

Ueber das
TRITHIONIT ($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Neuchâtel

vorgelegt von

OTTO PISTORIUS

NEUCHÂTEL
BUCHDRUCKEREI ATTINGER FRÈRES
1918

Ueber das Trithionit

*Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit und Verehrung
zugeeignet.*

*La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur
le rapport de MM. les Professeurs O. BILLETER et H. RIVIER,
autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.*

*Le Doyen,
H. SPINNER.*

NEUCHÂTEL. août 1918.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1910 bis April 1912 im chemischen Laboratorium der Universität Neuchâtel ausgeführt.

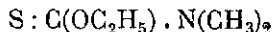
Es sei mir an dieser Stelle auch gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr Otto BILLETTER für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie auch für die fördernde Hilfe, die mir jederzeit in so reichem Masse zu Teil wurde, meinen alleraufrichtigsten Dank auszusprechen.

NEUCHÂTEL, im April 1912.

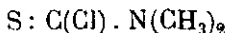
Einleitung

Gelegentlich einer Untersuchung über persubstituierte Dithiobiurete war von Billeter und seinen Schülern eine Substanz isoliert worden, die selbst in kleinsten Mengen an der Luft lebhaft raucht unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs, ähnlich dem, der bei der Autoxydation des Phosphors auftritt.

Dieser Körper : **Dimethyl-Xanthogenamid**



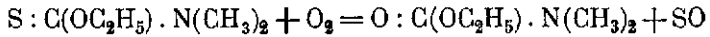
entstand aus Dimethylthiocarbamiuchlorid



auf im Chloroform des Handels enthaltenem Alkohol. In der weiteren Verfolgung dieser Erscheinung gelang es BILLETER u. BERTHOUD¹ auch an den nächsten Homologen dieses Körpers eine Sauerstoffabsorption zu konstatieren. Der höchste Grad der Absorption wurde erreicht, wenn in reinem Sauerstoff in Gegenwart von Hydroxylionen (Kalk, Magnesia, Soda, etc.) in wässriger Lösung operiert wurde. Die Untersuchung der Endprodukte der Autoxydation ergab nun die überraschende Tatsache, dass der gesamte Schwefel der organischen Substanz in der wässrigen Lösung zu finden war.

¹ *Thèse*, Neuchâtel, 1905.

Das Schema der Autoxydation gibt BILLETTER¹ durch die Gleichung wieder :



Das dabei auftretende Schwefelmonoxyd wird zum Teil zu Sulfit und zu Sulfat oxydiert, daneben entsteht Thiosulfat und Trithionat, sowie das Salz einer bis dahin unbekanntes Säure der Formel $H_2S_3O_3$, trithionige Säure genannt.

Die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Salze nebeneinander auftreten, sind sehr verschieden und ändern sich mit den Versuchsbedingungen wesentlich.

Die vorliegende Arbeit dient dem Zwecke der Erforschung der günstigsten Versuchsbedingungen für die Bildung des neuen Salzes, und im Anschluss hieran soll versucht werden, dieses äusserst leicht zersetzliche Salz zu isolieren.

¹ *Berichte* 10, 289, 1910.

Theoretischer Teil

Die Entdeckung des Ozons durch SCHÖNBEIN (1840) gab den ersten Anstoss für ein tieferes Eindringen in das Wesen der Autoxydation und Verbrennung. Schon er beobachtete, dass häufig durch die Oxydation eines Körpers (A) ein anderer mitanwesender Körper (B), der für sich nicht oxydabel ist, mit oxydiert wird. Diesen ganzen von selbst verlaufenden Vorgang hat man Autoxydation genannt, wobei aber schon von vornherein zwischen der eigentlichen primären Autoxydation des ersten Körpers (A) und der nur als Folge dieses ersten Prozesses vor sich gehenden sekundären Oxydation des zweiten Körpers (B) unterschieden wurde. SCHÖNBEIN erklärte diese sekundäre Wirkung, in welcher freier Sauerstoff in aktiverem Zustande aufzutreten schien, durch die Bildung von Ozon.

