

## MAX SCHMIDT und ROLAND R. WÄGERLE

### Arsenitabbau von Sulfanen und Sulfan-sulfonsäuren

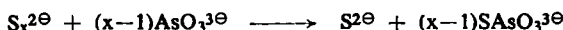
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 5. Juli 1963)

Arsenit wirkt in wäßriger Lösung gegenüber Schwefel stärker nucleophil als Sulfid, so daß die Reaktion

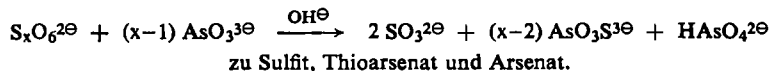


quantitativ verläuft. Sulfane werden von Arsenit stufenweise nach der Brutto-gleichung



zu Sulfid und Thioarsenat abgebaut.

Sulfan-disulfonate reagieren nach einem schrittweisen Abbaumechanismus mit Arsenit nach der Summengleichung

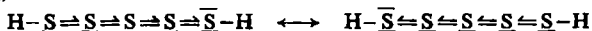


Die Reaktionen von Schwefel und kettenförmigen Schwefelverbindungen mit Sulfid und anderen basischen Stoffen haben wir schon vor längerer Zeit als stufenweisen, nucleophilen Abbau formuliert<sup>1)</sup>. Der Ablauf solcher Umsetzungen wird wesentlich von der Natur der Schwefel-Schwefel-Bindung beeinflußt, bei der es sich nach unseren Vorstellungen<sup>2)</sup> in der Regel nicht um Einfachbindungen, sondern — bedingt durch die starke Tendenz des Schwefelatoms zur Überschreitung des Oktetts — um Mehrfachbindungen handelt.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß anorganische Phosphite wegen der Blockierung des vierten Elektronenpaares in der M-Schale des Phosphoratoms durch ein Proton (es existiert nur ein  $\text{HPO}_3^{2\ominus}$ -, nicht aber ein  $\text{PO}_3^{3\ominus}$ -Ion in wäßriger Lösung) nicht in der Lage sind, —S—S-Bindungen zu spalten<sup>3)</sup>. Nitritionen spalten nur unter besonderen Bedingungen<sup>4)</sup>. Demgegenüber wird Schwefel von Arsenitionen in homogener Phase bereits bei Raumtemperatur sofort quantitativ über die Stufe der Octasulfan-monoarsensäure schrittweise zur Monosulfan-monoarsensäure (Monothioarsensäure)  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  abgebaut<sup>3)</sup>. Danach sollten sich auch Sulfane sowie ihre anorganischen und organischen Derivate durch Arsenit spalten lassen. Wir haben dies an einigen Beispielen untersucht.

#### REAKTION VON SULFANEN MIT ARSEMIT

In den kettenförmigen Sulfanen  $\text{H}_2\text{S}_x$  befinden sich nach der zur schematisierten Wiedergabe der Bindungsverhältnisse in Schwefelketten benutzten Schreibweise<sup>2)</sup> (z. B. für  $\text{H}_2\text{S}_5$ )



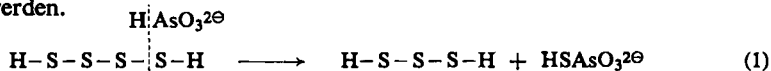
1) M. SCHMIDT und G. TALSZY, Chem. Ber. 90, 1673 [1957].

2) M. SCHMIDT, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 [1963].

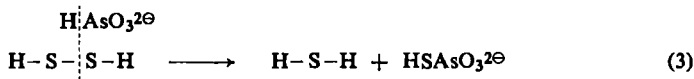
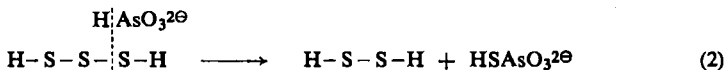
3) M. SCHMIDT und R. R. WÄGERLE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

4) M. SCHMIDT und R. R. WÄGERLE, Angew. Chem. 70, 594 [1958].

