt des Trithionats überschreitenden S-Gehalt, der dessen Berechnung zugrunde gelegt wird, um die dem gefundenen SO₂-Gehalt äquivalente Menge zu niedrig ausfällt. Die Tafel 4 enthält daher die berichtigten Werte unter „Pol.-S ber.“ und „S_x ber.“.

Die so gefundenen wahren S-Gehalte des Polythionats können insbesondere bei den ersten Versuchen jeder Reihe um ein Geringes zu klein ausgefallen sein, da die Lösungen nach der Neutralisation langsam Schwefel abscheiden. Dies rührt daher, daß in neutralen und bicarbonat-alkalischen Lösungen unter der Wirkung des Thiosulfats folgende Umsetzungen eintreten¹¹⁾:



Abgesehen von der dadurch bedingten Unmöglichkeit, die ursprünglich entstandenen Polythionate mit verschiedenem Schwefelgehalt anteilmäßig genau zu bestimmen, wird auch durch die Umsetzung der Gl. (17) die Ermittlung des durchschnittlichen S-Gehaltes erschwert. Immerhin dürfte der Fehler nur verhältnismäßig klein sein, da sehr schnell gearbeitet und darauf geachtet wurde, daß in der vom ausgeschiedenen As₂S₃ abfiltrierten Lösung sich ausscheidender Schwefel bei der Bestimmung des Polythionat-Schwefels in der dazu benutzten Sulfidlösung wieder aufgelöst war. In der kurzen, bis zur Analyse verstrichenen Zeit änderten die Lösungen ihre Zusammensetzung nicht merklich.



Abbild. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Säure in Gegenwart von ArsenIII-Salz in wäßriger Säure.

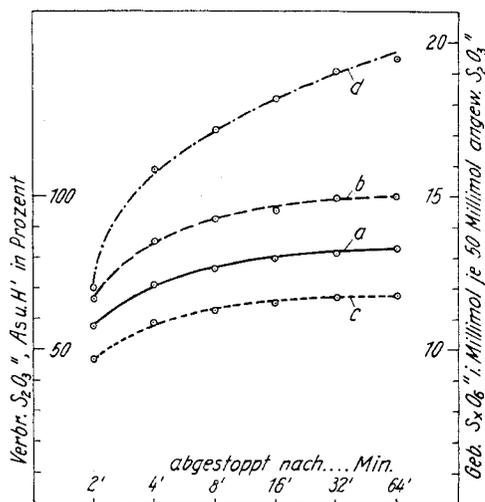
- Ansatz (Angaben in M.M.): 50 Na₂S₂O₃, 60 HCl, 3 AsCl₃, Vol. 280 ccm, t = 20°.
- a) Thiosulfat-Verbrauch in % d. angew. Menge,
 - b) Arsen-Verbrauch in % d. angew. Menge,
 - c) Säure-Verbrauch in % d. angew. Menge,
 - d) Gebildetes Polythionat.

¹¹⁾ Kurtenacker u. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 148, 225 [1925].

Die Ergebnisse der Versuche bestätigen und erweitern die der vorher beschriebenen.

1) Die Polythionatbildung schreitet bei As-Zusatz (s. Tafel 4 und Abbild. 1 und 2 d) in Wasser anfangs erheblich langsamer fort als in gesättigter NaCl-Lösung. Später gleicht sich dieser Unterschied mehr und mehr aus. Beim Antimon (Abbild. 2) ist die Bildungs-Geschwindigkeit des Polythionats in NaCl-Lösung stets größer als in Wasser. Die Höhe des Thiosulfat-Verbrauchs stimmt damit überein.

2) Die jeweils in den Lösungen vorhandene SO_2 -Menge ist in Wasser durchweg größer als in NaCl-Lösung, der Verbrauch in letzterer also höher als in Wasser. Der absolute Gehalt an SO_2 steigt bis etwa 8 Min. in beiden Fällen an und nimmt dann wieder ab.



Abbild. 2. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Säure in Gegenwart von ArsenIII-Salz in gesättigter NaCl-Lösung.

Ansatz (Angaben in M.M.): 50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 60 HCl, 3 AsCl_3 , Vol. 280 ccm, $t = 20^\circ$. a) Thiosulfat-Verbrauch in % d. angew. Menge, b) Arsen-Verbrauch in % d. angew. Menge, c) Säure-Verbrauch in % d. angew. Menge, d) Gebildetes Polythionat.

3) Die Gesamtacidität nimmt in NaCl-Lösung in Übereinstimmung damit stärker ab als in Wasser, geht zum Schluß aber in Wasser stärker zurück als in NaCl-Lösung.

