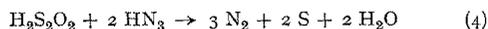


Aus (2) und besonders (3) geht hervor, daß thioschweflige Säure im Gegensatz zu den Vermutungen älterer Autoren ein starkes Oxydationsmittel ist. Um die Reaktionen von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ohne Störung durch (1) studieren zu können [z. B. zur quantitativen Durchführung von (3)], muß man ein nichtwäßriges Lösungsmittel anwenden. Hierfür erwies sich wasserfreie Ameisensäure als besonders geeignet, weil sie ein großes Ionisierungs- und Lösungsvermögen für Elektrolyte besitzt. Es ist uns gelungen, in diesem Medium auch die Umkehrung von (1) erkennbar zu machen. Gibt man nämlich zu einer Lösung von KJ und SO_2 in Ameisensäure (die Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß der Jodwasserstoff das SO_2 nicht reduziert) eine Spur H_2S , so tritt alsbald die Reaktion (3) ein. Ferner gelingt die Oxydation von Stickstoffwasserstoffsäure nach:

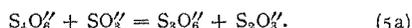


in Ameisensäure und auch in Wasser ebensogut mit $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ wie mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (ein weiterer Weg zur quantitativen Bestimmung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$).

Die Tatsache, daß das Primärprodukt $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ein starkes Oxydationsmittel ist, erscheint uns besonders wesentlich für den weiteren Ablauf der WACKENRODERSCHEN Reaktion. Wir fanden, daß bei der Verseifung von Dimethylthiosulfid durch Salzsäure in Gegenwart von H_2SO_3 bei geeigneten Mengenverhältnissen fast quantitativ (und ohne Abscheidung von S) Tetrathionsäure entsteht nach:



Arbeitet man mit einem größeren Sulfitzusatz und bei $pH = 6,9$, so erhält man durch „Sulfitabbau“ an Stelle von Tetrathionat glatt Trithionat und Thiosulfat im Molverhältnis 1:1,



Bei kleineren pH -Werten tritt (5a), wie wir fanden, ebenfalls ein, verläuft aber nicht quantitativ. Ersetzt man bei der Reaktion (5) das H_2SO_3 teilweise oder ganz durch Thioschwefelsäure, so findet man in großen Mengen höhere Polythionsäuren (einschl. Hexathionsäure), und zwar viel mehr, als man unter denselben Bedingungen aus der gleichen Menge $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ allein oder $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ allein erhält. Daß aus $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ allein überhaupt Polythionsäuren entstehen, erklärt sich aus (1), die dabei gleichzeitig auftretende S-Abscheidung aus (2).

Es liegt nahe, das Auftreten von Tetrathionsäure und von Trithionsäure bei der WACKENRODERSCHEN Reaktion ebenfalls nach (5) und (5a) zu erklären. Daß dabei auch höhere Polythionsäuren entstehen, könnte sehr wohl als eine Folge des intermediären Auftretens von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, z. B. nach (5a), und dessen Umsetzung mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ angesehen werden. Wichtig ist dabei noch unser Befund, daß einmal gebildete Polythionsäuren mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ offenbar nicht weiterreagieren.

Unsere Theorie des Mechanismus der WACKENRODERSCHEN Reaktion, deren Einzelheiten wir ebenso wie das umfangreiche experimentelle Material an anderer Stelle veröffentlicht werden, bedient sich nur solcher Einzelreaktionen, die durch Versuche kontrolliert sind; überflüssig geworden sind Annahmen wie die des hypothetischen Zwischenproduktes SO , das dann merkwürdige Polymerisationen erleiden soll. Über die Möglichkeit der Anwendung unserer Theorie auf die Entstehung von Polythionsäuren aus angesäuertem Thiosulfatlösung werden wir später berichten im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Ersetzbarkeit von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ bei der Bildung von Polythionsäuren durch andere Oxydationsmittel (z. B. HNO_2 , SeO_2 , As^V).

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität, den 24. April 1939.

HELLMUTH STAMM. MARGOT GOEHRING.

Arsenwasserstoff und Blut.