In der Folge sind verschiedene Theorien von namhaften Forschern über den Chemismus der Autoxydation aufgestellt worden, auf die ich hier nicht näher eingehen kann.

Wörtlich sagen ENGLER u. WEISSBERG darüber¹:

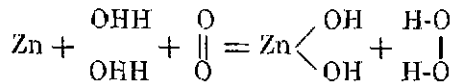
« So nahm z. B. Schönbein als wirksamen Stoff zuerst das Ozon an, und erst später, als er die Unzulänglichkeit erkannte, mittels dieser einen Wirkungsweise die Verschie-

¹ *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.*

denheiten in der Art derselben zu deuten, kam er zur Aufstellung einer zweiten aktiven Sauerstoffmodifikation, des Antozons. Desgleichen reichten die Erklärungen von CLAUSIUS, welcher gegensätzlich polarisierte Sauerstoffatome annahm, sowie die damit in Beziehung stehenden Ansichten von BRODIE, ebenso die Annahme von Sauerstoffatomen in statu nascendi durch HOPPE-SEYLER, von Wasserstoffsperoxyd nach TRAUBE und die der Sauerstoffionen von VAN'T HOFF u. a. nicht aus, jene Vielartigkeit in der Wirkung des aktivierten Sauerstoffs bei der Autoxydation zu klären. »

In einer Reihe von wichtigen Arbeiten haben ENGLER und seine Mitarbeiter eine neue Vorstellung über die Vorgänge bei der Autoxydation aufgestellt, die den Vorzug für sich in Anspruch nehmen darf, dass sie eine natürliche und zutreffende Erklärung gibt über den so überaus mannigfaltigen Reaktionsverlauf bei Einwirkung des aktiven Sauerstoffs. Bevor ich auf diese näher eingehe, möchte ich das Wesentlichste der TRAUBE'schen Autoxydationstheorie vorausschicken, die einiges mit der ENGLER'schen gemein hat.

TRAUBE verfocht im Gegensatz zu VAN'T HOFF und andern die Ansicht, dass bei jeder Autoxydation der Sauerstoff sich nur in ganzen Molekülen anlagere¹. Weiter stellte er aber den Satz auf und betrachtete ihn als wesentlichen Teil seiner Autoxydationstheorie, dass kein Körper sich ohne Wasser autoxydieren könne²; er rubriziert sonach sämtliche Autoxydationserscheinungen auf das gleiche Schema :



und führt somit alle aktiven Wirkungen des Sauerstoffs bei der Autoxydation auf Wasserstoffsperoxyd zurück³.

¹ *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 26, 1474-1475.

² » » » » » 18, 1881-1894.

³ » » » » » 15, 667.

In seinen letzten Arbeiten hält er weiter an der Unspaltbarkeit des Sauerstoffmoleküls fest, gibt jedoch die Unzulässigkeit in der Verallgemeinerung seines Reaktionsschemas zu und macht auf einige Autoxydationsprozesse aufmerksam, bei denen der Sauerstoff auch ohne Mitwirkung von Wasser reagieren kann¹, ohne jedoch eine für alle Autoxydationsvorgänge anwendbare Erklärung zu geben.

Die später über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten von ENGLER u. WILD² beziehen sich gegenüber VAN'T HOFF auf den Nachweis, dass der Sauerstoff sich bei der Autoxydation nicht in Atome spaltet, sondern in Form ganzer Moleküle anlagert, gegenüber TRAUBE darauf, dass der molekulare Sauerstoff sich an die den Autoxydationsprozess veranlassenden Körper anlagert.

Das primäre Produkt ist also nach ENGLER u. WILD nicht Wasserstoffsuperoxyd, sondern je nach der Natur des Autoxydatoren ein verschiedenes. Das dabei auftretende Wasserstoffsuperoxyd ist sekundären Ursprungs.