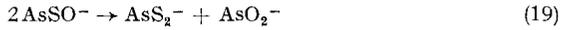
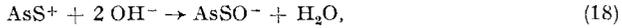
4) Der tatsächliche durchschnittliche S-Gehalt der Polythionate „ S_x ber.“ ist in Wasser stets größer als in NaCl-Lösung und nimmt in jedem Falle mit steigender Umsetzungsdauer allmählich ab. Er liegt in Wasser anfangs bei etwa $\text{S}_x = 5$.

5) Die Arsen-Ausscheidung ist in NaCl-Lösung anfangs sehr viel stärker als in Wasser und bleibt dies auch während der ganzen Versuchsdauer.

Auf eine weitergehende Untersuchung der Verhältnisse beim Antimon wurde verzichtet, da dadurch weitere Aufschlüsse über die Grundvorgänge der Polythionatbildung nicht zu erwarten sind.

Einer besonderen Betrachtung bedarf das Verhalten des Arsens bei den Abstopp-Versuchen. Wird zu den Umsetzungsflüssigkeiten im ersten Stadium, d. h. solange eine sichtbare Ausscheidung von As_2S_3 noch nicht eingetreten ist, Carbonat oder Acetat zugesetzt, so scheidet sich augenblicklich As_2S_3 aus. Die für das ausgeschiedene Arsen analytisch ermittelten Werte sind daher vor allem anfangs merklich zu hoch, sodaß die As-Ausscheidungskurve b (das gleiche wird auch für das Antimon gelten) der Abbildungen 1 und 2 kein ganz zutreffendes Bild der wirklichen Verhältnisse geben und nur unter sich verglichen werden können. Diese Abscheidung von As_2S_3 ist teilweise auf den besonders im Anfang bekanntlich auftretenden freien Schwefelwasserstoff

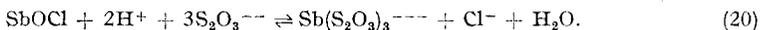
zurückzuführen, teilweise darauf, daß die in der Lösung vorhandenen Ionen AsS^+ bzw. SbS^+ etwa nach



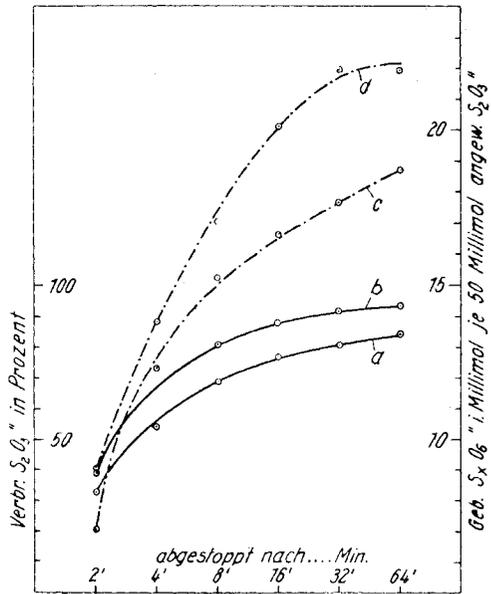
in Metarsenit bzw. Metasulfarsenit übergehen. Das letztere bildet dann unter der Einwirkung von Kohlen- bzw. Essigsäure Trisulfid.

Daß die Bildung der Komplexsalze für die Polythionat-Entstehung entscheidend ist, läßt sich durch einen einfachen Versuch beim Antimon sehr schön zeigen.

Bekanntlich zerfällt Antimonchlorid in Wasser weitgehend unter Abscheidung von weißem Antimonoxychlorid $SbOCl$. Eine Hydrolyse ist in diesem Falle daher an der Ausscheidung des Oxychlorids äußerlich sofort erkennbar. Hierzu benutzt man zweckmäßig eine stöchiometrisch neutrale $SbCl_3$ -Lösung, wie sie beim Lösen von Sb_2O_3 in starker Salzsäure unter Zusatz von etwas Natriumchlorid leicht herstellbar ist, und die hier etwa 3.11 Mol. $SbCl_3$ neben 0.09 Mol. überschüssigem HCl im l enthält. Werden 30 ccm einer solchen Lösung zu 0.5 Mol. = 124.1 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, gelöst in Wasser zu etwa 200 ccm, hinzugefügt, so scheidet sich sofort eine erhebliche Menge $SbOCl$ ab, das beim Schütteln jedoch bald wieder vollkommen in Lösung geht, wobei zweckmäßig bei etwa 10–15° gearbeitet wird, um die Abscheidung von Sb_2S_3 etwas zurückzuhalten. Je nach der Temperatur dauert es mehr oder weniger lange, bis sich die vollkommen klare Lösung wieder trübt, jetzt aber infolge Abscheidung des orangefarbenen Sb_2S_3 . Die Auflösung des zuerst abgeschiedenen Oxychlorides ist nichts anderes als der Vorgang:



