

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Kazimierz SYKUT

**Über die Umkehrbarkeit der Reaktion der Bildung und der Dissoziation
von Kaliumpyrosulfit (Kaliummetabisulfit) ***

**O odwracalności reakcji powstawania i dysocjacji pirosiarczynu
(metadwusiarczynu) potasu**

**O обратимости реакции образования и диссоциации
пиросернистокислого (метабисульфита) калия**

Wird SO_2 in wässrige Lösungen von Karbonaten oder Hydroxyden der Alkalimetalle eingeführt, so erhält man Salze vom Typ $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_3$ und $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_5$. Die Existenz der Verbindungen vom Typ $\text{Me}^{\text{I}}\text{HSO}_3$ in festem Zustande war noch vor einigen Jahren nicht hinreichend geklärt; erst Simon und Schmidt [1] stellten auf Grund des Raman Spektrums und des ultraroten Absorptionsspektrums fest, dass in festem Zustande nur RbHSO_3 und CsHSO_3 existieren, während $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ eine Zwischenstellung einnimmt. [2].

Die zwischen Sulfiten und wasserfreiem flüssigem SO_2 stattfindenden Reaktionen haben Jander und Mitarbeiter untersucht [3].

Die Löslichkeit von Sulfiten der Alkalimetalle bei 0°C beträgt 1—1,5 millimol auf 100 g flüssiges SO_2 . Die gelösten Sulfiten unterliegen der

* Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse von Untersuchungen über die Reaktionen zwischen SO_2 und Sulfiten, sowie über die Eigenschaften von Kaliumpyrosulfit dar, die ich auf Vorschlag von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Erich Thilo während meines wissenschaftlichen Aufenthaltes im Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Angriff genommen habe.

Der erste Teil der Arbeit, der die Präparatik und den thermischen Zerfall betrifft, wurde in diesem Institut im Jahre 1960 ausgeführt. Der zweite Teil wurde im Institut für anorganische Chemie der M. Curie-Skłodowska — Universität in Lublin, in den Jahren 1961—1963 bearbeitet; er behandelt die Bedingungen für die Bildung von Kaliumpyrosulfit aus gasförmigem Schwefeldioxyd und festem Kaliumsulfit.

Eine kurze Mitteilung über die Ergebnisse der Arbeit wurde auf der Tagung der Polnischen Chemischen Gesellschaft im März 1964 bekanntgegeben.

Solvatation und nach Abdampfen des SO_2 erhält man Pyrosulfitkristalle. Die Solvatation der nichtgelösten Sulfite findet nur an der Oberfläche statt. Das Endprodukt der Reaktion zwischen flüssigem SO_2 und Sulfiten sind Sulfate und Schwefel. Die Reaktion verläuft aber sehr langsam und bei Zimmertemperatur bedarf es dazu einiger Jahre.

Den Verlauf der Reaktion zwischen gasförmigem SO_2 und festem K_2SO_3 bei 220 bis 300°C. haben Foerster und Hamprecht [4] untersucht und als Endprodukt der Reaktion Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat festgestellt.

Auch die thermische Dissoziation von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wurde von diesen beiden Forschern als einer der primären Prozesse, die beim thermischen Zerfall von Pyrosulfit stattfinden, untersucht. Infolge der grossen Bildungswärme von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, die 26,8 Cal ausmacht, ist der Druck von SO_2 über dem festen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sehr gering und beträgt bei 220°C ungefähr 10^{-4} Atm. Die Menge des Sulfits in den Zerfallsprodukten wuchs jedoch bedeutend, wenn der Zerfall in einem schnellen Stickstoffstrom durchgeführt wurde; auch die zum vollständigen Zerfall des Salzes erforderliche Zeit war dann geringer.

Stellt man die über Bildung und Dissoziation von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ angeführten Tatsachen zusammen, so kann man daraus gewisse Folgerungen ableiten, welche die Bedingungen der Umkehrbarkeit dieser Reaktion bestimmen.

Dissoziation. Nimmt man an, dass die Dissoziation der grundlegende Prozess im Zerfall der Pyrosulfite ist und dass alle festen Produkte ausser K_2SO_3 durch sekundäre Prozesse entstehen, die unter Teilnahme von SO_2 stattfinden, so ergibt sich, dass als Ergebnis des in hohem Vakuum erfolgenden thermischen Zerfalls Sulfite und Schwefeldioxyd auftreten müssen.

Synthese. Die Möglichkeit Pyrosulfit durch Einwirkung von gasförmigem SO_2 auf kristallines K_2SO_3 zu erhalten folgt aus der Solvatation der Sulfite in flüssigem wasserfreiem SO_2 . Der Prozess muss natürlich bei einem Druck und einer Temperatur durchgeführt werden, die unterhalb der Werte für den Zerfall von Pyrosulfit liegen.

Die Richtigkeit der obigen Annahmen auf experimentellem Wege nachzuprüfen war die Aufgabe, die im weiteren in Angriff genommen wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Präparate

Die zur Durchführung der Untersuchung benutzten Salze K_2SO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Na_2SO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wurden in Anlehnung an die Methode von Foerster und Brosche [5] erhalten, wobei die Apparatur

etwas modifiziert war, so dass alle Operationen in sauerstofffreier Atmosphäre ausgeführt werden konnten und sulfatfreie Präparate (nicht ohne Schwierigkeit) erhalten wurden. Die Zusammensetzung der Präparate wurde nach den üblichen analytischen Methoden ermittelt; es wurden auch Röntgenogramme der Präparate nach der Methode von Debye — Scherrer, und Absorptionsspektren im Ultrarot aufgenommen.