In den weiteren Arbeiten von ENGLER u. WEISSBERG³ gehen diese von der Annahme, wonach Wasserstoffsuperoxyd nur als sekundäres Produkt der Autoxydation auftreten könne, ab, teilen aber die Autoxydationserscheinungen mit Bezug auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in zwei Gruppen und nehmen (im Gegensatz zu TRAUBE) die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur an, entweder als direktes Oxydationsprodukt vorher im Autoxydator gebunden gewesener Wasserstoffatome, oder aber als Folge der Einwirkung des aus dem Autoxydator durch Einwirkung des Sauerstoffs primär gebildeten Superoxyds auf Wasser.

Mit andern Worten: Bei jeder Autoxydation entsteht durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff an den autoxydablen Körper primär ein Peroxyd. Der autoxydable Körper

¹ *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 16, 1471.

² " " " " " " 30, 1669.

³ " " " " " " 33, 1097.

ist aber nicht immer der die Autoxydation verursachende Körper. Sie unterscheiden demnach :

a) diejenigen Fälle, bei welchen der autoxydable Körper Wasserstoff irgend welcher Herkunft (freier Wasserstoff, Kathoden-Wasserstoff, Wasserstoff aus Zink und Wasser u. s. w., labiler Wasserstoff organischer Verbindungen) ist und für welche sie somit Wasserstoffsuperoxyd als primäres Produkt annehmen, und

b) diejenigen Fälle, bei denen irgend ein anderer autoxydabler Körper (Terpentinöl, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, trockene Metalle u. s. w.) zur Wirkung kommt und bei denen das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd nur die Folge eines sekundären Vorgangs (Umlagerung eines Peroxyds mit Wasser) ist.

Diese beiden Fälle bilden auch die Grundlage der Einteilung der Autoxydationserscheinungen in zwei Gruppen :

der *direkten* und der *indirekten* Autoxydation.

Als Beispiel direkter Autoxydation zählen die unter (b) angeführten Fälle, bei welchen der die Autoxydation veranlassende Körper selbst das Peroxyd bildet.

Im Gegensatz hierzu führen die unter (a) angeführten Fälle zur indirekten Autoxydation, wobei ein durch den ersten Körper erst ausgelöstes Produkt das Peroxyd bildet.

Der ENGLER'schen Autoxydationstheorie liegt also die Annahme zu Grunde, dass der Sauerstoff als ungesättigtes Molekül auftritt und als solches sich an die zu oxydierenden, additionsfähigen Körper anlagert. Es sind somit nur solche Stoffe autoxydabel, die additionsfähig sind oder doch unter bestimmten Bedingungen die Bildung additionsfähiger Systeme herbeiführen.

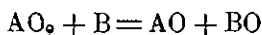
Der eigentliche Autoxydationsprozess ist also ein solcher, bei welchem sich molekularer Sauerstoff an einen andern Körper anlagert. Dabei bilden sich superoxydartige Verbindungen, die den Sauerstoff noch als Atompaar, also molekular gebunden haben. Für diese Körper hat ENGLER den Namen *Moloxyle* vorgeschlagen.

Bei einer Reihe von autoxydablen Körpern konnten ihre Moloxyde isoliert werden. In den meisten Fällen jedoch sind die Moloxyde sehr unbeständige Verbindungen und bedingen dadurch das Auftreten der verschiedenartigsten sekundären Reaktionen.

Folgende Fälle kommen dabei hauptsächlich in Betracht.¹

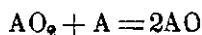
I

Die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs kann an einen andern mitanwesenden Körper (B), den Acceptor, übertragen werden :



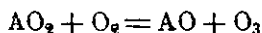
z. B. Autoxydation von Natriumsulfit in Gegenwart von arseniger Säure.

Als Acceptor kann auch der Körper (A) selbst wirken :



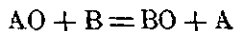
z. B. Autoxydation des Terpentins in der Hitze.