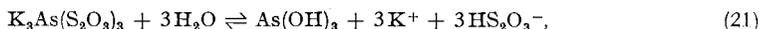
Dies zeigt eindeutig, daß die Bildung des Komplexsalzes und nicht die Hydrolyse des Komplexes den entscheidenden Vorgang darstellt. Da aber, wie gezeigt wurde, Zusatz von Natriumchlorid die Polythionatbildung stark beschleunigt und zugleich der Hydrolyse des $SbCl_3$ entgegenwirkt, damit also den Vorgang der Komplexbildung der Gl. (20) ebenfalls fördert, ist bewiesen, daß es gerade die Bildung der Alkalistibiothiosulfate und nicht ihr hydrolytischer Zerfall



Abbild. 3. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Säure in Gegenwart von AntimonIII-Salz in wäßriger und in gesättigter $NaCl$ -Lösung.

Ansatz (Angaben in M.M.): 50 $Na_2S_2O_3$, 60 HCl , 3.21 $SbCl_3$, Vol. 280 ccm, $t = 20^\circ$. a) Thiosulfat-Verbrauch in % d. angew. Menge (wäßr. Lösg.), b) Thiosulfat-Verbrauch in % d. angew. Menge (gesätt. $NaCl$ -Lösg.), c) Gebildetes Polythionat (wäßr. Lösg.), d) Gebildetes Polythionat (gesätt. $NaCl$ -Lösg.).

ist, von der die Polythionatbildung ausgeht. Die insbesondere von Foerster und Stühmer angenommene Umsetzung:



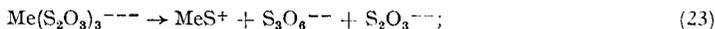
aus der sich durch Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts und damit nach Ausscheiden des Arsens die weiteren Vorgänge entwickeln sollen, die Polythionatbildung also ohne Beteiligung des Arsens über das saure Thiosulfat-Ion HS_2O_3^- vorsichgehen würde, kann somit nicht den entscheidenden Vorgang darstellen; denn einmal müßten dann die Polythionatbildung auch in Abwesenheit von Arsen und Antimon durch einfachen Säurezusatz in gleicher Weise eingeleitet werden können, was aber bekanntlich nicht möglich ist, und zweitens dürfte die erhebliche Förderung der Polythionatbildung durch Zurückdrängung der Hydrolyse nicht eintreten. Entscheidend für die Polythionatbildung ist also nicht die Verschiebung des Gleichgewichts (21) nach rechts, sondern gerade umgekehrt nach links, da nur dann eine Förderung der Polythionatbildung eintritt. Diese Verschiebung ist also die Vorbedingung für den Ablauf der erstmals von uns angenommenen Umsetzungen:



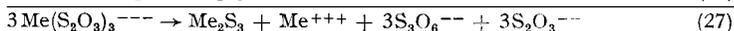
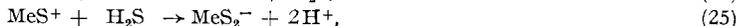
und damit die Voraussetzung für die Polythionatbildung auf diesem Wege. Hierbei gehen zwei Drittel des Thiosulfats in Thiomonothionsäure S_2O_3^- über, die in sehr vielen Fällen als die Muttersubstanz der Polythionsäuren anzusehen ist.

In der II. Mitteil. war bereits ein Umsetzungsschema für die Polythionatbildung nach Gl. (4a) entwickelt worden, das in gleicher Form für den Vorgang der Gl. (11) und (11a) naturgemäß nicht verwandt werden kann und daher abgeändert werden muß. Wesentlich ist aber stets das Ausgehen von dem Grundvorgang der Gl. (22) und (22a). Die späteren Vorgänge hängen von den jeweiligen Umständen ab. Diese Umsetzungen können etwa folgendermaßen entwickelt werden:

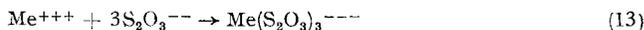
Schreibt man die Grundgleichung (22) bzw. (22a) unter Berücksichtigung der Gl. (15) und der Annahme, daß 2 Mol. Thiomonothionsäure S_2O_3^- 1 Mol. Tetra-thionat $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ bilden, so folgt (Me = As oder Sb):



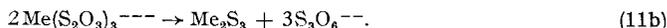
weiter ergibt sich:



Hierbei bildet sich nach:



aus dem nicht in Trisulfid übergegangenen Arsen bzw. Antimon erneut Komplexsalz. Als Gesamtumsetzung ergibt sich schließlich:



