**Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische
und pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule
zu Braunschweig.**

**I. Bildung von Dithionsäure aus primärem
Natriumsulfit mittelst Jod.**

Nach Versuchen von A. Holst.

Von Robert Otto.

(Eingegangen den 20. IV. 1891.)

Bei allmählichem Zusatz einer schwachen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium soll, aufser Schwefelsäure, auch Dithionsäure, gemäß der Gleichung:

entstehen, und zwar sollen, den Angaben von N. Sokolow und P. Malschewski zufolge,¹ bei der Reaktion etwa 20 Proz. der theoretischen Menge jener Säure resultieren, welche sich bekanntlich in Gestalt ihres Manganosumsalzes durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Mangandioxyd leicht bildet.² Diese Behauptung ist von W. Spring und E. Bourgeois³ angezweifelt worden unter Hinweis darauf, daß es ihnen nicht gelungen sei, durch stark verdünnte Jodlösung aus Natriumdisulfit Dithionsäure zu erhalten. Zur Beseitigung der Streitfrage⁴

¹ Über Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natrium. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1881, I, 169. J. A. Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 2058.

² $2\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{Mn}(\text{SO}_3)_2$.

³ Bull. soc. chim. XXXVI, 151. J. A. Ber. d. d. chem. Ges. (3) XIX, 656.

⁴ Diese ist auch in die chemischen Lehrbücher übergegangen. So heisst es z. B. in der 6. Aufl. des Lehrb. d. anorgan. Chem. von v. Richter, das sich bekanntlich einer grossen Verbreitung erfreut, im Kapitel Polythionsäuren u. a.: „Die Bildung von Dithionsäure durch Einwirkung von Jodlösung auf primäres Natriumsulfit (nach Analogie der Bildung der Tetrathionsäure) ist in Frage gestellt worden“.

erschien es angezeigt, die Versuche von unbeteiligter Seite zu wiederholen. Dieser Aufgabe hat sich auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung Herr A. Holst unterzogen. Die Ergebnisse seiner bezüglichen Arbeiten, die den unantastbaren Beweis für die Richtigkeit der Angaben der genannten russischen Chemiker liefern, mögen im Nachstehenden so ausführlich, wie es im vorliegenden Streitfalle geboten erscheint, dargelegt werden.

1. Qualitativer Nachweis der Dithionsäure unter den Produkten der Einwirkung von Jod auf primäres Sulfid.

Zunächst wurden in einer Anzahl von Versuchen verdünnte Lösungen von saurem schwefligsaurem Natrium von verschiedener Konzentration mit verschieden konzentrierten Jodjodnatriumlösungen allmählich bis zum bleibenden Überschufs des Jods in der Kälte versetzt, wie die folgende Zusammenstellung ergibt.

Versuch	Menge des Natrium- sulfits	Gelöst in ccm Wasser	Versetzt mit Jodlösung
	g	ccm	
I.	5	500	2proz.
II.	10	500	2proz.
III.	10	500	5proz.
IV.	50	2000	2proz.
V.	60	2000	2proz.
VI.	60	2000	5proz.
VII.	100	3000	5proz.
VIII.	100	3000	10proz.

Die eine wie die andere Lösung wurde nun mit Natronlauge neutralisiert und dann zur Trockne verdunstet. Der Trockenrückstand — R — zur Entfernung des bekanntlich in Alkohol leicht löslichen Jodnatriums mit Alkohol behandelt, gab in jedem Falle beim Erhitzen auf ungefähr 200° reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Zur weiteren Feststellung der Gegenwart von Dithionsäuresalz in dem mit Alkohol behandelten Trockenrückstande — R — wurde ein anderer Teil desselben in wässriger Lösung zur Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, unter möglichster Vermeidung eines Überschusses, versetzt und die vom Baryumsulfat getrennte Lösung eingedunstet. Das so erhaltene schwefelsäurefreie Salzgemenge entwickelte

in allen Fällen bei etwa 200° Schwefeldioxyd und enthielt nach dem Glühen reichliche Mengen von Sulfat. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzte es sich ebenfalls unter Austritt von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von Sulfat.