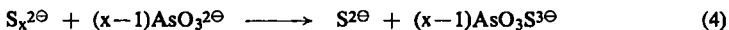
bei einer Kettenlänge  $x > 2$  die Schwefelatome nicht in elektronisch gleichartiger Umgebung: die beiden endständigen Atome haben danach im Mittel eine Neunerschale, die übrigen eine Zehnerschale. Das bedeutet, daß ein eventueller nucleophiler Angriff nicht statistisch an der Kette, sondern bevorzugt an den elektrophil gleichwertigen, endständigen Schwefelatomen erfolgt. Sulfane müßten von Arsenit danach, falls überhaupt Reaktion eintritt, stufenweise nach (1) (am Beispiel des Tetrasulfans) abgebaut werden.



Das stärker nucleophile  $\text{HAsO}_3^{2\ominus}$ -Ion würde am elektrophilsten (endständigen) Schwefelatom das schwächer nucleophile Teilchen  $\text{HS}_3^\ominus$  verdrängen, so daß Thioarsenat neben dem um ein Schwefelatom verkürzten Sulfan entstehen müßte. Dieses (im gewählten Beispiel =  $\text{H}_2\text{S}_3$ ) würde dann analog bis zum Monosulfan abgebaut:



Wenn diese Überlegungen richtig sind, dann sollte jedes Sulfan  $\text{H}_2\text{S}_x$  ( $x > 1$ ) durch Arsenit, ähnlich wie durch Sulfit<sup>1)</sup>, einen Arsenitabbau erleiden, bei dem nach



jeweils ein Mol Sulfid und  $(x-1)$  Mol Thioarsenat, entsprechend der Kettenlänge des Polysulfans, gebildet werden.

Die Experimente haben diese Prognose bestätigt. Läßt man eine ätherische Sulfanlösung langsam unter Rühren zu überschüssiger wäßriger Natriumarsenitlösung (4-proz.) bei Raumtemperatur tropfen, dann verläuft der Abbau nach Gl (4) rasch. Nach wenigen Minuten läßt sich das gebildete Sulfid durch Zugabe von  $\text{CdCO}_3$  als  $\text{CdS}$  fällen, abfiltrieren und iodometrisch bestimmen. Das im Filtrat befindliche Thioarsenat ist in Gegenwart überschüssigen Arsenits nicht direkt iodometrisch titrierbar. Es wird daher durch Erwärmen mit  $\text{CdCO}_3$  unter  $\text{CdS}$ -Bildung zersetzt<sup>3)</sup> und als Sulfid bestimmt. Die quantitativen Analysen zeigten bei einem bestimmten Sulfan  $\text{H}_2\text{S}_x$  für die beiden Jodtitrationen stets das nach Gl. (4) geforderte Verhältnis von  $X$ :  $(x-1)$ , wobei sich aus dem ersten Jodwert die Absolutmenge an Sulfan und aus dem Verhältnis der beiden Werte seine Kettenlänge ergibt.

Der Arsenit- und der Sulfitabbau von Schwefel<sup>3)</sup> und Sulfanen erfolgt mit beiden nucleophilen Agenzien bereits unter recht milden Bedingungen quantitativ und rasch, weshalb die Vergleiche beider Reaktionen keinen Rückschluß auf die relative nucleophile Stärke von Sulfit bzw. Arsenit erlauben.

#### REAKTION VON THIOSULFAT MIT ARSEMIT

Bereits 1898 beobachteten R. F. WEINLAND und A. GUTMANN<sup>5)</sup>, daß konzentrierte wäßrige Thiosulfat- und Arsenitlösungen unter Bildung von Sulfit und „Sulfoxy-

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 17, 412 [1898].

arsenat“  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  reagieren. Weil diese Umsetzung auf eine gegen Schwefel deutlich unterschiedliche Nucleophilie des Arsenitions gegenüber dem Sulfiton hinweist, haben wir sie wiederholt und quantitativ untersucht.