Diese Umsetzung findet, wie oben bereits gezeigt wurde, tatsächlich statt, und zwar dann, wenn die immer vorhandene Hydrolyse zurückgedrängt wird,

wie bei der Umsetzung von Arsen- und Antimonsalzen mit Thiosulfat in gesättigter NaCl-Lösung oder in konzentrierter Thiosulfat-Lösung, wie sie bei der technischen Herstellung von „Antimonzinner“ Sb_2S_3 benutzt wird¹²⁾. Sie erfordert zum Ingangkommen eine gewisse Menge H-Ionen, die aber im späteren Verlauf der Umsetzung (s. Gl. (25)) immer wieder neu entstehen, und die von Beginn an in merklicher Menge infolge der nicht ganz ausschließbaren Hydrolyse vorhanden sind.

Es ergeben sich damit zwei Umsetzungsformen:

a) Umsetzung von Arsen- und Antimon III-Salzen mit Thiosulfaten nach Gl. (11), (11a) und (11b), die dadurch gekennzeichnet ist, daß kein Verbrauch an Säure stattfindet und lediglich Trithionat entsteht, wobei 1 Mol. Trithionat aus 2 Mol. Thiosulfat gebildet wird.

b) Umsetzung der Gl. (4a), katalytisch beschleunigt durch Arsen- und Antimon-Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß Säure verbraucht wird und zur Bildung von 1 Mol. Polythionat 2.5 Mol. Thiosulfat erforderlich sind. Das entstehende Polythionat ist nicht einheitlich und besitzt ganz verschiedenen Schwefelgehalt je nach den Anfangsbedingungen. Entsprechend der Gl. (4a) sind zu einer restlosen Umwandlung einer bestimmten Menge Thiosulfat in Polythionat je Mol. 1.2 Mol. Säure erforderlich. Dies Verhältnis kann unbeschadet einer annähernd quantitativen Polythionat-Bildung noch überschritten werden. Bei zu erheblichem Säure-Überschuß zerfällt mehr als die nach Gl. (4a) zur Polythionat-Bildung erforderliche Thiosulfat-Menge nach Gl. (6), so daß die Ausbeuten zurückgehen. Das gleiche tritt nach Tafel 2 und 3 ein, wenn die zugesetzte Arsen- und Antimon-Menge sehr gering wird.

Ganz rein durchführen lassen sich beide Umsetzungsarten nicht. Durch die unvermeidliche Hydrolyse verläuft im ersten Falle stets ein Teil der Umsetzung nach Gl. (4a), während umgekehrt bei dieser Umsetzung insbesondere bei größeren Arsen- und Antimon-Zusätzen die Umsetzung der Gl. (11) und (11a) fühlbar wird.

Die aus den Versuchsergebnissen der Tafel 2 festzustellende Tatsache, daß die Polythionat-Bildung in NaCl-Lösungen mit abnehmendem Arsen-Zusatz rascher zurückgeht als in Wasser, erklärt sich dadurch, daß das Arsen im ersteren Falle schneller ausgeschieden wird, weil der sich an der Umsetzung jeweils beteiligende Anteil in NaCl-Lösung größer ist als in Wasser. Da nach den von uns entwickelten Ansichten und vor allem nach unseren Versuchen von dem in Reaktion tretenden Arsen bzw. Antimon sich stets mindestens während der Hauptumsetzung ein bestimmter Teil ausscheidet, der Rest sich wieder an der Umsetzung beteiligt, wird die Höhe des ausgeschiedenen Anteils sich auch danach richten, wieviel des im ganzen vorhandenen Arsens überhaupt an der Umsetzung teilnimmt. Dieser Anteil ist, wie der Anfangsverlauf zeigt, und wie das auch nach der entwickelten Ansicht über die primäre Umsetzung nach Gl. (22) zu erwarten ist, in den Lösungen größer, in denen die Hydrolyse geringer ist. In unserem Falle sinkt daher der Arsen-Gehalt bei abnehmendem As-Zusatz nach Tafel 2 in NaCl-Lösung schneller ab als in Wasser und erreicht früher einen so niedrigen Betrag, daß er unter den bei gleicher Anfangskonzentration in Wasser noch wirksamen Betrag sinkt. Beim Antimon ist unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen eine gleiche Erscheinung nicht festzustellen, was auf seine größere Neigung zur Komplexbildung zurückgeführt werden muß. Es beteiligt sich daher bei gleicher Anfangskonzentration der einzelnen

¹²⁾ Hansen, *Angew. Chem.* 45, 521 [1932].