In einem besonderen Falle ist der molekulare Sauerstoff selbst der Acceptor :



z. B. Autoxydation des Phosphors und Bildung von Ozon.

Hat der Körper AO noch weiter oxydierende Eigenschaften, so kann er seinen Sauerstoff an einen andern Körper (B) abgeben wobei sich (A) regeneriert.

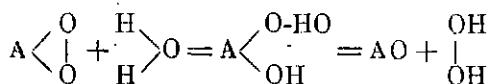


z. B. Autoxydation von Ceroverbindungen in Gegenwart von Glukose.

Anwesende Substanzen können mit den Moloxyden sekundäre Superoxyde bilden.

¹ ENGLER u. WEISSBERG : *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.*

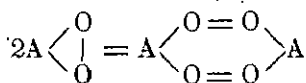
II



z. B. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Autoxydation von Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser.

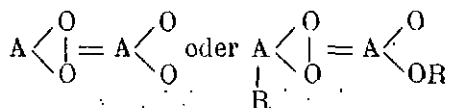
III

Molekulare Umlagerungen primär gebildeter Moloxyde zu andern Oxyden oder Peroxyden :

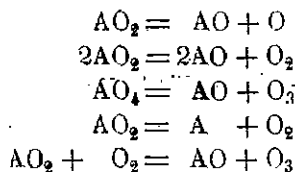


Polymerisation des Acetonperoxydes¹.

Bei der Autoxydation des Triäthylphosphins entstehen folgende Umlagerungen :



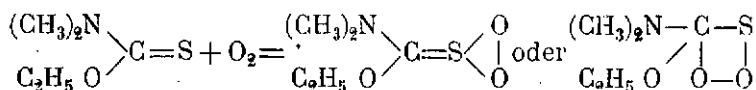
Das Moloxyd kann zerfallen unter Abgabe von gewöhnlichem Sauerstoff, von Ozon oder einem Gemische beider :



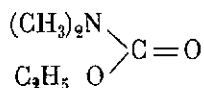
Bei der Autoxydation des **Dimethyl-Xanthogenamids** ist die Art des Moloxydzerfalls neu. Es bildet sich auch hier durch

¹ *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 28, 2264.

Anlagerung molekularen Sauerstoffs an den autoxydablen Körper primär ein Peroxyd, bzw. Moloxyd:

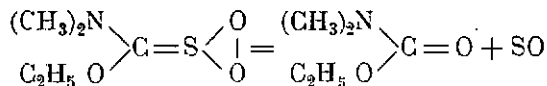


Dieses Moloxyd ist äusserst unbeständig und zerfällt sofort nach seiner Bildung. Die Art des Zerfalls ergibt sich aus den Endprodukten der Autoxydation. Zunächst ist es frappant dass der gesamte Schwefel des organischen Körpers nicht mehr in demselben zu finden ist. An seine Stelle ist Sauerstoff getreten, das gebildete Produkt ist also:



ein Urethanderivat; dasselbe wurde quantitativ nachgewiesen¹.

Der Zerfall des Moloxydes lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

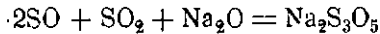


Es wird aber stets mehr als ein Molekül Sauerstoff pro Mol autoxydabler Substanz aufgenommen, und der Mehrverbrauch dient nur zur weiteren Oxydation des hypothetisch auftretenden Schwefelmonoxydes. Andere Nebenreaktionen wie Wasserstoffsperoxyd- oder Ozonbildung konnten nie konstatiert werden. Von ganz besonderem Interesse ist hier das Auftreten von Schwefelmonoxyd, und dies dürfte die Ursache der Bildung der schon eingangs erwähnten Säure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_5$ sein.