Zunächst wurde ein Analysenverfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , sofern keine weiteren reduzierenden Substanzen vorhanden sind (z. B. überschüssiges Arsenit), jodometrisch quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

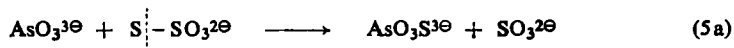
Die Analyse wird in 2 aliquoten Teilen ausgeführt. Im 1. Teil bestimmt man die Summe  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  durch Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Eisessig und sofortiges Eingießen in überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt. Nach ca. 5 Minuten titriert man überschüssiges Jod mit  $0.1 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurück, wobei der Sulfidschwefel im  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  zu Schwefel, Sulfit zu Sulfat oxydiert wird. Im 2. aliquoten Teil bindet man Sulfit mit Formaldehyd, säuert mit Eisessig an, gießt die Lösung in überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt und titriert nach 2 Minuten überschüssiges Jod mit  $0.1 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurück. Dabei wird nur das in der Lösung enthaltene  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  bestimmt. Aus der Differenz von Gesamtjodverbrauch für  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zum Jodverbrauch für  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  erhält man die für die Oxydation von Sulfit zu Sulfat verbrauchte Jodmenge und damit die in der Lösung enthaltene Sulfitmenge.

Läßt man zu konzentrierter wäßriger Natriumarsenitlösung die stöchiometrische Menge konzentrierte wäßrige Natriumthiosulfatlösung zufließen, so erwärmt sich die Mischung sehr stark und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Kristallbrei aus, dessen wäßrige Lösung in einen Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt wird. Die Analyse ergab quantitative Umsetzung, die gefundenen Thioarsenat- bzw. Sulfitmengen liegen bei 99.7 bzw. 99.6 %.

Verwendet man weniger konzentrierte Lösungen an Natriumarsenit und Natriumthiosulfat, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad, damit die Reaktion abläuft. Auch hier zeigen die Ergebnisse, daß bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte die Reaktion (Gl. 5) quantitativ unter Bildung von Natriumsulfit und Natriummonothioarsenat verläuft.



Unterschub eines Reaktionspartners ändert die Verhältnisse nicht. Die Reaktion nach (5) verläuft in allen Fällen quantitativ; überschüss. Sulfit bzw. Arsenit bleibt unverändert. Die Reaktion ist so zu deuten, daß das nucleophile Arsenion das Thio-sulfation am sulfidischen Schwefel angreift, wobei das schwächer nucleophile Sulfiton abgedrängt wird:

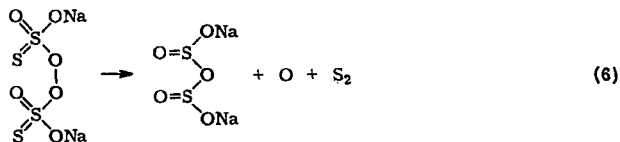


Der Befund, daß aus Monosulfan-monosulfonat bei dieser Reaktion quantitativ Monosulfan-monoarsenat entsteht, beweist, daß Arsenit gegenüber Schwefel erheblich stärker nucleophil wirkt als Sulfit.

Nach diesen Ergebnissen sollte Arsenit auch Sulfan-disulfonate leicht spalten, was sich experimentell bestätigen ließ.

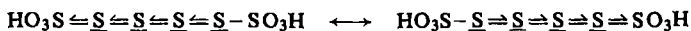
## ARSENITABBAU VON SULFAN-DISULFONATEN

Im Jahre 1905 beobachtete A. GUTMANN<sup>6)</sup>, daß alkalische Lösungen von Tetrathionat mit Arsenit reagieren, und daß dabei pro Mol Tetrathionat ein Mol Arsenat gebildet wird. Dieser Befund konnte beim damaligen Kenntnisstand naturgemäß nicht richtig gedeutet werden. Tetrathionat wurde damals als Dithioperoxydischwefelsäure aufgefaßt, die unter den Reaktionsbedingungen nach

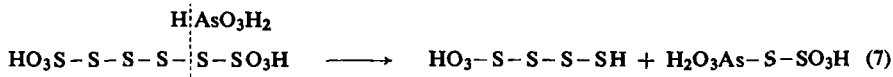


in Sulfid, Sauerstoff und Schwefel zerfallen sollte. Der Sauerstoff sollte Arsenit zu Arsenat, Schwefel zu „Sulfoxyarsenat“ oxydieren. Quantitativ bestimmt wurde nur das gebildete Arsenat.