Stoffe stärker an der Komplex-Bildung. Dies geht übrigens auch aus den Versuchen der Tafel 1 hervor, da in Wasser 35 %, in NaCl-Lösung 17 % des Arsens als Arsenige Säure nicht umgesetzt zurückbleiben, während das Antimon sich in beiden Fällen fast vollkommen als Sb_2S_3 ausscheidet.

Der eigentliche Beweis für den in Wasser unter gleichen Bedingungen nur verhältnismäßig geringen Anteil des sich an der Umsetzung beteiligenden Arsens ist jedoch durch einen Vergleich des Verhältnisses „Geb. $S_xO_6^{--}$:Verbr. As“, unter letzterem das in Form von As_2S_3 ausgeschiedene Arsen verstanden, zu erbringen (vergl. die letzte Spalte der Tafel 4). Danach wird das Arsen (vergl. die Abbild. 1 und 2) in NaCl-Lösung vor allem im Anfang der Umsetzung sehr viel schneller ausgeschieden als in Wasser. Dabei bildet sich auf je ein Atom ausgeschiedenes As in Wasser anfangs ein Vielfaches an Polythionat gegenüber in NaCl-Lösung. Das As wirkt in Wasser also viel ausgesprochener „katalytisch“ als in NaCl-Lösung, in der immer noch das 4-fache an Polythionat je 1 ausgeschiedenes As gegenüber der Umsetzung nach Gl. 11 gebildet wird, nach der das niedrigst mögliche Verhältnis 1.5 As:1 $S_3O_6^{--}$ ist.

Dabei hält die Arsen-Ausscheidung in Wasser noch ziemlich lange an, da das Gleichgewicht der Gl. (12) nach Maßgabe des Fortschreitens der Ausscheidung von As_2S_3 sich immer wieder nach rechts verschiebt und damit neue Arsenmengen in Reaktion treten. Denn hierzu ist es erforderlich, daß Arsensalz entsteht, das allein nach Gl. (13) zur Komplexbildung befähigt ist. Schwache Säuren genügen hierzu nicht, da z. B. Essigsäure + Arsenit mit Thiosulfat kaum reagieren, in Anwesenheit von Acetat überhaupt nicht. Dies Verhalten des Arsens erklärt auch das schnellere Nachlassen seiner Wirksamkeit mit abnehmendem Gehalt in NaCl-Lösung.

Anders verhält sich das Antimon: Es wirkt in NaCl-Lösung länger als Arsen. Dies rührt daher, daß es an sich langsamer wirkt, wie bereits oben gezeigt wurde, und wie das auch Abbild. 3 zeigt, dafür aber stärker zur Komplexbildung neigt. Dies geht auch daraus hervor, daß die Salzlösungen anfangs vollkommen klar sind, eine erhebliche Hydrolyse, die an der Ausscheidung weißer basischer Salze meist leicht erkennbar ist, danach nicht vorliegen kann. Daher die nachhaltigere Wirkung des Antimons, die sich auch in dem in NaCl-Lösungen am Schluß durchweg geringeren SO_2 -Gehalt der Umsetzungsflüssigkeiten zeigt, der beim Arsen in NaCl-Lösung stets am Schluß größer ist.

Von besonderem Interesse ist auch der durchschnittliche S -Gehalt S_x der gebildeten Polythionate während der verschiedenen Stadien des Umsetzungs-Verlaufes und ebenso in Wasser gegenüber NaCl-Lösung (vergl. Tafel 4). Danach bildet sich in Wasser anfangs durchschnittlich ein Polythionat der Zusammensetzung $S_5O_6^{--}$, ein Zeichen also, daß bei der hohen Anfangsacidität reichlich Schwefel vorhanden ist und auch aufgenommen wird. Später geht der Schwefelgehalt jedoch ständig zurück, entsprechend einerseits der Abnahme der Acidität, andererseits der Abnahme der Konzentration der Thiomonothionsäure. Damit stimmt die Beobachtung überein, daß bei den Versuchen der Tafel 2 bis etwa zu einem Verhältnis $S_2O_3^{--}$:As = 50:1 die Lösungen nach Zugabe von HCl zu der arsenhaltigen Thiosulfat-Lösung eine Zeit lang vollkommen klar bleiben, d. h. keinen Schwefel abscheiden. Entsprechend der Mengengleichung (4) muß daher das gebildete Polythionat während dieser Zeit die durchschnittliche Zusammensetzung des Pentathionates haben. Mit abnehmendem Arsengehalt tritt schließlich

bereits anfangs Schwefel-Abscheidung ein, im vorliegenden Falle etwa bei einem Verhältnis $S_2O_3^{--}:As = 100:1$, die, fast weiß, deutlich von der tiefgelben As_2S_3 -Abscheidung zu unterscheiden ist. Ganz entsprechend nimmt von hier ab auch der durchschnittliche *S*-Gehalt ab.

