

## Notiz über Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 8. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)

Die vorliegende Notiz beabsichtigt keineswegs, den im Titel genannten, in vielfacher Richtung wichtigen und interessanten Gegenstand irgendwie ausführlich zu behandeln; sie soll lediglich, soweit ich selbst zu dieser Frage beigetragen habe<sup>1</sup>, eine kurze ergänzende Bemerkung bringen.

Durch eine jüngst erschienene Mitteilung von *R. O. Griffith* und *R. Irving*<sup>2</sup>, deren Inhalt ich kürzlich<sup>3</sup> in einer vom Standpunkt der Autoren wesentlich abweichenden Weise zu diskutieren versuchte, wurde meine Aufmerksamkeit erneut auf eine meiner ein Menschenalter zurückliegenden Publikationen gerichtet, die eine Reihe „kinetischer Studien“ eingeleitet hatte. Ich<sup>4</sup> fand damals, teilweise in ausgezeichnete Mitarbeiterschaft von *G. Baum*<sup>5</sup>, daß die zu Tetrathionat führende Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Molybdänsäure (außerordentlich geringer Konzentration) zu Sulfat abgelenkt wird, und daß die solcherart abgelenkte Reaktion durch  $H^+$ -Ionen in hohem Grade beschleunigt wird<sup>6</sup>. Schon früher hatte ich darauf hingewiesen<sup>4</sup>, daß  $H^+$ -Ionen auch die unabgelenkte Reaktion — wenn auch in geringem Maße — katalysieren.

Die durch  $H^+$ -Ionen bewirkte Beschleunigung  $v_b$  des zu Sulfat führenden Reaktionsanteiles folgt, wie wir damals festgestellt haben, der Gesetzmäßigkeit

$$v_b = \kappa [H^+] (MoO_3) [S_2O_3^{2-}]^7,$$

<sup>1</sup> Siehe auch *E. Abel*, „Über das Verhalten von Jod zu Thiosulfat und Tetrathionat in alkalischer Lösung“. *Z. anorg. allg. Chem.* **74**, 395 (1912).

<sup>2</sup> *Trans. Faraday Soc.* **45**, 305 (1949).

<sup>3</sup> „Reaktionenverflechtung.“ *Mh. Chem.* **81**, 7 (1950).

<sup>4</sup> *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb* **116**, 1 (1907).

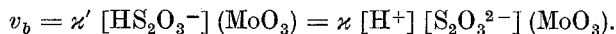
<sup>5</sup> *Mh. Chem.* **34**, 425 (1913).

<sup>6</sup> *Mh. Chem.* **34**, 821 (1913).

<sup>7</sup> ( $MoO_3$ ) sei Ausdruck des „Molybdängehaltes“.

und wir diskutierten — in Absehung von einer Reaktion dritter Ordnung — diese  $H^+$ -Funktion dahin, daß der betreffende Reaktionsweg über eine Molekülgattung führen mag, „die die erste Dissoziationsstufe der aus Wasserstoffsperoxyd und Molybdänsäure unendlich schnell entstehenden Perlmolybdänsäure sein könnte, der unpräjudizierlich die Zusammensetzung  $H_2MoO_5$  gegeben sei, sofern wir der letzteren den Charakter einer starken zweibasischen Säure zuschreiben“; „ $[HMoO_5^-] = \text{prop.} [MoO_5^{2-}] [H^+] = \text{prop.} * (MoO_3) [H^+]$ “.

Dieser Diskussion möchte ich heute nicht mehr vollends zustimmen. Inzwischen sind unter anderem die Arbeiten von *H. Bassett* und *G. R. Durant*<sup>8</sup> und von *J. Janickis*<sup>9</sup> erschienen<sup>10</sup>, welche zeigten, daß der Thio-schwefelsäure  $H_2S_2O_3$  oder — wie ich mich vorsichtiger ausdrücken möchte — daß dem Zusammenbestehen von  $H^+$ - und  $S_2O_3^{2-}$ -Ion eine erhebliche Reduktionskraft zukommt, die zwar im einzelnen noch nicht vollends aufgeklärt ist, die mir aber dahin zu weisen scheint, daß diese auch in dem hier in Rede stehenden System die beschleunigende — reduzierende — Rolle spielt. Demnach wäre in Diskussion obiger Beziehung  $H^+$ -Ion nicht einer Oxydationsstufe des Molybdäns, sondern dem  $S_2O_3^{2-}$ -Ion zuzuordnen, und es ist nicht die oxydierende Wirksamkeit der Molybdänverbindung, sondern die *reduzierende* Wirksamkeit von Thiosulfat, die durch  $H^+$ -Ionen — durch Schaffung eines Parallelweges — verstärkt wird;  $HS_2O_3^-$ -Ion wäre der beschleunigende Reaktionsträger:



Der oben erwähnte, wenn auch geringfügige beschleunigende Effekt der  $H^+$ -Ionen, den die *unabgelenkte*, zu Tetrathionat führende  $S_2O_3^{2-}$ - $H_2O_2$ -Reaktion aufweist, ist offenbar dem gleichen Umstande, der Wirksamkeit des  $HS_2O_3^-$ -Ions, zuzuschreiben.

Über den Mechanismus der Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat läßt sich zur Zeit wohl nur die eine — negative — Aussage machen: der Oxydationsweg führt *nicht* über Tetrathionat; dies gilt sowohl für die Oxydation durch Molybdänsäure, wie für die durch  $J_2 + NO_2^3$  und für die durch Jod in alkalischer Lösung<sup>1</sup>. Von diesem Sachverhalt wird wohl jeder Versuch der Erkundung dieses Oxydationsweges auszugehen haben.

<sup>8</sup> J. chem. Soc. London 1927, 1401.

<sup>9</sup> Z. anorg. allg. Chem. 234, 193 (1937); daselbst ausführliche Literaturangaben.

<sup>10</sup> Siehe auch *A. Holleman*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 71 (1895).