Die Herstellung von $K_2S_2O_5 \cdot 2/3 H_2O$ verlief wie folgt: eine dreissig prozentige wässrige Lösung von KOH wurde mit SO_2 gesättigt bis eine gelbe Färbung der Lösung auftrat und dann energisch in schwachem Stickstoffstrom gekühlt. Bei $14^\circ C$ und starkem Schütteln fallen kleine Kristalle aus, die als Keime für die Kristallisation des ganzen Sulfitgehaltes wirken. Kurz darauf trennt sich die Mutterlauge ab und die Kristalle sammeln sich am Boden des Kolbens. In dieser nichtstabilen kristallinen Phase ist das Verhältnis $K : H_2O$ gleich $1 : 2$. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei $20^\circ C$ getrocknet. Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung entspricht dann der Formel $K_2S_2O_5 \cdot 2/3 H_2O$, und ist identisch mit dem Hydrat, das man durch Kristallisation aus der Lösung bei $0^\circ C$ erhält.

Das Absorptionsspektrum dieses Präparats zeigt bei der Wellenzahl 2500 cm^{-1} eine scharfe Absorptionsbande von ähnlichem Charakter wie die Bande, die Simon und Schmidt [1], der Bindung $S-H$ in sauren Sulfiten zugeordnet haben (für $RbHSO_3$ 2616 cm^{-1} , $CsHSO_3$ 2572 cm^{-1}), und eine zweite, bedeutend schwächere Bande bei der Wellenzahl 2555 cm^{-1} . Es liegt daher Grund vor, diesem Salz die Formel $K_2S_2O_5 \cdot 4KHSO_3$ zuzuschreiben.

$KHSO_3 \cdot (CH_3)_2CO$ wurde durch Zufügen von Aceton im Überschuss in die auf $30^\circ C$ abgekühlte Lösung (Zusammensetzung wie oben) erhalten. Bei weiterem Abkühlen fallen kristalline durchsichtige Plättchen aus, die abgefiltert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 bei $20^\circ C$ getrocknet wurden. Das Verhältnis von SO_2 zu $(CH_3)_2CO$ war in diesem Präparat gleich 1 zu 1,1.

Thermische Dissoziation von Kaliumpyrosulfit

$K_2S_2O_5 \cdot 4KHSO_3$ zerfällt bei 90 bis $100^\circ C$ und geht in kristallines $K_2S_2O_5$ über, das dasselbe Röntgenogramm und Absorptionsspektrum zeigt, wie wasserfreies kristallines $K_2S_2O_5$.

Der thermische Zerfall dieses feinkristallinen Präparats beginnt schon bei $105-110^\circ C$, also nahezu gleichzeitig mit dem Ende der Entwässerung; weiteres Erhitzen führt zu lebhafter Entwicklung von SO_2 , das Präparat wird aber nicht gelb und es wird kein Schwefel

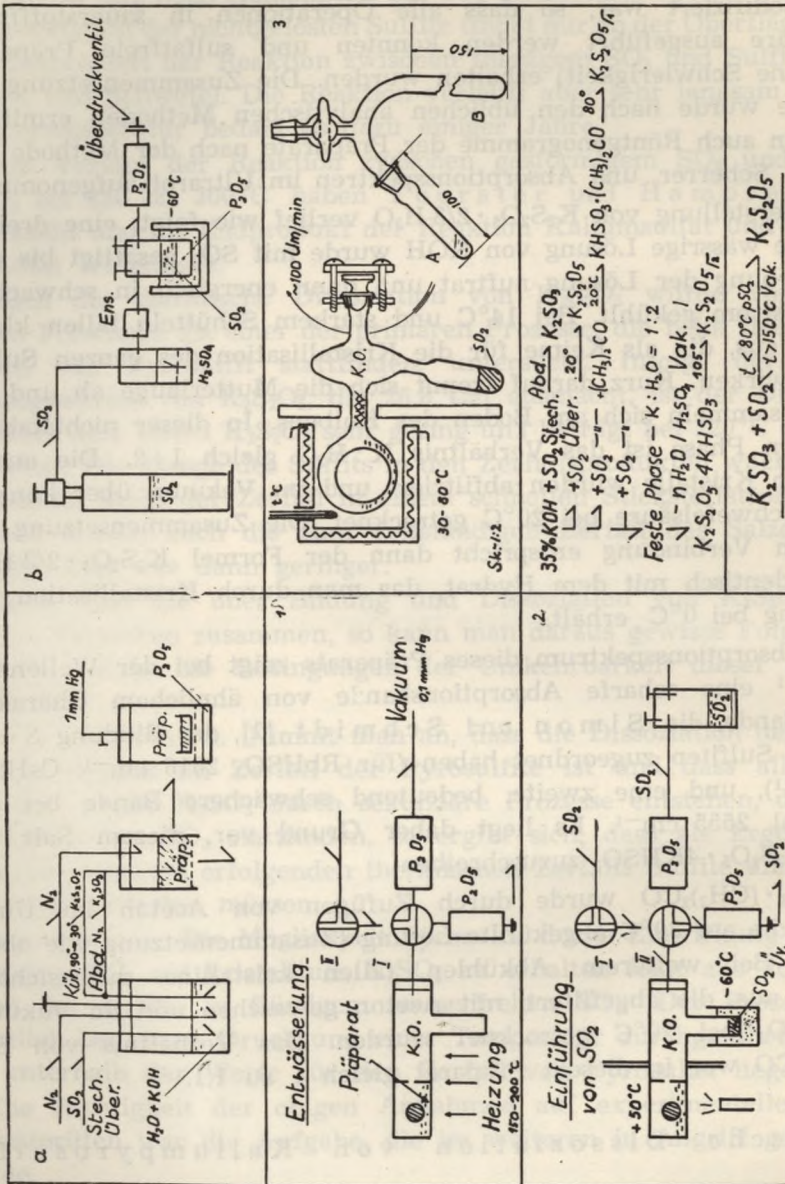
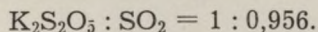