Besonders deutlich wird die Unabhängigkeit der zur Polythionat-Bildung führenden Grundumsetzung von der Schwefel liefernden nach Gl. (6) bzw. Gl. (8) dadurch, daß in der NaCl-Lösung der Schwefelgehalt des Polythionats stets erheblich niedriger ausfällt als in Wasser, eben deshalb, weil der verfügbare Schwefel sich entsprechend der stärkeren Polythionat-Bildung in der Zeiteinheit auf eine größere Menge Thiomonothionsäure verteilt, der *S*-Gehalt des entstehenden Polythionats daher entsprechend niedriger ausfallen muß. Auf der anderen Seite ist auch diese Erscheinung wieder ein Beweis dafür, daß der Pentathionsäure eine Sonderstellung nicht zukommt, sie insbesondere nicht die zuerst gebildete Polythionsäure darstellt, aus der sich erst die anderen nachträglich bilden. Lediglich die Tetrathionsäure nimmt eine ganz besondere Ausnahmestellung ein, da sie die einzige ist, die primär auf einer ganzen Reihe verschiedener Wege entstehen kann. Sie bleibt entweder als solche erhalten, oder aber sie verändert sich in der Hauptsache in zwei Richtungen, so lange es sich nicht um die hier nicht zur Erörterung stehenden Umsetzungen in alkalischen Lösungen handelt: Entweder sie wird durch Sulfit nach Gl. (15) in Trithionat übergeführt, oder sie wird nach Gl. (16) durch Thiosulfat in Tri- und Pentathionat gespalten. Eine nachträgliche Schwefel-Aufnahme unter den hier in Frage stehenden Bedingungen findet dagegen nicht mehr statt.

Daß die beiden Vorgänge der Gl. (4a) und (11) bzw. (11a) nebeneinander verlaufen, läßt sich dadurch zeigen, daß das Endergebnis der Umsetzung sich als Summe der Vorgänge dieser Gleichungen errechnen läßt unter der Annahme, daß die Arsen- und Antimon-Ausscheidung als As_2S_3 bzw. Sb_2S_3 nach Gl. (11) und (11a) verläuft. Aus dem Verbrauch an Arsen bzw. Antimon und dem Verbrauch an Säure kann der Thiosulfat-Verbrauch und die gebildete Polythionat-Menge errechnet werden, indem zunächst nach Gl. (11) und (11a) je 1 Atom ausgeschiedenen Arsens oder Antimons 3 Mol. Thiosulfat als verbraucht und 1.5 Mol. Polythionat als gebildet angesetzt werden. Sodann wird die nach Gl. (4a) verbrauchte Thiosulfat- und gebildete Polythionat-Menge dadurch errechnet, daß die verbrauchten Mol. Säure durch 1.2 bzw. durch 3.0 dividiert werden. Beide Ergebnisse werden schließlich addiert. Es zeigt sich, daß, wie die nachfolgend wiedergegebenen Versuche ergeben, errechnete und gefundene Werte übereinstimmen.

Es wurden beim Arsen wie beim Antimon je zwei Ansätze mit verschieden großem Thiosulfat-Überschuß gemacht, und zwar jeder Versuch einmal auf Thiosulfat bezogen in *n*-Lösung, einmal in 0.1-*n*. Lösung. Es werden nur die Endergebnisse mitgeteilt.

a) Arsen-Versuche.

Angewandt: 1) 100 M.M. $S_2O_3^{--}$; 6 M.M. AsO_2^- ; 84 M.M. HCl.
2) 100 M.M. $S_2O_3^{--}$; 6 M.M. AsO_2^- ; 110 M.M. HCl.

Bei vollständiger Umsetzung würde sich nach dem oben angegebenen Berechnungsschema ergeben:

- 1) Ber. Summe: $68\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ergeben $29\text{S}_x\text{O}_6^{--}$
Ber. Verhältnis Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.35:1$.
- 2) Ber. Summe: $89.67\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ergeben $37.67\text{S}_x\text{O}_6^{--}$.
Ber. Verhältnis Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.37:1$.

b) Antimon-Versuche.

Angewandt: 1) 100 M.M. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; 6 M.M. SbCl_3 ; 60 M.M. HCl .
2) 100 M.M. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; 6 M.M. SbCl_3 ; 100 M.M. HCl .

Bei vollständiger Umsetzung würde sich nach dem oben angegebenen Berechnungsschema ergeben:

- 1) Ber. Summe: $68\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ergeben $29\text{S}_x\text{O}_6^{--}$.
Ber. Verhältnis Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.35:1$.
- 2) Ber. Summe: $101.33\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ ergeben $42.33\text{S}_x\text{O}_6^{--}$.
Ber. Verhältnis Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.39:1$.