Durch ganz spezielle Untersuchungsmethoden, auf die ich im experimentellen Teil näher eingehe, wurde diese als

¹ H. BERTHOUD, *Thèse*, Neuchâtel, 1905.

solche erkannt und identifiziert. Man kann diese Säure bez. Salz als ein gemischtes Anhydrid von Sulfit und Thiosulfat auffassen und demnach ihre Bildung aus SO leicht wie folgt schematisch darstellen :



Da neben dieser Säure auch Sulfit und Thiosulfat, in mit den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen auftreten, so ist auch die Zuhilfenahme von SO_2 in obiger Gleichung wohl gestattet.

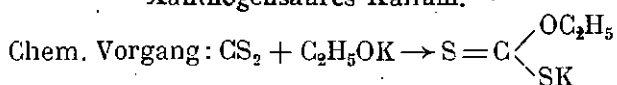
In Abwesenheit von Hydroxylionen hört übrigens im geschlossenen Raum, d. h. wenn die Produkte der Autoxydation nicht fortwährend entfernt werden, die Autoxydation auf, bevor eine messbare Sauerstoffmenge absorbiert ist. Diese Thatsache lässt sich erklären durch die Annahme, dass die Autoxydation eine reversible Reaktion darstellt, deren zweite Phase mit sehr grosser Geschwindigkeit verläuft. In Gegenwart von Basen aber zerfällt das Moloxyd mit noch grösserer Geschwindigkeit wie oben angegeben und scheidet somit aus dem Gleichgewichtssystem aus. Die Folge davon ist Neubildung in dem Masse wie die Zersetzung fortschreitet.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien.

Das zu den Autoxydationsversuchen erforderliche Dimethylxanthogenamid wurde durch Umsetzung von Xanthogensäureester mit Dimethylamin erhalten. Die erforderlichen Substanzen hierzu wurden wie folgt dargestellt:

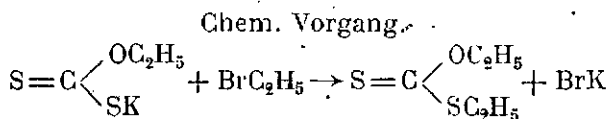
Xanthogensaures Kalium.



Kaliumalkoholat wurde durch Auflösen von 225 gr = 4 gr. mol. KOH in 250 ccm Alkohol erhalten. Etwas ungelöst bleibendes K_2CO_3 wird abfiltriert. Hierzu giesst man unter Umschütteln 350 gr (= 4 gr. mol. + 5 %) CS_2 des Handels. Die Masse wird fest, das ausgechiedene $\text{S}=\text{C}(\text{SK}) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ von dem noch flüssigen Teil abgesaugt, letzterer durch Destillation von Wasser u. Alkohol befreit nochmals abgesaugt. Die Ausbeute an Xanthogensaurem Kalium ist über 90 %.

Durch Umsetzung desselben mit Bromäthyl erhält man

Xanthogensäureester.



264 gr Xanthogensaures Kalium (= 1,5 gr.mol. — 10%) werden mit 164 gr Bromäthyl (1,5 gr.mol.) in einem Rundkolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad langsam zum Sieden erhitzt.

Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet, worauf das Sieden nachlässt (Verschwinden des Bromäthyls). Man dekantiert den Ester vom ausgeschiedenen KBr ab, zieht letzteres mehrere Male mit Äther aus und dampft diesen wieder ab. Die vereinigten Fraktionen des Esters werden hierauf einer Destillation im Vakuum unterworfen.

Ausbeute: 250 gr = 90% der theoretischen.

Eigenschaften: Schwach rauchende gelbe Flüssigkeit.

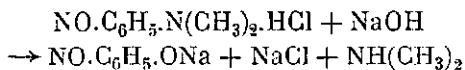
Siedep. bei 10 mm Druck 79° C.

Gefrierp. unter — 18° C.

Dimethylamin.

Wurde dargestellt nach BAEYER u. CARO aus salzsaurem Paranitrosodimethylanilin durch Umsetzung mit Natriumhydrat.