Abb. 1. Schema der Herstellung der Präparate. Apparatur und ihre Vorbereitung

ausgeschieden. Die Hauptprodukte des Zerfalls im Vakuum von 0,1 mm Quecksilberdruck und bei einer Temperatur zwischen 110° und 250°C sind Sulfit und Schwefeldioxyd, der Rest besteht aus $K_2S_2O_3$ und K_2SO_4 . In derselben Weise verläuft der Zerfall von Pyrosulfit, das beim thermischen Zerfall der Aceton-Additionsverbindung erhalten wurde. Bei 0,1 mm Quecksilberdruck und 150—180°C enthielt das Zerfallsprodukt dieses Präparats 90 % K_2SO_3 .

Die thermische Dissoziation von $K_2S_2O_5$ wurde im Hochvakuum auf folgende Weise durchgeführt.

In den Arm A des auf Abbildung 1,3 dargestellten gläsernen Apparats wurde eine genau abgewogene und sorgfältig zerkleinerte Menge Pyrosulfit (aus einem grobkristallinen Präparat) eingeführt. Nach Ansetzen des Schliffs wurde der Apparat mit der Vakuumanlage verbunden. Wenn der Druck auf 0,1 mm Hg gesunken war, wurde das in Spuren vorhandene Wasser durch Erhitzen auf ca. $100^\circ C$ entfernt, und nach Abkühlung des Apparats bis auf 10^{-4} mm Quecksilberdruck weitergepumpt. Darauf wurde der Durchgangshahn geschlossen, der Arm B in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewar—Gefäss getaucht und der Arm A in einem Metallbad erhitzt, wobei die Temperatur so reguliert wurde, dass der Zerfall nicht zu intensiv war. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Temperatur auf 250° gebracht. Das während der Zersetzung abgegebene SO_2 kondensierte sich in dem Arm B. Nach Beendigung des Zerfalls wurde das Bad entfernt, der Apparat langsam bis zum Ausgleich des Druckes mit Stickstoff gefüllt, der Arm A von der Apparatur getrennt und an dessen Stelle ein Kolben mit einer bestimmten Menge titrierter Jodlösung angebracht. Nach einer kleinen Verminderung des Druckes innerhalb des Apparates wurde der Hahn geschlossen, das Dewar-Gefäss entfernt und der Apparat bei Zimmertemperatur bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Dann wurde der Druck durch Stickstoff ausgeglichen, der Kolben abgenommen und die Menge des abgegebenen SO_2 bestimmt. Es ergab sich



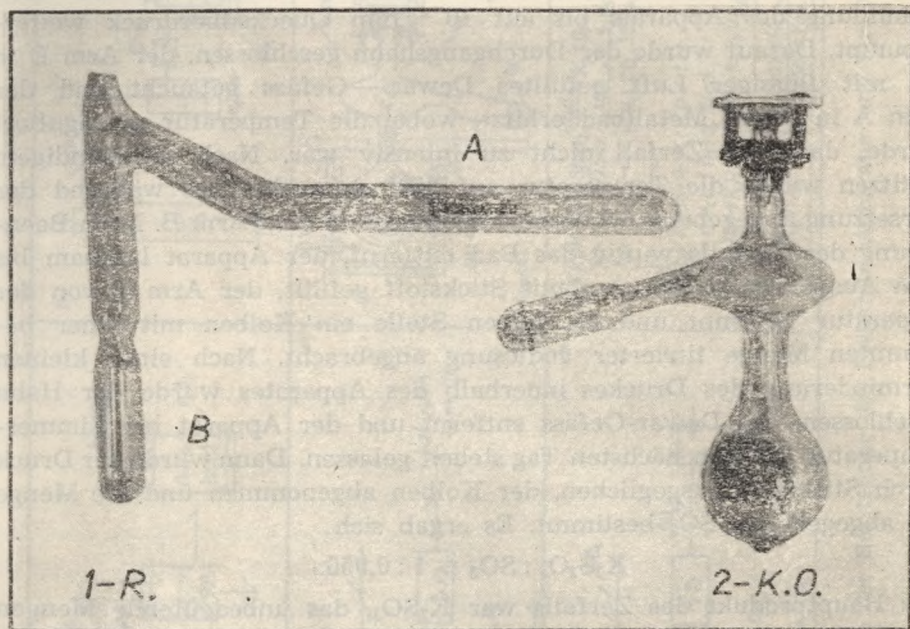
Das Hauptprodukt des Zerfalls war K_2SO_3 , das unbedeutende Mengen von $K_2S_2O_3$ und K_2SO_4 enthielt.

Synthese von Pyrosulfit

Wie vorhin bemerkt, kann die Bildung von Pyrosulfit aus gasförmigem SO_2 und festem K_2SO_3 nur in einem bestimmten Temperaturbereich erfolgen. Die obere Grenze ist natürlich die Temperatur des Pyrosulfitzerfalls, d. h. $105\text{—}110^\circ C$. Gemäss dem Prinzip von Le Chatelier hat man die Reaktion bei einem Druck durchzuführen, dessen Grösse wiederum vom Sättigungsdruck im Phasengleichgewicht SO_2 Gas/Flüssigkeit begrenzt wird. Die Reaktion der Pyrosulfitbildung verläuft an der Oberfläche der festen Phase. Um eine gute Ausbeute des Prozesses zu erhalten, muss man die Oberfläche der festen Phase ständig erneuern.