Die Durchführung der Versuche ergab in Übereinstimmung mit den vorbeschriebenen Versuchen, daß in den 1-n. Lösungen die Abscheidung der Trisulfide viel schneller eintrat als in den 0.1-n. Lösungen. Ebenso war in den stärkeren Lösungen der durchschnittliche S-Gehalt der gebildeten Polythionate erheblich niedriger als in den stärker hydrolytisch gespaltenen verdünnten. Es wurden folgende S-Gehalte festgestellt:

- a) Arsen: 1) $\text{S}_x = 3.44$ bzw. 4.26. 2) $\text{S}_x = 3.79$ bzw. 4.32.
- b) Antimon: 1) $\text{S}_x = 3.51$ bzw. 4.24. 2) $\text{S}_x = 3.85$ bzw. 4.39.

Diese Versuche bestätigen also die Ergebnisse der Vergleichsversuche in Wasser und in gesättigter NaCl -Lösung.

Die Umsetzungen waren erwartungsgemäß in den stärkeren Konzentrationen nahezu vollständig, in den verdünnteren nicht ganz zu Ende verlaufen. Es ist daher erforderlich, die nicht verbrauchte Säure und das nicht verbrauchte Arsen bzw. Antimon zu berücksichtigen. Es ergibt sich dann folgendes Bild:

a) Arsen-Versuche.

- 1) In 1-n. Lösung: Ber.: $66.87\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 28.52 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Gef.: $67.90\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 28.70 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = \text{ber. } 2.35:1, \text{ gef. } 2.37:1$.

In 0.1-n. Lösung: Ber.: $62.93\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 26.88 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Gef.: $64.10\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 27.10 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.35:1, \text{ gef. } 2.37:1$.

- 2) In 1-n. Lösung: Ber.: $89.2\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 37.50 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Gef.: $89.3\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 37.15 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = \text{ber. } 2.38:1, \text{ gef. } 2.40:1$.

In 0.1-n. Lösung: Ber.: $84.8\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 35.67 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Gef.: $83.0\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Verbrauch, 35.18 geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--}$,
Verbr. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$; Geb. $\text{S}_x\text{O}_6^{--} = 2.38:1, \text{ gef. } 2.39:1$.

b) Antimon-Versuche:

- 1) In 1-n. Lösung: Ber.: 68.00 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 29.00 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Gef.: 68.40 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 28.95 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$ = ber. 2.35:1, gef. 2.35:1.
- In 0.1-n. Lösung: Ber.: 64.66 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 27.67 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Gef.: 63.86 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 27.90 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$ = ber. 2.35:1, gef. 2.29:1.
- 2) In 1-n. Lösung: Ber.: 98.92 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 41.33 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Gef.: 98.70 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 41.55 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$ = ber. 2.39:1, gef. 2.38:1.
- In 0.1-n. Lösung: Ber.: 89.67 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 37.67 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Gef.: 88.60 $S_2O_3^{--}$ -Verbrauch, 37.80 geb. $S_xO_6^{--}$,
 Verbr. $S_2O_3^{--}$: Geb. $S_xO_6^{--}$ = ber. 2.39:1, gef. 2.34:1.

Beschreibung der Versuche.

Angewandt wurde eine 1-n. Natriumthiosulfat-Lösung, zu der eine Lösung von 1 As_2O_3 in 2 NaOH zugegeben wurde. Die Umsetzung wurde durch Zusatz von soviel 2-n. HCl eingeleitet, daß außer der zur Umsetzung mit Thiosulfat erforderlichen Säuremenge die zum Übergang des Arsenits in $AsCl_3$ berechnete Menge zugegeben wurde. Die beabsichtigte Verdünnung mit Wasser erfolgte vor der Säurezugabe. Bei den Versuchen in gesätt. NaCl-Lösung wurde die Thiosulfat-Arsen-Lösung mit festem NaCl gesättigt und mit gesätt. Salzlösung verdünnt. Bei den Abstopppversuchen mußte die Säure mit Rücksicht auf die erhebliche Umsetzungsgeschwindigkeit auf einmal zugegeben werden. Bei den Antimon-Versuchen wurde, da Antimonosalze sich auch ohne Säurezusatz mit Thiosulfat umsetzen, die erforderliche Antimonchlorid-Lösung nicht zum Thiosulfat, sondern zur Säure zugegeben.