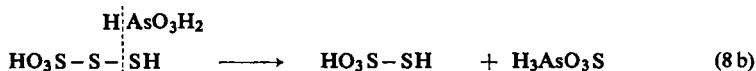
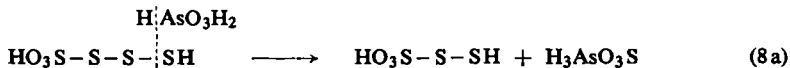
Wir haben diese Reaktion wieder aufgegriffen und auf einige weitere Sulfan-disulfonate übertragen. Nach unseren Vorstellungen lassen sich die Bindungsverhältnisse in Sulfan-disulfonsäuren, die eine unterschiedliche elektronische Umgebung der Schwefelatome und damit bevorzugte elektrophile Zentren in der Schwefelkette bedingen, z. B. am  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$  schematisch so formulieren<sup>2)</sup>:



Ein Angriff des Arsenitions muß danach an einem der beiden gleichwertigen  $\beta$ -Atome erfolgen, die formal eine Neunerschale aufweisen, während die inneren Atome der Kette eine Zehnerschale besitzen. Der erste Reaktionsschritt verläuft demnach so, daß das stark nucleophile Arsenition vom  $\beta$ -Atom das schwächer nucleophile Anion der Trisulfan-monosulfonsäure  $\text{HO}_3\text{SS}_3^\ominus$  abdrängt unter Bildung von Monosulfan-sulfon-arsensäure  $\text{HO}_3\text{S}-\text{S}-\text{AsO}_3\text{H}_2$ :



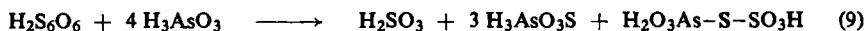
In der gebildeten Trisulfan-monosulfonsäure  $\text{HO}_3\text{S} \equiv \underline{\text{S}} \equiv \underline{\text{S}} \equiv \underline{\text{S}} - \text{H}$ <sup>2)</sup> ist das endständige Schwefelatom das elektrophile Zentrum für weitere Angriffe. Es ist mit seiner formalen Achterschale stärker elektrophil als das  $\beta$ -Atom der Disulfonsäure. Deshalb muß der weitere Abbau, bei dem nach den Gll. (8a–c) jeweils wieder eine



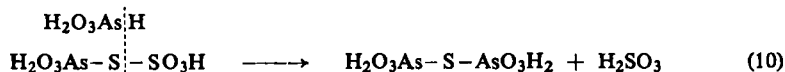
<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1728 [1905].

Sulfan-monosulfonsäure (jeweils um ein Schwefelatom verkürzt) mit stark elektrophilem Kettenende entsteht, rascher verlaufen als der erste Angriff nach Gl. (7), der damit geschwindigkeitsbestimmend ist.

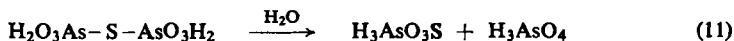
Als Summe von (7) und (8a-c) ergibt sich



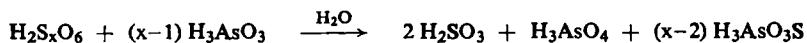
Monosulfan-sulfon-arsensäure, die wir auf anderem Weg (aus  $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) ebenso wie andere unsymmetrische Sulfanderivate synthetisieren konnten<sup>7)</sup>, muß nach dem eben Gesagten von Arsenit (wegen der unterschiedlichen Nucleophilie von Sulfit und Arsenit) nach



zu schwefliger Säure und der Stammverbindung der Sulfan-diarsensäuren abgebaut werden. Unter den Reaktionsbedingungen des Abbaues und der Analyse der Produkte (alkalisch-wäßrige Lösung) ist sie unbeständig und wird nach (11) verseift.