Zuerst wurde versucht den Prozess in der auf Abbildung 2,1 dargestellten Röhre durchzuführen. In dem mit einem Rührwerk ver-

sehenen horizontalen Arm A war das K_2SO_3 untergebracht. Nach Auspumpen und nach Entfernen der Wasserspuren durch Erhitzen wurde der Behälter B mit festem CO_2 abgekühlt und in ihn wasserfreies SO_2 hineinkondensiert. Das Ende der Röhre wurde dann abgeschmolzen und der Arm A sofort in einen Thermostaten eingeführt, in dem eine Temperatur von $80-90^\circ C$ herrschte. Der Behälter B hatte die Temperatur der Umgebung, d. h. $20-25^\circ C$, der SO_2 — Druck innerhalb der Röhre



Ab. 2. Reaktionsgefäßer

betrug etwa $3,5$ Atm. In bestimmten Zeitintervallen wurde der Arm A in ein mit Wechselstrom gespeistes Solenoid eingeführt und der vibrierende Rührer zerrieb die feste Phase. Mit dieser Methode liessen sich jedoch keine günstigen Ergebnisse erreichen, obwohl die Reaktion ohne Unterbrechung 890 Stunden lang geführt wurde; die Ausbeute war gering, ausser dem Pyrosulfit entstand auch Kaliumsulfat und Thio-sulfat (Abb. 5, P 5).

Darauf wurde die Synthese mit der in Abbildung 1,3 schematisch dargestellten Apparatur versucht. Der wesentlichste Bestandteil ist ein speziell geformter, dickwandiger Kolben (K. O.) aus hartem Glas (Rasotherm). Der Kolben besteht aus einem kugelförmigen Behälter von 40 mm ϕ , der sich verjüngend in einen elliptischen Behälter übergeht und in einem Hals mit Schliff und Glasstopfen endet. In dem kugel-

förmigen Behälter befand sich eine Glaskugel von 20 mm Durchmesser, die mit Bleipulver gefüllt war; an den elliptischen war ein kleiner zylindrischer Behälter angeschmolzen, der Glasstopfen war mit Hilfe einer Schraubenfassung am Hals befestigt (Abb. 2, 2).

Zur Durchführung der Reaktion wurde K_2SO_3 benutzt, das in der oben beschriebenen Weise erhalten und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet

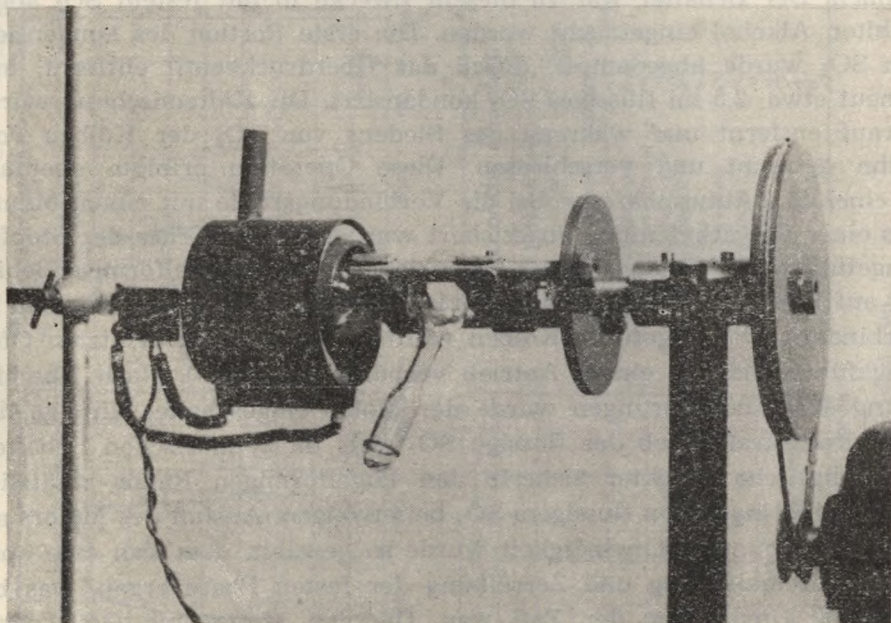


Abb. 3. Apparatur zur Durchführung einer Umsetzung zwischen K_2SO_3 und SO_2

war, und wasserfreies SO_2 , das wie folgt zubereitet wurde. Das einer Stahlflasche entnommene SO_2 wurde durch eine Glasfilterwaschflasche geleitet, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war, kam dann in einen Auffänger und wurde in einem Druckbehälter aus nicht rostendem Stahl kondensiert, der P_2O_5 enthielt. (Abb. 1, b). Nach Schliessen der Ventile wurde das SO_2 zur vollständigen Entwässerung einen Monat lang stehen gelassen. Das bei den im folgenden besprochenen Experimenten benutzte SO_2 wurde 5 Monate nach der Anfüllung entnommen.

