

wäßrig-alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff zur Sulfoxylsäure oxydiert wird, dürfte er sie wohl kaum als Oxydationsmittel angesehen haben<sup>9)</sup>. Eine solche Auffassung ist ja auch schon deshalb durchaus nicht naheliegend, weil bis vor ganz kurzer Zeit auch die Sulfoxylsäure auf Grund der Eigenschaften des Rongalits meist als Reduktionsmittel angesehen wurde, u. a. auch von H. Stamm und H. Wintzer<sup>10)</sup>. In den Augen von H. Stamm und M. Goehring<sup>3)</sup> ist es jetzt aber „seit Jahrzehnten bekannt“, daß die sich von der Sulfoxylsäure ableitenden Sulfensäuren Oxydationsmittel, sind und auch die oxydierende Wirkung der organischen Schwefelchloride Jod-Ion gegenüber wird als selbstverständlich hingestellt. Besonders verwunderlich ist dann aber, daß auf dieses Verhalten, das sich ausgezeichnet zur jodometrischen Bestimmung aller dieser Verbindungen eignet, vor uns noch nie hingewiesen wurde, obgleich von mehreren Autoren (z. B. Th. Zincke, H. Lecher, D. Vorländer) diese Verbindungsklasse und ihre Umsetzungen in vielen und ausführlichen Arbeiten untersucht wurden. In anderen, ähnlich gelagerten Fällen hat man jedenfalls stets von einem solchen Verhalten Gebrauch gemacht, da die Kenntnis eines derartig einfach durchführbaren und dabei recht spezifischen Analysenverfahrens meist erwünscht ist und eine beträchtliche Erleichterung der experimentellen Arbeit bedeutet.

### 199. Hellmuth Stamm und Margot Goehring: Bemerkung zu der voranstehenden Mitteilung von H. Böhme und E. Schneider: Zur Hydrolyse der Schwefelchloride.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Halle.

(Eingegangen am 21. Juli 1943.)

Wir glauben zwar, in unserer Mitteilung „Zur Hydrolyse der Schwefelchloride“<sup>1)</sup> das Wesentliche über unsere Auffassung von dieser Reaktion gesagt zu haben, möchten aber zu der Erwiderung der Herren Böhme und Schneider doch noch folgendes bemerken:

1) H. Böhme und E. Schneider nähern sich in der voranstehenden Mitteilung unserer Auffassung von der Hydrolyse der Schwefelchloride insofern, als sie es für möglich erklären, daß bei der Umsetzung von  $\text{SCl}_2$  mit Wasser „Produkte der gleichen Oxydationsstufe wie Sulfoxylsäure“ eine Rolle spielen. Aber diese Produkte sollen erst in zweiter Phase aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $2\text{HOCl}$  entstehen, die ihrerseits aus der Hydrolyse von  $\text{SCl}_2$  unmittelbar hervorgehen sollen. Nun ist unser Hauptargument dafür, daß bei der Hydrolyse des Schwefeldichlorids als erstes chemisch nachweisbares Zwischenprodukt  $\text{S(OH)}_2$  auftritt, die Beobachtung, daß  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S(OC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>2)</sup> und  $\text{S[N(C}_2\text{H}_5)_2]_2$  sich sowohl gegen Schweflige Säure als auch gegen Thioschwefelsäure durchaus gleichartig verhalten. Die entsprechende Analogie findet sich wieder zwischen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Dialkylthiosulfit und *N, N'*-Tetraäthylthioamin. Wir sind der Ansicht, daß die genannten Chloride, Ester und Amide deshalb analog reagieren, weil sie bei der Hydrolyse jeweils die gleiche Säure,  $\text{S(OH)}_2$

<sup>9)</sup> Der außerdem angeführte Zerfall der Alkylschwefeljodide in Jod und Disulfid ist dem auch von uns zitierten Zerfall des Schwefel(II)-jodids an die Seite zu stellen. Hier liegen aber wohl noch andere Verhältnisse vor, worauf auch H. Stamm und M. Goehring (l. c., Fußn. 22) hinweisen.

<sup>10)</sup> B. 71, 2212 [1938]. Es findet sich erst in einer Fußnote einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit von H. Stamm, Chem.-Ztg. 66, 560 [1942], eine Andeutung, daß Sulfoxylsäure Jod-Ion gegenüber als Oxydationsmittel wirkt.