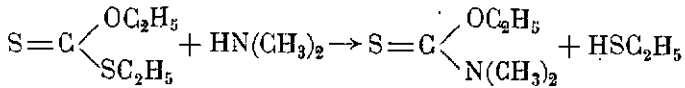
Chem. Vorgang:



Die Darstellungsvorschriften von BAEYER u. CARO (*Berichte d. d. chem. Ges.* 5. 964, 7. 616) wurden von BILLETTER in der Weise modifiziert, dass man nicht wie die Obigen das p. Nitrosodimethylanilin in kleinen Mengen allmählig in die kochende Natronlauge gibt, sondern die ganze anzuwendende Menge in die kalte Natronlauge schüttet, mit einem Glasstab gut umrührt, die Kupferretorte schliesst und zu heizen beginnt. Durch diese kleine Abänderung erhält man eine bessere Ausbeute u. vereinfacht auch die Darstellung des Dimethylamins.

Dimethyl-Xanthogenamid.

Chem. Vorgang:



Angewandt: 150 gr (= 1 gr.mol.) Xanthogensäureester.

90 gr (= 1 gr.mol. + 10%) Dimethylaminchlorhydrat.

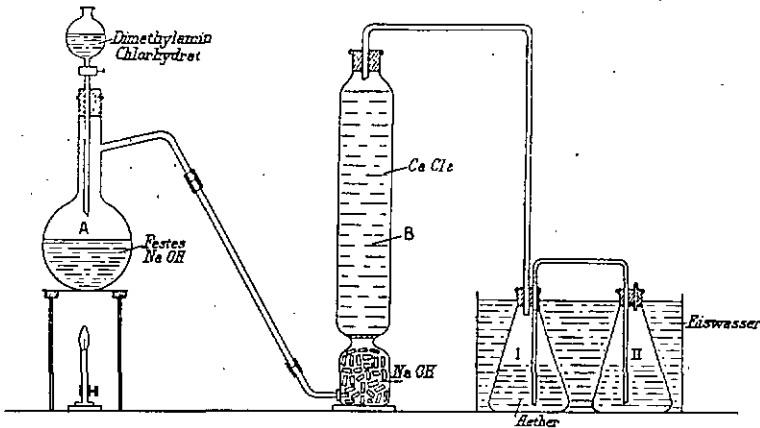


FIG. 1

Der in etwa der dreifachen Menge absolutem Aether gelöste Ester wird in den Erlenmeyer I gefüllt. Das in wenig Wasser gelöste Dimethylaminchlorhydrat wird mittels eines Scheidetrichters tropfenweise in den Kolben (A) gegeben. Dieser Kolben ist mit festem NaOH beschickt, welches die Base in Freiheit setzt. Das Dimethylamin durchströmt dann den Trockenturm (B) und gelangt dann so gereinigt und trocken in die beiden Erlenmeyer 1 u. 2, woselbst es von dem Ester absorbiert wird. Letztere sind, um Verluste zu vermeiden, mit Eis gekühlt. Ist alles Dimethylaminchlorhydrat in dem Kolben (A), so erwärmt man diesen längere Zeit schwach,

unter öfterem Umschütteln. Der Ester in den beiden Erlenmeyern wird farblos, wenn alles Amin ohne Verlust ausgetrieben und absorbiert worden ist. Das Dimethylxanthogenamid, das jetzt von dem Aether und Merkaptan durch Destillation getrennt wird, muss farblos sein. Enthält es aber noch geringe Mengen nicht umgesetzten Ester, so ist es gelb gefärbt und kann dann durch Ausfrieren und rasches Absaugen davon befreit werden. Die durch mehrmaliges Ausfrieren gereinigte Substanz ist rein weiss und wird nun einer Destillation im Vakuum unterworfen. Das Dimethylxanthogenamid destilliert fast restlos über bei 79°C und 10 mm Quecksilbersäule, raucht stark an der Luft unter Phosphoreszenzerscheinungen.

Erstarrungspunkt + 15,1°C.

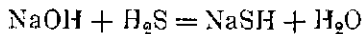
Normallösungen.