Das Einführen von K_2SO_3 und SO_2 in den Kolben K. O. verlief folgendermassen: etwa 3 g K_2SO_3 wurden in den kugelförmigen Behälter des Kolbens geschüttet, der mit einem Dreiwegehahn (an den zwei Trockenflaschen mit P_2O_5 angeschlossen waren) verbunden wurde (Abb. 1, 1). Bei Stellung I des Hahnes wurde nach Anschluss einer

Ölpumpe auf 0,1 mm Hg gepumpt. Das Vakuum wurde 1 Stunde lang aufrecht erhalten und der Kolben dabei auf 150—200°C erhitzt. Der Hahn erhielt darauf die Stellung II, das Vakuum wurde reduziert, die Trockenflasche mit dem SO₂ — Behälter verbunden und die Trockenflaschen mit einem SO₂ — Strom durchspült, um die Luft vollständig zu entfernen (Abb. 1, 2). Bei Stellung II des Hahnes wurde darauf mit der Kondensation von SO₂ in dem zylindrischen Behälter des Kolbens begonnen. Der Behälter war zu diesem Zwecke in mit festem SO₂ abgekühlten Alkohol eingetaucht worden. Die erste Portion des kondensierten SO₂ wurde abgedampft, durch das Überdruckventil entfernt, und erneut etwa 2,5 ml flüssiges SO₂ kondensiert. Die Kältemischung wurde darauf entfernt und während des Siedens von SO₂ der Kolben vom Hahn getrennt und verschlossen. Diese Operation erfolgte ebenfalls in einer SO₂ Atmosphäre, wobei die Verbindungsstelle mit einem Mantel aus einer Polyäthylenfolie abgesichert wurde, in den vorher der Stopfen eingeführt war. Während dieser Operationen war der kugelförmige Behälter auf 50—70°C erhitzt worden, um in ihm eine Kondensation von SO₂ zu verhindern. Der angefüllte Kolben wurde in den vorher erhitzten Ofen eingeführt und mit einem Antrieb verbunden (Abb. 3). Nach Abschirmung der Einschnürungen wurde der Motor eingeschaltet. Infolge der Zentrifugalkraft blieb das flüssige SO₂ stets im zylindrischen Behälter; der elliptische Behälter sicherte den kugelförmigen Raum zusätzlich gegen Eindringen von flüssigem SO₂ bei etwaigem Ausfall des Motors ab. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass sich eine optimale Durchmischung und Zerreibung der festen Phase ergab, was bei 100—150 Umdr./Min. der Fall war. Die den Motor und Ofen regulierenden Autotransformatoren wurden mit einer stabilisierten Spannung gespeist. Die Reaktion wurde ohne Unterbrechung eine bestimmte Zeit lang durchgeführt; die ungefähre Temperatur des Ofens wurde zur Kontrolle zusätzlich mit einem Thermographen registriert. Eine thermostatische Regulierung des Ofens erwies sich als überflüssig, die Temperaturänderung hielt sich in den Grenzen $\pm 3^\circ\text{C}$.

Nach Beendigung des Prozesses wurde der Kolben folgendermassen geöffnet: nach Lösen der auf den Stopfen drückenden Schrauben wurde der Verschluss undicht und das SO₂ entwich langsam aus dem Kolben. Nach Abdampfung des flüssigen SO₂ wurde der Kolben wieder mit dem Dreiwegehahn verbunden und bis auf 0,1 mm Hg ausgepumpt; der kugelförmige Behälter war dabei auf 50°C erwärmt worden, um das adsorbierte SO₂ zu entfernen. Darauf wurde der Kolben mit trockenem Stickstoff gefüllt und sein Inhalt in kleine Phiolen geschüttet. Die auf diese Weise sichergestellten Reaktionsprodukte wurden dann analysiert.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Die Bestimmung von Sulfiten neben Pyrosulfiten ist mit volumetrischen Methoden nur indirekt möglich durch jodometrische Bestimmung des gesamten SO_2 — Gehaltes und Titration der während der Reaktion entstehenden Säure. Für Proben, welche ausschliesslich diese