Die Gesamtgleichung für die Umsetzung von Sulfan-disulfonaten mit Arsenit (Summe der Gl. 7-11) lautet danach



Demnach müssen pro Mol Sulfan-disulfonat jeweils ein Mol Arsenat, zwei Mol Sulfit und zwei Mol weniger, als der Kettenlänge der abgebauten Säure entspricht, Monothioarsenat entstehen.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß dies in der Tat der Fall ist. Es wurden jeweils wäßrige Lösungen von Sulfan-disulfonat und Natriumarsenit ca. 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dann analysiert. Die quantitative Bestimmung der qualitativ einwandfrei nachweisbaren Reaktionsprodukte wurde wie folgt durchgeführt.

Man gibt zu einer abgemessenen Menge Reaktionslösung festes  $\text{CdCO}_3$ , erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert gebildetes  $\text{CdS}$  und überschüssiges  $\text{CdCO}_3$  ab, wäscht mehrmals mit Wasser aus und bestimmt das Sulfid jodometrisch. Diese Analyse ergibt die bei der Reaktion entstandene Monothioarsenatmenge<sup>3)</sup>.

Im Filtrat des  $\text{CdS}$ -Niederschlages wird durch Zugabe von Perhydrol Sulfit zu Sulfat oxydiert, mit  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt und als solches ausgewogen.

In einer anderen Probe fällt man Arsenat als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ , fällt um und verglüht zu Pyroarsenat. Monothioarsenat gibt keine Fällung.

Die Analysendaten zeigen, daß das Verhältnis von  $\text{AsO}_3\text{S}^{3\ominus} : \text{AsO}_4^{3\ominus} : \text{SO}_3^{2\ominus}$  für Monosulfan-disulfonat ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2\ominus}$ ) 1 : 1 : 2, für Disulfan-disulfonat ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2\ominus}$ ) 2 : 1 : 2, für Trisulfan-disulfonat ( $\text{S}_5\text{O}_6^{2\ominus}$ ) 3 : 1 : 2 und für Tetrasulfan-disulfonat ( $\text{S}_6\text{O}_6^{2\ominus}$ ) 4 : 1 : 2 ist.

Kettenförmige, unverzweigte Sulfan-disulfonate gehen mit dem nucleophilen Arsenit einen ähnlichen, stufenweisen Abbau ein, wie etwa mit Sulfit. Dieser Abbau

<sup>7)</sup> M. SCHMIDT und F. GLINIECKI, noch unveröffentlicht.

erfolgt nicht statistisch, sondern in ganz bestimmter Ordnung, die durch die unterschiedliche elektronische Umgebung der Schwefelatome in den Ausgangs- und Zwischenprodukten der Reaktion festgelegt ist.

Dem „FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE“ und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Geräte, mit denen Sulfane bzw. Sulfanlösungen in Berührung kamen, mußten vorher gründlich mit heißer Salzsäure ausgedämpft und nach Spülen mit dest. Wasser sorgfältig von Feuchtigkeitsspuren befreit werden, um vorzeitige Zersetzung dieser alkaliempfindlichen Substanzen zu verhüten.

#### *Natriumarsenit und Sulfane*

Die Lösung von 1–2 g *Sulfan* in ca. 40 ccm wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$  wird auf 100 ccm aufgefüllt.

In ca. 30 ccm wäßr. *Natriumarsenit*lösung (1.98 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 2.40 g NaOH in 100 ccm Wasser  $\cong$  4-proz. Lösung) läßt man 1–2 ccm obiger *Sulfan*lösung langsam unter Umschwenken eintropfen, bedeckt den Titrierkolben mit einem Uhrglas und schüttelt solange, bis die anfängliche Gelbfärbung verschwunden ist. Die Zugabe der Sulfanlösung muß tropfenweise unter gutem Umschütteln erfolgen, da sich sonst die Lösung durch Schwefelabscheidung trübt.