Erforderlich sind: Jodlösung n/10

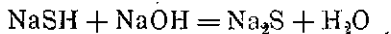
Natriumbisulfidlösung n.

Letztere wird wie folgt dargestellt:

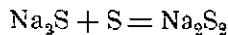
Man löst 80 gr (2 gr.mol.) NaOH in ca. 500 ccm Wasser und sättigt die Hälfte dieser Lösung mit H₂S. Es bildet sich Natriumsulfhydrat:



Zu dieser Lösung gibt man jetzt die andere Hälfte der NaOH Lösung und erhält so eine Natriumbisulfidlösung:



Durch Auflösen von 32 gr (1 gr.at.) Schwefel in dieser Lösung bildet sich Natriumbisulfid:



Man verdünnt auf 2 Liter und bewahrt die Lösung in einer Vorratsbürette über Stickstoff auf.

Lösung durch eine Jodtitration zu bestimmen, hiervon das theoretisch mögliche (y) aus dem Sulfit herstammende abzuziehen, und erhält in dem (x-y) das durch die Zugabe von Na_2S_2 hineingebrachte, also das bereits in der Bisulfidlösung vorhandene Thiosulfat.

Das noch in der Lösung sich befindende Na_2S wird zuvor in geeigneter Weise durch Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von Natriumacetat als H_2S im Vakuum abgesaugt.

Beispiel:

50 ccm Natriumsulfitlösung n/10 werden wie bei der Titerstellung angegeben mit Na_2S_2 titriert.

Verbraucht Na_2S_2 n = 5,50 ccm.

Hieraus berechnet sich der Faktor der Na_2S_2 Lösung zu $50/55 = 0,9091$. Die Lösung wird jetzt mit 20 ccm Natriumacetat 2n versetzt und mit Essigsäure (ca. 5,5 ccm n/1) angesäuert, in einen dickwandigen Erlenmeyer geschüttet und unter tüchtigem Umschütteln evakuiert. Hat die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört, so prüft man ob die Lösung noch weiter sauer reagiert. Ist dies nicht mehr der Fall, so muss von neuem mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und das Gas wiederum im Vakuum abgesaugt werden. Auf alle Fälle muss die Lösung frei sein von Schwefelwasserstoff und schwach sauer reagieren. Eine Zerstörung des Thiosulfas ist, wie Versuche zeigten, in dieser Verdünnung, minimalen H-Konzentration und in der kurzen Zeit nicht zu befürchten. Jetzt wurde die Lösung mit einer n/10 Jodlösung titriert und verbrauchte diese 26,6 ccm. 50 ccm der angewandten n/10 Sulfitlösung brauchen aber nach der Titration mit Bisulfid (also Aufnahme von 1 Atom S pro 1 Molekül Sulfit unter Bildung von einem Molekül Thiosulfat) nur mehr die Hälfte = 25,0 ccm J n/10.

Der Mehrverbrauch von 1,6 ccm Jod zeigt somit den Gehalt der zugegebenen 5,5 ccm Bisulfidlösung an Thiosulfat an.

1 ccm n/1 Na_2S_2 Lösung enthält sonach eine 0,29 ccm n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ äquivalente Menge Thiosulfat. Bei einem zweiten Versuch verbrauchten:

50 ccm n/10 Sulfit 5,5 ccm n/1 Na_2S_2 ,
hierauf Jod n/10 = 26,7 ccm.

Der Mehrverbrauch ist 1,7 ccm J n/10 für 5,5 ccm Na_2S_2
und für 1 ccm Na_2S_2 0,31 ccm n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Im Mittel aus beiden Versuchen also 0,30 ccm.

b) *Direkte Methode.*

Zur Kontrolle der indirekten Bestimmung kann auch der Thiosulfatgehalt der Bisulfidlösung direkt wie folgt bestimmt werden:

10 ccm der Bisulfidlösung werden mit 10 ccm n/1 Essigsäure und etwa der doppelten Menge Natriumacetat versetzt. Es zersetzt sich das Bisulfid unter Schwefelausscheidung. Das entstehende H_2S wird unter denselben Vorsichtsmassregeln wie bei der indirekten Methode im Vakuum vertrieben und die schwefelwasserstofffreie Lösung mit Jod titriert.