Die bisherigen Angaben der Literatur¹ über die Reaktionsmöglichkeiten des Arsenwasserstoffs mit Blut sind vor allem in quantitativer Hinsicht nicht endgültig befriedigend. Insonderheit ist die Löslichkeit des Gases noch nicht klar zu übersehen. Neue Versuche, die vor allem auf Fernhaltung anderer Gase, wie H_2 und O_2 , bedacht waren, ermittelten über die Löslichkeit in Wasser folgende Daten:

¹ FR. GEBERT, Biochem. Z. 293, 157 (1937).

i	$k \cdot 10^3$	α
0	19	0,72
5	15	0,34
10	13	0,30
15	11,5	0,26
20	10	0,23
25	9	0,20

In Elektrolytlösungen ist die Löslichkeit geringer, in Eiweißlösungen dagegen erheblich höher. Frisches Blut vom Rinde nimmt bei 20° und Sauerstoffausschluß 0,5—0,8 Volumina durch reine Lösung, also quantitativ reversibel auf. Bei Sauerstoffgegenwart entsteht neben metallischem Arsen und Methämoglobin (was schon lange bekannt ist) auch Wasserstoffsperoxyd, wie erst kürzlich von HENZE¹ ermittelt wurde. Ferner ließ sich eine Vermehrung des leichtabsplittbaren Eisens im Blute finden und somit die BARKANSCHER Vermutung² bestätigen, es trete neben Methämoglobin bei dieser Reaktion ein weiteres Derivat des Blutfarbstoffes („Pseudohämoglobin“) auf.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität, den 24. April 1939.

FRIITZ JUNG.

Über die Selbstentzündung von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen durch adiabatische Verdichtung.

Eine Notiz von v. WEBER und RASTETTER³ veranlaßt uns, einige Versuchsergebnisse mitzuteilen, die im Laufe einer seit längerer Zeit im Gang befindlichen Arbeit gewonnen worden sind. Da „Selbstzündungstemperaturen“ nur im Zusammenhang mit den dazu gehörigen „Induktionszeiten“ quantitativen Wert haben, arbeiteten wir folgendermaßen:

In einem Stahlzylinder von 56 mm Durchmesser lief ein Kolben, der bei Drucken bis 100 At. über längere Zeit völlige Dichtigkeit garantiert. Am Ende des Zylinders befindet sich ein Reaktionsgefäß, dessen Abmessungen je nach Art der Untersuchungen (Klopfen bei Fremdzündung, Selbstzündung) variiert wurden. Die Gemischzusammensetzung beim Füllen wurde durch Messung der Wärmeleitfähigkeit kontrolliert; Gemischbildung erfolgte in einer besonderen Vergaseranordnung.

Komprimiert wurde mittelst Fallgewichtes bei einer Kompressionsdauer zwischen 0,05 und 0,1 sec; im Augenblick maximaler Kompression wurde der Kolben festgehalten, dabei war auch bei Variation des Verdichtungsverhältnisses zwischen 1 und 20 das Kompressionsendvolumen immer konstant. Das Einsetzen der Zündung wurde durch ein Sichtfenster im Reaktionsgefäß auf einer rotierenden Trommel photographisch registriert, gleichzeitig damit eine Zeitmarkierung, ferner die Zeitpunkte des Beginnes und Endes der Kompression sowie evtl. interessierende Zwischenzeiten. Die Empfindlichkeit der Zeitmessung kann bis auf etwa 0,0001 sec gebracht werden.

Einige ältere Versuchsergebnisse sind im Diagramm Fig. 1 eingetragen. Als Temperaturen sind die aus dem Verdichtungsverhältnis berechneten, noch ohne Korrektur für Abkühlung, eingesetzt; die tatsächlichen Temperaturen dürften um etwa 30° tiefer liegen. Unabhängig von dieser noch anzubringenden Korrektur ist jedenfalls die Reihenfolge in den Selbstzündungstemperaturen von n-Heptan, i-Oktan und Benzol sicher, sowie die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Induktionszeiten, die mit den motorischen Erfahrungen an Aliphaten und Aromaten übereinstimmt. Der Unterschied in den scheinbaren Aktivierungsenergien für den Temperaturverlauf der Induktionszeiten ist ebenfalls sicher, Benzol etwa 60 kcal, Aliphaten etwa 40 kcal. Die wesentlich höheren Selbstzündungstemperaturen von v. WEBER und RASTETTER dürften durch Einfluß der Abkühlung zustande gekommen sein, sowie dadurch, daß der Kolben im tiefsten Punkt nicht festgehalten wurde, wodurch undefinierte Induktionszeiten hereinkommen; ferner wäre denkbar, daß ihr Kolben nicht völlig dicht war.

Die Induktionszeit ist im wesentlichen nur durch die Endtemperatur gegeben, unabhängig von der Ausgangstemperatur, die zwischen 20 und 180° variiert werden

¹ C. HENZE, Klin. Wschr. 1938, 24.

² G. BARKAN, Hoppe-Seylers Z. 254, 241 (1938).

³ U. v. WEBER u. A. RASTETTER, Naturwiss. 27, 164 (1939).