<sup>1)</sup> H. Stamm u. M. Goehring, B. 76, 737 [1943].

<sup>2)</sup> Über die Versuche mit Äthylsulfoxylat wird M. Goehring demnächst in anderem Zusammenhang berichten.

bzw.  $S_2(OH)_2$ , liefern. Daß die Hydrolyse der Chloride aber auf einem Umwege vor sich gehen soll, der bei den analog reagierenden Estern und Säureamiden gar nicht in Frage kommt, ist doch sehr unwahrscheinlich.

Erst wenn H. Böhme und E. Schneider experimentell erwiesen hätten, daß und auf welchem Wege aus  $HOCl$ ,  $H_2S$  und  $H_2S_2O_3$  Trithionsäure, aus  $HOCl$ ,  $H_2S_2$  und  $H_2S_2O_3$  Tetrathionsäure, ferner aus  $HOCl$ ,  $H_2S$  und  $H_2S_2O_3$  Pentathionsäure sowie aus  $HOCl$ ,  $H_2S_2$  und  $H_2S_2O_3$  Hexathionsäure gebildet wird, müßte man den besonderen Reaktionsweg, den diese Autoren für die Hydrolyse der Schwefelchloride annehmen, diskutieren.

2) Wenn H. Böhme und E. Schneider mit ihrer Annahme recht hätten, daß zwar die Hydrolyse von  $SCl_2$  in erster Phase  $H_2S$  und  $2HOCl$  liefere, daß aber unser Versuch über die Umsetzung von  $HOCl$  mit  $H_2S$  wegen der örtlichen Konzentrationsschwankungen beim Mischen der Lösungen unter weniger definierten Verhältnissen verlief und infolgedessen nicht geeignet sei, ihre Auffassung zu kontrollieren, so bliebe doch unverständlich, daß bei der Reaktion zwischen  $HOCl$  und  $H_2S$  keine Spur der für die  $SCl_2$ -Hydrolyse charakteristischsten Reaktionsprodukte gefunden wird; denn unter den örtlich schwankenden Konzentrationen würde zweifellos unter anderem auch das Mol-Verhältnis  $1H_2S:2HOCl$  vorkommen können.

3) Böhme und Schneider bezweifeln, daß unsere Versuche<sup>3)</sup> über die  $SCl_2$ -Hydrolyse ein richtiges Bild vom Ablauf dieser Reaktion geben könnten, weil sie mit einem Gleichgewichtsgemisch ausgeführt seien, das nur zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus  $SCl_2$  bestanden und im übrigen  $S_2Cl_2$  und Chlor enthalten habe. Nun ist Schwefeldichlorid in dem Temperaturbereich, in dem man die Hydrolyse untersuchen kann, immer ein Gleichgewichtsgemisch; auch Böhme und Schneider haben ja mit einem solchen gearbeitet. Da wir aber wissen, welche Reaktionen das im Gemisch enthaltene  $S_2Cl_2$  gibt, und da die Gleichgewichte in solchen Gemischen bei Wegnahme einer Komponente sich nur langsam neu einstellen<sup>4)</sup>, so kann man aus den Reaktionen des Ausgangsproduktes, das wir anwendeten, auf den Ablauf der Hydrolyse von reinem  $SCl_2$  schließen; dies haben wir seinerzeit bereits kurz erörtert und berücksichtigt<sup>5)</sup>.

4) Ein besonderer Einwand von Böhme und Schneider gegen unsere  $SCl_2$ -Versuche betrifft die Verwendung von Petroläther als Verdünnungsmittel, da dieser durch  $SCl_2$  allmählich chloriert werde. Diese Reaktion war selbstverständlich auch uns bekannt; wenn wir trotzdem das Schwefeldichlorid mit Petroläther verdünnten, weil sich Wasser und Petroläther bei unseren Schüttelversuchen besonders gut durchmischen ließen, so konnten wir das insofern unbesorgt tun, als die Umsetzungen von  $SCl_2$  mit Wasser, Schwefliger Säure oder Thioschwefelsäure viel schneller verliefen als die Chlorierung des Petroläthers. Natürlich verwendeten wir immer nur ganz frisch bereitete Lösungen von  $SCl_2$  in Petroläther. Am Reaktionsverlauf selbst wird nichts Wesentliches geändert, wenn man an Stelle von Petroläther z. B. Tetrachlorkohlenstoff benutzt.