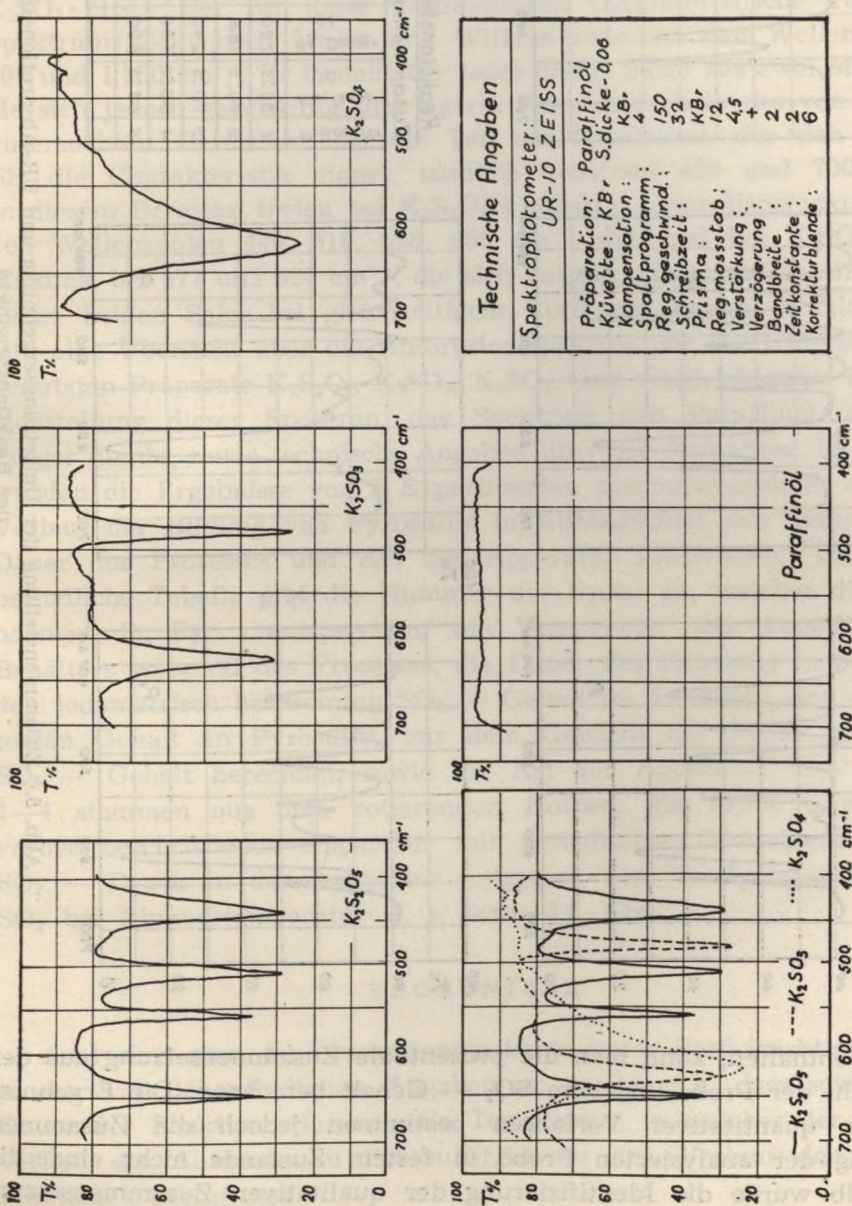


Abb. 4. Übersicht der UR-Absorptionsspektren

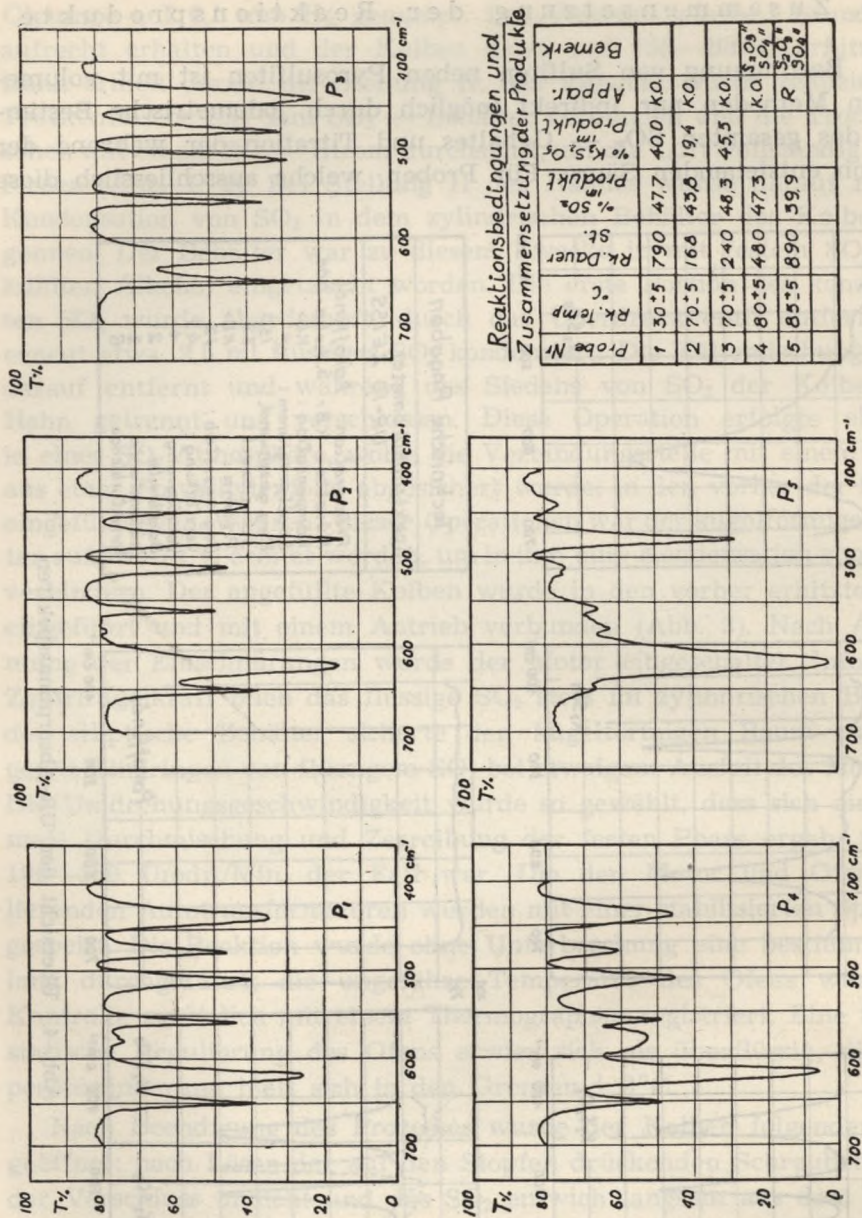


Abb. 5. Zusammenstellung der Umsetzungsergebnisse und UR-Absorptionsspektren der Reaktionsprodukte

Salze enthalten, kann man die prozentuale Zusammensetzung aus dem Gewicht der Probe und dem SO₂ — Gehalt berechnen. Die Ergebnisse solcher quantitativer Verfahren bestimmen jedoch die Zusammensetzung der analysierten Probe in festem Zustande nicht eindeutig. Deshalb wurde die Identifizierung der qualitativen Zusammensetzung

auf spektrophotometrischem Wege mit Hilfe des Absorptionsspektrums im ultraroten Bereich durchgeführt.