Nach 10–15 Min. gibt man etwa 0.5 g  $\text{CdCO}_3$  zu, läßt 10–15 Min. stehen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht gut mit Wasser aus. Das Monothioarsenat neben überschüss. Arsenit enthaltende Filtrat wird mit ca. 0.5–0.8 g  $\text{CdCO}_3$  versetzt, etwa 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, gebildetes CdS sowie überschüss.  $\text{CdCO}_3$  abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen.

Die beiden aus CdS und  $\text{CdCO}_3$  bestehenden *Filterrückstände* werden getrennt samt Filter in überschüss., mit 2–3 ccm Eisessig versetzte *Jod*lösung von bekanntem Gehalt gegeben und gut umgeschüttelt, damit sich der Niederschlag vom Filter löst. Nach etwa 15 Min. wird überschüss. Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Die Kettenlänge x des Sulfans  $\text{H}_2\text{S}_x$  ergibt sich aus der Gleichung:

$$x = \frac{\text{ml } 0.1 \text{ n Jod für } \text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}}{\text{ml } 0.1 \text{ n Jod für } \text{H}_2\text{S}} + 1$$

#### Analysenergebnisse:

Sulfan	Menge in mMol	Verbrauch ccm 0.1 n Jod für CdS	Verbrauch ccm 0.1 n Jod für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$	Kettenlänge X
$\text{H}_2\text{S}_2$	0.2445	4.88	4.85	1.99
	0.4890	9.78	9.74	1.99
$\text{H}_2\text{S}_3$	0.2565	5.10	10.23	3.00
	0.5130	10.18	20.48	3.01
$\text{H}_2\text{S}_4$	0.1980	3.95	11.88	4.00
	0.1980	3.96	11.81	3.98

#### *Natriumarsenit und Thiosulfat*

##### A. Analysenmethode

1. 1.3709 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (= 697.53 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ) werden in 25 ccm Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

5 ccm der aufgefüllten Lösung (= 34.877 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ) werden mit 10 ccm Wasser verdünnt, mit 2–3 ccm Eisessig versetzt und in überschüss. Jodlösung von bekanntem Gehalt gebracht. Nach 5 Min. wird unverbrauchtes Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert. Jodverbrauch 3.11 ccm 0.1 n Jodlösung, entspr. 34.82 mg (= 99.8% des eingesetzten  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ).

2. 1.2855 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (= 642.61 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) werden in einem 100-ccm-Meßkolben in Wasser gelöst und aufgefüllt.

Der Gehalt von 5 ccm der aufgefüllten Lösung (= 32.1305 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) wird *jodometrisch* bestimmt.

Jodverbrauch 5.09 ccm 0.1 n Jodlösung, entspr. 32.083 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (99.8% der eingesetzten Sulfitmenge).

3. a) 5 ccm *Thioarsenatlösung* (= 34.877 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ) und 5 ccm *Natriumsulfitlösung* (= 32.1305 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) werden in 10 ccm Wasser gegeben, mit Eisessig angesäuert und in überschüss. Jodlösung gebracht. Nach 5 Min. wird unverbrauchtes Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Probe 1: Jodverbrauch 8.18 ccm; Probe 2: Jodverbrauch 8.20 ccm.

3. b) 5 ccm *Thioarsenatlösung* (= 34.877 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ) und 5 ccm *Natriumsulfitlösung* (= 32.1305 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) werden in 20 ccm Wasser gegeben, mit ca. 10 ccm *Formalin*, dann mit 2–3 ccm Eisessig versetzt, in überschüss. Jodlösung gegossen und wie in 3a) weiter behandelt.

Probe 1: Jodverbrauch 3.10 ccm; Probe 2: Jodverbrauch 3.11 ccm.