5) Nach Böhme und Schneider soll es nicht sehr bekannt sein, daß Sulfensäuren als Oxydationsmittel reagieren können. Demgegenüber möchten

<sup>3)</sup> M. Goehring u. H. Stamm, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **250**, 56 [1942].

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. A. H. Spong, *Journ. chem. Soc. London* **1933**, 1547.

<sup>5)</sup> Vergl. z. B. M. Goehring u. H. Stamm, *Fußn.* **3**, S. 66.

wir noch darauf hinweisen, daß z. B. auch A. Gutmann in mehreren Arbeiten<sup>6)</sup> Oxydationsleistungen von Sulfensäuren beschreibt<sup>7)</sup>; ihm schien dies ein so kennzeichnendes Merkmal dieser Verbindungen zu sein, daß er der Äthylsulfensäure die Bezeichnung „Thio-äthylhydroperoxyd“ gab. Im übrigen halten wir im Gegensatz zu Böhme und Schneider die Organo-sulfensäuren keineswegs für Derivate der Sulfoxylsäure<sup>8)</sup>, sondern für Abkömmlinge des hypothetischen H.S.OH.

## 200. Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis: Über Legierungen als Katalysatoren.

[Aus d. Abteil. für anorgan., physikal. u. katalyt. Chemie d. Instituts für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus (Griechenland).]

(Eingegangen am 6. September 1943.)

Wir befassen uns seit nunmehr 4 Jahren mit den katalytischen Eigenschaften von Legierungssystemen, ausgehend zunächst von einer ganz speziellen Fragestellung. Die dabei gemachten Beobachtungen veranlaßten uns, allmählich den Kreis der Untersuchungen auszudehnen, wobei wir in steigendem Gegensatz zu aus der Literatur bekannten Ergebnissen gerieten. Unsere jetzige Veröffentlichung sollte zunächst hauptsächlich der Klärung dieser Gegensätze vorarbeiten, und in der Tat ist in einer Frage (s. S. 1239) bereits eine gewisse Klärung herbeigeführt worden.

### I) Katalyse und Ausscheidungshärtung.

Unsere erwähnte ursprüngliche Fragestellung war die folgende: Während die meisten, wenn nicht alle technischen Mischkatalysatoren wegen der energetischen Bevorzugung und der topochemischen Reaktionsgelegenheiten der Phasengrenzlinien heterogene Gemenge sind, wurden in letzter Zeit auch von Mischkrystallen interessante katalytische Fähigkeiten berichtet, so von J. Eckell<sup>1)</sup>, besonders von G. Rienäcker<sup>2)</sup> und neuerdings auch von A. Schneider<sup>3)</sup>. Es schien uns nun wichtig, zu untersuchen, was katalytisch geschieht, wenn ein und dasselbe Stoffsystem zwischen heterogenem und homogenem Zustand wechselt. Das ist z. B. der Fall, wenn ein Mischkrystall beim Abkühlen die Grenze seines Homogenitätsbereiches überschreitet, ein Vorgang, der in der Metallkunde wegen der begleitenden mechanischen Veränderungen als „Ausscheidungshärtung“ bekannt ist.

Wir wählten als Beispiel das System Silber-Aluminium, bei dem die Löslichkeit des Silbers im Aluminium von 48% bei der Temperatur des Eutektikums aus gesättigtem Mischkrystall und hexagonaler  $\gamma$ -Phase (558°)

<sup>6)</sup> B. 40, 2821 [1907]; 41, 1651 [1908]; 48, 1162 [1915].

<sup>7)</sup> Vergl. a. P. Baumgarten, B. 63, 1330 [1930].

<sup>8)</sup> Zu dem scheinbaren Gegensatz zwischen der Auffassung von H. Stamm u. H. Wintzer, B. 71, 2212 [1938], und der von H. Stamm u. M. Goehring, B. 76, 737 [1943], über die Natur der Sulfoxylsäure verweisen wir einstweilen auf Fußnote 16, S. 739, der letztgenannten Arbeit.

<sup>1)</sup> Ztschr. Elektrochem. 39, 807 [1933].

<sup>2)</sup> G. Rienäcker u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 227, 353 [1936]; 228, 65 [1936]; 236, 263 [1938]; 248, 45 [1941]; Ztschr. Elektrochem. 40, 487 [1934]; 47, 805 [1941].

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. 45, 727 [1939]; 46, 321 [1940].