Bekanntlich geben Dithionate beim Glühen Schwefeldioxyd und Sulfat, z. B.:

wie die freie Dithionsäure schon beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfällt.

Sehr verdünnte wässrige Lösungen eines letzten Teiles des Salzkückstandes — R — endlich gaben mit Kupferacetatlösung versetzt beim Erwärmen auf etwa 70° einen geringen, bläulich-grünen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser, in wenig Wasser verteilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat von dem Schwefelkupfer, welches kleine Mengen von freier Schwefelsäure¹ enthielt, gab beim Eindunsten außer Schwefeldioxyd eine neue Menge von Schwefelsäure, konnte also bei Lage der Sache nur Dithionsäure enthalten, welche durch das Kupferacetat aus ihrer Salzlösung gefällt war.

K. Klüfs² hat nachgewiesen, daß, wenn man Natriumdithionat und Kupferacetat in stark verdünnter, wässriger Lösung bei 70° zusammenbringt, gemäß der Gleichung:

ein verhältnismäßig geringer Teil der Dithionsäure als „viertelsaures“ Salz gefällt wird. Das Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich vollständig unter Bildung von schwarzem Kupferoxyd. Ebenso verhielt sich das fragliche, aus den Produkten der Einwirkung von Jod auf Natriumsulfit erhaltene Salz.

¹ Es ergab sich bei allen Versuchen, daß der sorgfältig ausgewaschene Kupferniederschlag bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit lieferte, worin von vornherein kleine Mengen von Schwefelsäure enthalten waren, so daß entweder anzunehmen ist, daß der Niederschlag kleine Mengen von basischem Kupfersulfat enthielt, oder daß die frei werdende Dithionsäure zu einem sehr geringen Betrage in Schwefelsäure überging, durch Aufnahme von Sauerstoff.

² Über Dithionsäuresalze. Ann. Chem. CCXLVI, 209.

2. Darstellung und quantitative Analyse des dithionsauren Natriums aus den Produkten der Einwirkung von Jod auf primäres Natriumsulfit.

Nachdem durch die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen die Bildung von Dithionsäure bei der in Rede stehenden Reaktion in hohem Grade wahrscheinlich gemacht war, erübrigte es noch, den wichtigsten Beweis dafür durch die Analyse eines aus den Reaktionsprodukten dargestellten Salzes zu erbringen. Die Methode, welche Herr Holst für den Zweck ausfindig machte, beruhte im wesentlichen darauf, daß er das Sulfat des bei Einwirkung von Jod auf das Natriumsulfit resultierenden Gemisches von Natriumsulfat und Natriumdithionat in Nitrat verwandelte und das Gemisch aus diesem und Dithionat durch fraktionierte Fällung seiner wässerigen Lösung mit Alkohol, wobei zuerst das Dithionat abgeschieden wird, in seine Faktoren zerlegte. Eine verdünnte Lösung von primärem Natriumsulfit wurde mit einer ebensolchen von Jod in Jodnatrium, ganz wie bei den oben beschriebenen Versuchen, versetzt, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft, das in Alkohol Unlösliche des Rückstandes — R — in heißem Wasser aufgenommen und mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Hierauf wurde vorsichtig, in kleinen Anteilen, noch so viel Alkohol zugefügt, daß sich dem anfangs mehr flockigen Niederschlage ein deutlich krystallinischer beizumengen begann. Von dem so erhaltenen Niederschlage aus Natriumdithionat mit einer geringen Beimengung von Natriumnitrat wurden nun Proben bei 100° getrocknet, dann geglüht und in dem Rückstande, nach Bestimmung des Gewichtsverlustes (Schwefeldioxyd), die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Es zeigte sich, daß Schwefeldioxyd und Schwefelsäure genau im molekularen Verhältnisse standen. Nachdem somit der Nachweis für die Gegenwart von dithionsaurem Salz in der Fällung erbracht war, wurde diese zur völligen Beseitigung des Nitrates nochmals in Wasser aufgenommen und wiederholt durch Alkohol fraktioniert gefällt. Der schließlichs zuerst ausgefallene Niederschlag gab, aus Wasser umkrystallisiert, Krystalle, die alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des dithionsauren Natriums zeigten.