Das Abstoppen erfolgte allgemein mit 2-n. Acetat- oder Sodalösung, die ebenfalls auf einmal zugegeben wurden. Die Versuche wurden mit Rücksicht auf die Notwendigkeit schnellen Arbeitens in Meßkolben durchgeführt, so daß unmittelbar nach dem Abstoppen aufgefüllt, filtriert und titriert werden konnte.

Das Abstoppen mit Acetat und Acetat-Formaldehyd-Mischung bot keinerlei Schwierigkeiten. Da das Stoppen mit Bicarbonatlösungen infolge der starken Schaumentwicklung nur unter Benutzung von Schaumverhinderungsmitteln durchführbar ist, wurde Sodalösung benutzt. Dies ist möglich, wenn nur mit einem ganz geringen Überschuß gearbeitet wird, da die Lösungen dann weder schäumen noch vor allem Pentathionat und As_2S_3 bzw. Sb_2S_3 innerhalb der zur Analyse erforderlichen Zeit von dem entstandenen Bicarbonat merklich angegriffen werden. Die erforderliche Menge wurde auf Grund der bei den Acetat-Versuchen ermittelten Acidität berechnet. Zur Neutralisation der so behandelten Lösungen gegen Methylorange genügten dann auf 25 ccm nur einzelne Tropfen 0.5-n. Säure.

Die Analysen wurden nach bekannten Methoden (s. II. Mittel.) vorgenommen. Bezüglich der Polythionat-Bestimmung nach Feld-Sander¹³⁾ wurde mit Rücksicht auf den Gehalt der Lösungen an Schwefliger Säure zweckmäßig die Analysenprobe, deren Gehalt an SO_2 und $S_2O_3^{--}$ wie üblich

¹³⁾ Kurtenacker u. Bittner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **142**, 128 [1925].

gesondert bestimmt wurde, gegen Methylorange auf gelb neutralisiert und vor Zugabe der HgCl_2 -Lösung einige Zeit stehengelassen, wobei das SO_2 in Thiosulfat überging. Es wurde dann bei der Titration als Thiosulfat in Rechnung gesetzt.

Zusammenfassung.

Bei der Bildung der Polythionate aus Thiosulfat in Gegenwart von ArsenIII- bzw. AntimonIII-Verbindungen sind zwei verschiedene Umsetzungen zu unterscheiden:

1) Umsetzung von AsIII- bzw. SbIII-Salzen mit Thiosulfat unter Bildung von sekundär aus Tetrathionat nach Gl. (10) entstandenem Trithionat (Gl. (11), (11a)).

2) Umsetzung von Thiosulfat in stark saurer Lösung in Gegenwart geringer, „katalytisch“ wirkender As- und Sb-Zusätze unter Bildung eines Gemisches von Polythionaten verschiedenen Schwefelgehalts (Gl. (4a)).

Beide Umsetzungen sind das Ergebnis des Zusammenwirkens verschiedener unabhängiger Vorgänge:

a) Bildung der Arsen- und Antimon-Thiosulfat-Komplexsalze (Gl. (12), (13), (20)).

b) Abspaltung der Ionen AsS^+ bzw. SbS^+ daraus unter Bildung des freien Radikales „Thiomonothionsäure“ $\leftarrow \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \dots$ (Gl. (22) u. (22a)).

c) Dimerisierung des letzteren zu Tetrathionsäure bzw. unter vorheriger Schwefelaufnahme aus dem bei der Zersetzung des Thiosulfats nach Gl. (7) entstehenden Anhydrid S_2O_2 der Thioschwefelsäure, wobei Bildung von „Polythiomonothionsäuren“ $\leftarrow \text{S}_x \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \dots$ eintritt, deren Dimerisierung zu höher geschwefelten Polythionsäuren führt.

Förderung der Komplexsalz-Bildung durch Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zusatz gleichioniger Neutralsalze fördert die Polythionat-Bildung nach Geschwindigkeit und Menge und setzt zugleich ihren durchschnittlichen S-Gehalt herab, während Förderung der Thiosulfat-Zersetzung durch Erhöhung der Acidität den S-Gehalt erhöht.

Hierbei stellt die Pentathionsäure niemals das zuerst entstehende Grundpolythionat dar, sondern mit gewissen Einschränkungen bestenfalls die Tetrathionsäure. Sie wird entweder sekundär nach Gl. (10) zu Trithionat abgebaut, oder unter bestimmten Umständen auch in Tri- und Pentathionsäure nach Gl. (16) aufgespalten.

Beide eingangs erwähnten Umsetzungsarten haben die vorstehend angegebenen Grundvorgänge der Gl. (11), (22) und (23) gemeinsam. Sie treten niemals ganz rein auf, sondern in stets deutlich erkennbarem Umfang nebeneinander, so daß das Endergebnis sich weitgehend als Summe beider berechnen läßt.