Die Literatur über ultrarote Absorptionsspektren anorganischer Verbindungen ist spärlich. Die auf diesem Gebiet umfassendste Arbeit von Miller und Wilkins [6] gibt Absorptionsspektren von 160 anorganischen Verbindungen an, darunter auch von $K_2S_2O_5$ und $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$. Der für diese Verbindungen charakteristische Teil des Spektrums liegt nach Miller und Wilkins zwischen den Wellenzahlen 900 und $1\,250\text{ cm}^{-1}$. Er besteht für jedes dieser Salze aus zwei Maxima, die sich jedoch gegenseitig überlagern. Aber ausserhalb des von Miller untersuchten Bereiches liegt ein Teil des Spektrums, der sich besser für die Charakteristik eignet, nämlich zwischen 400 und 700 cm^{-1} . In diesem Bereiche treten bei $K_2S_2O_5$ 4 scharfe Absorptionsmaxima bei den Wellenzahlen 440, 510, 558, 650 cm^{-1} auf, und bei K_2SO_3 zwei Maxima, bei 477 und 625 cm^{-1} , die sich ausgezeichnet zur Identifikation dieser beiden Salze bei gleichzeitigem Vorliegen eignen. Abbildung 4 gibt eine Übersicht über die Absorptionsspektren der zur Untersuchung benutzten Präparate $K_2S_2O_5$, K_2SO_3 , K_2SO_4 , eine vergleichsweise Zusammenstellung dieser Spektren, das Spektrum von Paraffinöl, das als Träger diente, sowie technische Angaben über die Aufnahme. In Abb. 5 wurden die Ergebnisse von 5 Experimenten zusammengestellt, die den Verlauf der Bildung von Pyrosulfit in Abhängigkeit von Temperatur, Dauer des Prozesses und Art der Apparatur illustrieren. Die dabei befindliche Tabelle gibt die Nummer der Probe an, welcher die Aufnahmen $P_1, P_2 \dots$ entsprechen, die Temperatur des kugelförmigen Behälters während des Prozesses, die Dauer des Prozesses in Stunden, den jodometrisch bestimmten SO_2 — Gehalt im Produkte, den prozentualen Gehalt an Pyrosulfit, aus dem Gewicht der Probe und dem SO_5 — Gehalt berechnet, sowie die Art der Apparatur. Die Proben 1—4 stammen aus dem rotierenden Kolben, die Probe 5 aus der vorher beschriebenen Apparatur mit periodischer Zerkleinerung. Der SO_2 — Druck in der Apparatur entsprach dem Sättigungsdruck von SO_2 bei Zimmertemperatur d. i. etwa 3,5 Atm.

ERGEBNISSE

Analysiert man die Absorptionsspektren unter Berücksichtigung der in der Tabelle enthaltenen Angaben, so ergibt sich, dass sowohl die Dauer der Reaktion wie auch die Temperatur, in welcher der Prozess verlief, die Ausbeute an Pyrosulfit, sowie den Verlauf der Nebenreaktionen beeinflusst.

Die optimalen Bedingungen für die Bildung von $K_2S_2O_5$ lagen bei Führung des Prozesses im Kolben bei $70^\circ C$ vor (Probe P_3). Die Menge des entstehenden $K_2S_2O_5$ wuchs mit der Dauer der Reaktion. Die Disproportionierung von S^{+4} findet unter diesen Bedingungen nur in minimalem Grade statt. Eine Temperaturerhöhung auf $80^\circ C$ und Verdopplung der Reaktionsdauer ergab im Resultat ein Produkt, das neben $K_2S_2O_5$ bedeutende Mengen Kaliumsulfat und Thiosulfat enthielt.

Die Abhängigkeit der Pyrosulfitausbeute von dem Erneuerungsgrad der Oberfläche der festen Phase wird gut durch die Proben P_4 und P_5 illustriert. Bei P_5 ist die Menge des entstandenen Produktes sehr gering, trotz doppelter Reaktionsdauer und höherer Temperatur, weil eine Erneuerung der Oberfläche bei dieser Apparatur kaum stattfand.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass in den Proben P_1, P_3 , bei denen keine Nebenprodukte auftraten, das Äquimolarverhältnis zwischen Pyrosulfit und Sulfit nicht überschritten werden konnte. Dies hat möglicherweise seinen Grund in den Eigenschaften der Apparatur, z. B. darin, dass die Grenze der Zerkleinerungsmöglichkeit erreicht wurde; oder aber es tritt eine lose Bindung des K_2SO_3 Moleküls an das gebildete $K_2S_2O_5$ auf und damit eine Begrenzung der Reaktionsfähigkeit des K_2SO_3 Moleküls in Bezug auf SO_2 . Der Stabilität einer solchen Verbindung können Hindernisse räumlicher Natur entgegenstehen, die durch Struktur des SO_3^{2-} — Ions bedingt sind. Das Streben nach Ausbildung der Tetraeder Struktur, die den grössten Stabilitätsgrad hat, bewirkt bei höheren Temperaturen eine Tendenz zur Disproportionierung des Schwefels im addierten SO_2 zu S^{-2} und gleichzeitiger Bildung stabiler Verbindungen, die S^{+6} enthalten. Das Entstehen dieser neuen Verbindungen in der festen Phase stört die vorher vorhandenen Gleichgewichtsbedingungen und erleichtert den weiteren Verlauf der Reaktion. Als Beispiel kann die Probe P_4 dienen, bei der die Menge des gebildeten $K_2S_2O_5$ äquivalenzmässig grösser ist als die übrig gebliebene Menge des nicht durchreagierten K_2SO_3 .

Aus den oben angeführten experimentellen Ergebnissen über den thermischen Zerfall von Pyrosulfit folgt, dass der grundlegende Prozess des Zerfalls die Dissoziation von $K_2S_2O_5$ in K_2SO_3 und SO_2 ist. Sie erfolgt um so leichter und ergiebiger, je besser für Entfernung von SO_2 gesorgt ist.