Zur Analyse wurde das Salz zunächst bei 100° getrocknet (Krystallwasser), dann geglüht, bis kein Gewichtsverlust (SO_2) mehr eintrat und schließlichs die Lösung des Glührückstandes mit Chlorbaryum gefällt (Schwefelsäure).

Angewandtes Salz 0,3235 g. Trockenverlust 0,047 g = 14,52 Proz. H_2O .
 Nach dem Glühen blieben 0,1905 g. Diese gaben 0,3105 g BaSO_4 =
 32,95 Proz. SO_3 .

Berechnet auf	Gefunden:
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$:	
$2\text{H}_2\text{O} = 36 = 14,87$	14,52 Proz.
$\text{SO}_3 = 64 = 26,44$	26,58 „
$\text{Na}_2\text{O} = 62 = 25,61$	— „
$\text{SO}_3 = 80 = 33,06$	32,95 „

3. Quantitative Ermittlung der bei Einwirkung von Jod auf primäres Natriumsulfit entstehenden Mengen von Dithionsäure und Schwefelsäure.

Nachdem so der unantastbare Beweis für die Entstehung von Dithionsäure bei der Reaktion zwischen Jod und Natriumsulfit erbracht worden war, blieb noch übrig, die Mengen festzustellen, in welchen Dithionsäure und Schwefelsäure dabei sich bilden.

Zu dem Zwecke wurde eine Lösung von 6,698 g NaHSO_3 in einem Liter Wasser in bekannter Weise mit Jodlösung versetzt, mit Natronlauge neutralisiert, eingedampft, mit Alkohol behandelt und die wässrige Lösung des darin Unlöslichen mit Chlorbaryum ausgefällt. Das Filtrat, welches das gesammte Dithionat enthalten mußte, wurde eingedunstet und dann gegläht. Der Glührückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen und, ohne vorher das entstandene Baryumsulfat¹ zu entfernen, vollends mit Baryumchlorid ausgefällt.

Es resultierten 1,585 g BaSO_4 = 0,666 H_2SO_4 = 1,101 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, gemäß der Gleichung:

Nach der Gleichung:

hätten die angewandten 6,698 g des Natriumsulfits 5,216 g Dithionsäure bilden können, es entstanden jedoch nur 1,101 g, d. h. 21,1 Proz. der theoretischen Menge. Ein Kontrollversuch ergab die Menge der entstandenen Dithionsäure zu 20,08 Proz. der theoretischen.

Angewandt 5,178 g NaHSO_3 in 900 ccm Wasser gelöst.

¹ Infolge des Gehaltes der Salzmasse an Chlorbaryum, welches behufs völliger Beseitigung des Sulfats vor dem Glühen in einem kleinen Überschufs zugefügt werden mußte.

Baryumsulfat aus dem Glührückstand 1,165 g, entsprechend 0,81 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.
Theoretische Menge von Dithionsäure aus 5,178 $\text{NaHSO}_3 = 4,032$ g.

Endlich schien es auch noch angezeigt, die Menge der bei der Reaktion neben der Dithionsäure entstehenden Schwefelsäure zu bestimmen, um die Frage entscheiden zu können, ob der Anteil von schwefliger Säure, welche durch das Agens nicht in Dithionsäure verwandelt wird, in Schwefelsäure übergeht.

Angewandt 1,481 g NaHSO_3 in 500 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde zunächst durch Zusatz von Chlorbaryum in geringem Überschuss von Schwefelsäure befreit und nachdem dieser durch reines Natriumkarbonat entfernt war, in bekannter Weise mit Jodlösung behandelt, mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Das in Alkohol Unlösliche des Rückstandes wurde zu 100 ccm in Wasser aufgenommen.