1 ccm 0.1 n Jodlösung  $\cong$  11.1983 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ , 3.10 bzw. 3.11 ccm 0.1 n Jodlösung  $\cong$  34.71 bzw. 34.82 mg (99.5 bzw. 99.8% des eingesetzten  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ).

3. c) Aus der Differenz von Gesamtjodverbrauch für  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (3a) zum Jodverbrauch  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  (3b) erhält man die für die Oxydation von Sulfit zu Sulfat benötigte Jodmenge und damit die Menge des in der Lösung enthaltenen Sulfits.

	a)	b)	a–b)
ccm 0.1 n Jodlösung	8.18	3.10	5.08
	8.20	3.11	5.09

1 ccm 0.1 n Jodlösung  $\cong$  6.303 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 5.08 bzw. 5.09 ccm 0.1 n Jodlösung  $\cong$  32.02 bzw. 32.08 mg (99.6 bzw. 99.8% des eingesetzten Sulfits).

Gef.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  34.71 mg, 34.82 mg    Eingesetzt  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  34.877 mg  
 Gef.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  32.02 mg, 32.08 mg    Eingesetzt  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  32.13 mg

### B. Umsetzung

989.1 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  sowie 1.200 g *NaOH* werden in 15–20 ccm Wasser gelöst und zu 2.481 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (= 1.581 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) in 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Unter starker Erwärmung scheidet sich nach 1–2 Min. ein Kristallbrei ab, dessen wäßr. Lösung in einem Meßkolben 100 ccm aufgefüllt wird.

a) *Summe  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$* : Jeweils 5 ccm der aufgefüllten Lösung werden mit ca. 10 ccm Wasser verdünnt, mit 2–3 ccm Eisessig versetzt und in überschüss. Jodlösung von bekanntem Gehalt gebracht. Nach 5 Min. wird unverbrauchtes Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Probe 1: Jodverbrauch 19.91 ccm    Probe 2: Jodverbrauch 19.94 ccm.

b) *Bestimmung von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$* : Jeweils 5 ccm der aufgefüllten Lösung werden mit ca. 20 ccm Wasser verdünnt, mit etwa 10 ccm *Formalin* versetzt, mit 2–3 ccm Eisessig angesäuert und in *Jodlösung* von bekanntem Gehalt gegeben. Nach 5 Min. wird unverbrauchtes Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Probe	Jodverbrauch (ccm) für	
	5 ccm Lösung	100 ccm Lösung
1	9.95	199.0
2	9.97	199.4

1 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  11.1983 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ , 199.0 bzw. 199.4 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  2.2284 bzw. 2.2329 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ .

Für die Einwage von 2.4810 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  errechnet sich bei quantitativer Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge Arsenit nach (5) eine Natriummonothioarsenatmenge von 2.2397 g.

Gef.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  2.2284 g (99.5%), 2.2329 g (99.7%).

c)  *$\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Bestimmung*: Aus der Differenz von verbrauchter Jodmenge für die Gesamt-titration (a) zur verbrauchten Jodmenge für die Titration von  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  (b) errechnet sich der Jodverbrauch für die Oxydation von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und damit die Menge des in der Lösung enthaltenen Sulfits.

a)	b)	a – b)	
		5 ccm Lösung	100 ccm Lösung
19.91	9.95	9.96	199.2
19.94	9.97	9.97	199.4

1 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  6.3030 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 199.2 bzw. 199.4 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  1.2556 bzw. 1.2568 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Ber.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1.2606 g

Gef.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1.2556 g (99.6%), 1.2568 g (99.7%)

d)  *$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung durch Zusatz von  $\text{CdCO}_3$  und jodometrische Titration des gebildeten  $\text{CdS}$* : 5 ccm der aufgefüllten Lösung werden mit 30 ccm Wasser verdünnt, mit 0.2 g  $\text{CdCO}_3$  versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Gebildetes  $\text{CdS}$  wird mit überschüss.  $\text{CdCO}_3$  abfiltriert, gut ausgewaschen und samt Filter in überschüss., mit 2–3 ccm Eisessig versetzte *Jodlösung* von bekanntem Gehalt gebracht. Nach 15 Min. wird unverbrauchtes Jod mit 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitriert.