Die in der vorliegenden Arbeit angegebene Methode zur Herstellung von $K_2S_2O_5$ in festem Zustande wird, bei Anwendung von Isotopenmethoden, die experimentelle Untersuchung des Mechanismus und Chemismus der komplexen Prozesse ermöglichen, die beim thermischen Zerfall der Pyrosulfite in einer SO_2 — Atmosphäre stattfinden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Erich Thilo meinen besten Dank auszusprechen, dafür, dass er sich meiner während meines Aufenthalts in seinem Institut sehr herzlich annahm, meine Arbeit förderte und deren Korrektur besorgte.

Ich danke auch vielmals Herrn Dr. Wolfgang Wieker für seine Hilfe und Freundlichkeit.

Herrn Prof. Dr. Edward Görlich, dem Leiter des Lehrstuhles für Silikatchemie der Akademie für Bergbau und Hüttenwesen in Kraków, bin ich auch für das Zur-Verfügung-Stelln des Spektrophotometers zum Dank verpflichtet.

Dem Herrn Prof. Dr. Włodzimierz Hubicki, Leiter des Instituts für Anorganische Chemie der M. C. S. Universität möchte ich Dank aussagen für Ermöglichung eines wissenschaftlichen Auslandsaufenthaltes.

LITERATUR

1. Simon A., Schmidt W.: Z. f. Elektroch., 64, 5, 374—41 (1960).
2. Beck G.: Diplomarbeit, Techn. Hochschule, Dresden 1959.
3. Jander G.: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, 1949, s. 209.
4. Foerster F., Hamprecht G.: Z. anorg. u. allg. Chemie, 158, 277 (1926).
5. Foerster F., Brosche A., Norberg-Schulz Chr.: Z. physik Chem., 110, 435 (1924).
6. Miller A., Wilkins C. H.: Anal. Chem., 24, 8, 1253 (1952).

STRESZCZENIE

Rozkład pirosiarczynu potasu wywołany ogrzewaniem tej soli w temp. 150—250°C prowadzi do powstawania mieszaniny związków, której skład jakościowy i ilościowy zależy od warunków prowadzenia reakcji [4].

Prowadząc rozkład pirosiarczynu potasu pod próżnią 10^{-4} mm Hg w zakresie temp. 120—250°C stwierdzono, że 95,5% $K_2S_2O_5$ przechodzi w tych warunkach w K_2SO_3 i SO_2 . Z kolei przebadano warunki syntezy $K_2S_2O_5$ ze stałego K_2SO_3 i gazowego SO_2 używając całkowicie bezwodnych preparatów. Reakcję prowadzono w specjalnie skonstruowanej aparaturze, pozwalającej na ciągłe odnawianie powierzchni fazy stałej.

W pracy podano szczegółowo warunki prowadzenia procesów oraz sposób otrzymywania wyjściowych preparatów. Produkty reakcji zidentyfikowano przy pomocy widma absorpcyjnego w podczerwieni.

Stwierdzono, że optymalną wydajność $K_2S_2O_5$ otrzymuje się przy prowadzeniu procesu przez 240 godz. w temp. 70° przy ciśnieniu SO_2 równym 3,5 atm. Otrzymany w tych warunkach produkt reakcji zawiera 45,5% $K_2S_2O_5$, resztę stanowi K_2SO_3 . Uzyskane wyniki pozwalają

stwierdzić odwracalność procesu powstawania pirosiarczynu, przy czym pierwotnym procesem rozpadu termicznego pirosiarczynu jest dysocjacja na K_2SO_3 i SO_2 .

Pierwsza część pracy, dotycząca termicznego rozpadu $K_2S_2O_5$, wykonana została w Instytucie Chemii Nieorganicznej Niemieckiej Akademii Nauk w Berlin-Adlershof pod kierunkiem Prof. dra h. c. Ericha Thilo, część druga, dotycząca syntezy $K_2S_2O_5$ — wykonana została w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS w Lublinie.

РЕЗЮМЕ

Термическая диссоциация пироксернистокислового калия, вызванная обогриванием при температуре 150—250°C, сопровождается получением смеси продуктов, которой качественный и количественный состав зависит от условий течения реакции [4]. Установлено, что ведение процесса под давлением 10^{-4} мм Hg при температуре 120—250°C вызывает распад $K_2S_2O_5$ в 95,5% на K_2SO_3 и SO_2 . Исследовались тоже условия синтеза $K_2S_2O_5$ из K_2SO_3 в твердом состоянии и газообразного SO_2 . Применялись вполне безводные препараты. Реакции велись в специально построенной аппаратуре разрешающей постоянно обновлять поверхность твердого фаза. В работе сообщаются подробно условия ведения процессов и метод получения исходных препаратов. Продукты идентифицировались исследованием инфракрасного абсорбционного спектра.

Установлено, что оптимальная производительность $K_2S_2O_5$ получается при ведении процесса при температуре 70°C, давлении SO_2 равным 3,5 атмосферы в течение 240 часов. В этих условиях полученный продукт заключает в себе 45,5% $K_2S_2O_5$; остальное составляет K_2SO_3 . Полученные результаты позволяют установить обратимость процесса возникновения пироксернистокислых солей и факт, что первоначальный процесс распада пироксернистокислых солей является их диссоциацией с получением K_2SO_3 и SO_2 .

Первая часть работы, касающаяся исследований распада $K_2S_2O_5$, производилась в Институте Неорганической Химии Германской Академии Наук под руководством профессора Эриха Тилло в Берлин-Адлерсгофф. Вторая часть работы решалась автором в Кафедре Неорганической Химии Университета Марии Кюри-Склодовской в Люблине.