10 ccm dieser Lösung wurden nun mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag gesammelt, anfangs mit Wasser, dann zur Entfernung des beigemengten Baryumkarbonats mit verdünnter Salzsäure, schließlich wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es resultierten so 0,262 g Baryumsulfat, welche die in 10 ccm der Lösung enthaltene, bei der Einwirkung des Jods auf das Natriumsulfit entstandene Menge der Schwefelsäure darstellten. Andererseits wurden 10 ccm obiger Lösung zur Trockne gedunstet, geglüht, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. So resultierten 0,298 g Baryumsulfat, also 0,036 g mehr als vor dem Glühen. Diese entstammen dem Dithionat, und zwar nach folgendem Verhältnis:

$$\begin{array}{rcccl} \text{BaSO}_4 & & \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 & & \text{NaHSO}_3 \\ 0,036 & = & 0,025 & = & 0,032. \end{array}$$

Es wurden also 0,032 g NaHSO_3 durch die Behandlung mit Jod in Dithionsäure übergeführt, von der ganzen angewandten Menge des Salzes $10 \times 0,032 = 0,32$ NaHSO_3 .

Die in der Flüssigkeit von vornherein enthaltene Menge Schwefelsäure (entsprechend 0,262 g BaSO_4) betrug 0,11 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,117$ NaHSO_3 . Es waren demnach von der ganzen angewandten Menge des Sulfits $0,117 \times 10 = 1,17$ g zu Schwefelsäure oxydiert.

$$\begin{array}{rcl} \text{Zu Schwefelsäure oxydiert} & 1,17 \text{ g } \text{NaHSO}_3 & \\ \text{Zu Dithionsäure verwandelt} & 0,32 \text{ g} & - \\ \hline \text{Zusammen} & 1,49 \text{ g } \text{NaHSO}_3 & \\ \text{Angewandt waren} & 1,481 \text{ g} & - . \end{array}$$

Man darf also annehmen, daß derjenige Teil des primären Sulfits, welcher nicht in Dithionsäure übergeht, bei der Behandlung mit Jod in Schwefelsäure übergeführt wird. Bei dem letzten Versuche waren 20,4 Proz. der theoretischen Menge an Dithionsäure gebildet, nahezu übereinstimmend mit den Ergebnissen der oben besprochenen Versuche.

4. Zur quantitativen Bestimmung der Dithionsäure.

Die Leichtigkeit, womit sich die Dithionsäuresalze beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure quantitativ in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zersetzen, ermöglicht in einfacher Weise die quantitative Bestimmung derselben. Man braucht nur das Salz eine Zeit lang, bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd, in wässriger Lösung unter Zusatz von Salzsäure im offenen Kölbchen zu erhitzen und in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum zu bestimmen.

Um die Methode zu prüfen, hat Herr Holst nach derselben das so wohl charakterisierte und danach leicht im Zustande völliger Reinheit zu erhaltende Baryumdithionat analysiert.

3,7555 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,3999 g
= 10,62 Proz. H₂O und verloren beim Glühen 0,72 g
= 19,17 Proz. SO₂.

2,16 g des Salzes gaben beim Füllen mit verdünnter Schwefelsäure 1,509 BaSO₄ = 69,86 Proz.

Berechnet für	Gefunden:
BaS ₂ O ₆ + 2 H ₂ O:	
BaSO ₄ = 233 = 69,97 Proz.	69,86 Proz.
SO ₂ = 64 = 19,21 „	19,17 „
2 H ₂ O = 36 = 10,81 „	10,62 „
333	

3,271 g des lufttrockenen, als rein erkannten Dithionates wurden nun in 25 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salzsäure ungefähr 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten der Flüssigkeit wurde das entstandene Baryumsulfat gesammelt, gewaschen, getrocknet etc. und nach den Regeln der Analyse gewogen. Die Menge desselben betrug 2,281 = 69,73 Proz. gegenüber 69,97 Proz., d. i. die theoretische Menge (siehe oben). Weder Baryt noch Schwefelsäure konnten in dem Filtrate von diesem Baryumsulfat nachgewiesen werden. Dieses Resultat berechtigt zu der Annahme, daß die Methode die quantitative Bestimmung der Dithionsäure in ihren Salzen ermöglicht.