Jodverbrauch 9.96 ccm 0.1 n *Jodlösung*, entspricht 199.2 ccm/100 ccm Reaktionslösung.

1 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  11.1983 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ , 199.2 ccm 0.1 n *Jodlösung*  $\cong$  2.2306 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ .

Ber.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  2.2306 g Gef.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  2.2397 g

*Natriumarsenit und Disulfan- disulfonat ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2\ominus}$ ,  $\text{S}_5\text{O}_6^{2\ominus}$  und  $\text{S}_6\text{O}_6^{2\ominus}$  reagieren analog)*

Zu 2.967 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 4.40 g  $\text{NaOH}$  in 30 ccm Wasser wird eine Lösung von 3.0626 g  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gegeben, 30 Min. im bedeckten Gefäß auf dem Wasserbad erwärmt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einen 100-ccm-Meßkolben gebracht und aufgefüllt.

a)  *$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung über  $\text{CdS}$* : 5 ccm der aufgefüllten Lösung werden mit 20–30 ccm Wasser verdünnt, mit 0.5 g  $\text{CdCO}_3$  versetzt, 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, gebildetes  $\text{CdS}$  abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und *jodometrisch* bestimmt.

Probe	Jodverbrauch (ccm) für	
	5 ccm Lösung	100 ccm Lösung
1	19.82	396.4
2	19.80	396.0



1 ccm 0.1 *n* Jodlösung  $\cong$  11.1983 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ , 396.4 bzw. 396.0 ccm 0.1 *n* Jodlösung  $\cong$  4.4388 bzw. 4.4344 g  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ .

Ber.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  4.4793 g

Fehler 0.9–1.0%

Gef.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  4.4388 g, 4.4344 g

b)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Bestimmung über  $\text{BaSO}_4$ : Das Filtrat des CdS-Niederschlages wird mit 2–3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt und gekocht. Aus Sulfit entstandenes Sulfat wird mit  $\text{BaCl}_2$  als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Probe 1: Auswage  $\text{BaSO}_4$  230.15 mg  $\cong$  31.62 mg S  $\cong$  124.29 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Für 100 ccm Lösung ergeben sich 2.4858 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Probe 2: Auswage  $\text{BaSO}_4$  231.70 mg  $\cong$  31.83 mg S  $\cong$  125.13 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Für 100 ccm Lösung ergeben sich 2.5026 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Ber.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  2.5212 g

Fehler 0.7–1.4%

Gef.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  2.4858 g, 2.5026 g

c)  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ -Bestimmung über  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ : Aus 10 ccm der aufgefüllten Lösung wird Arsenat als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  gefällt, zur Reinigung in verd. Salzsäure gelöst, wieder gefällt, zu Pyroarsenat verglüht und als solches ausgewogen.

Probe 1: Auswage  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  150.8 mg  $\cong$  201.97 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

Probe 2: Auswage  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  152.4 mg  $\cong$  204.11 mg  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

Ber.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  2.079 g

Fehler 1.8–2.8%

Gef.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  2.0197 g, 2.0411 g

*Qualitativer Nachweis* der bei der Umsetzung von Natriumtetrathionat mit Natriumarsenit entstandenen Reaktionsprodukte.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ : Zugabe von verd. Salzsäure zur wäßr. Lösung führt bei Raumtemperatur nur sehr langsam, beim Erwärmen sehr rasch zu Schwefelabscheidung; konz. Salzsäure bewirkt den gleichen Effekt bereits bei Raumtemperatur.  $\text{CdCO}_3$ -Zusatz fällt CdS. Alle anderen Reaktionsprodukte geben diese Reaktion nicht.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ : Zusatz von Salzsäure entwickelt  $\text{SO}_2$ .

$\text{Na}_3\text{AsO}_4$ : Als  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ;  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$  gibt keine Fällung.