Verbraucht: 3,2 ccm n/10 Jod.

Das ist für 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2 = 0,32$ ccm n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es lässt sich also mittels beider Methoden der Thiosulfatgehalt der Bisulfidlösung genügend genau bestimmen.

I. TEIL

Autoxydation des Dimethylxanthogenamids.

Versuchsordnung.

Die Autoxydation des Dimethylxanthogenamids wurde in Gegenwart von Wasser und einer Base in reinem Sauerstoff vorgenommen. Die Versuchsordnung gestattet den absorbierten Sauerstoff zu messen und somit den ganzen

Prozess in quantitativer Hinsicht zu verfolgen. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt :

Die in dünnwandigen Glaskugeln eingeschmolzene autoxydable Substanz wird mit einer bestimmten Menge Wasser und Base in die Schüttelflasche (A) gebracht (Fig. 2). Diese ist an einer Schüttelmaschine befestigt, welche

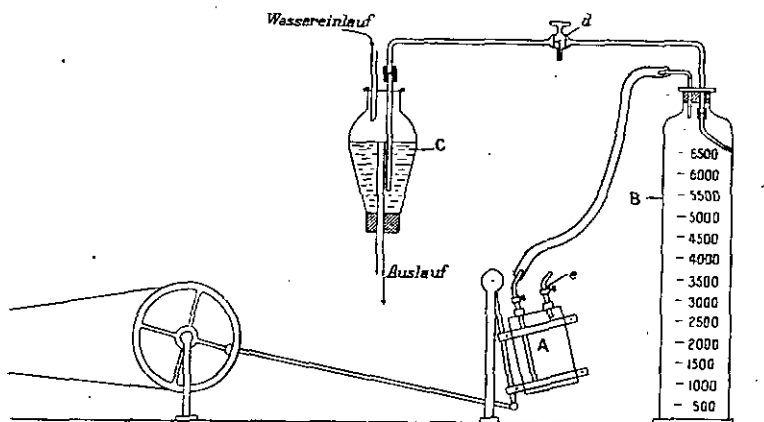


FIG. II

durch einen Electromotor in Bewegung gesetzt werden kann. Ein Druckschlauch verbindet die Flasche mit dem graduierten Sauerstoffreservoir (B), welches letzteres wiederum durch ein Röhrensystem mit einem konstanten Wasserniveau (C) so kommuniziert, dass der Sauerstoff stets unter Atmosphärendruck steht. Um (A) und (B) mit Sauerstoff zu füllen, schliesst man mittels des Dreiweghahnes (d) B von C ab, evakuiert bei (e) A und B mittels einer Wasserstrahlpumpe und lässt dann aus einem Gasometer Sauerstoff eintreten. Ist dies geschehen, so stellt man durch kurzes öffnen und schliessen des Hahnes (e) auf Atmosphärendruck ein. Jetzt saugt man das Wasser bis zum Dreiweghahn (d) und setzt die Schüttel-

maschine in Bewegung. Die die Substanz enthaltenden Glas-
kugeln gehen in Trümmer und dichter Rauch zeigt den
Beginn der Autoxydation an. Nun stellt man den Hahn
(d) auf Durchgang und in dem Masse wie Sauerstoff ver-
braucht wird, strömt Wasser in das graduierte Messgefäß
(B) ein.

Versuch 1.

Autoxydation und Untersuchung der wässerigen Lösung.

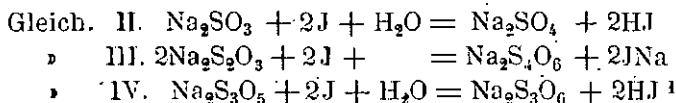
Dimethylxantogenamid angewandt: 0.8783 gr = 6,61 m.mol.
Base (Natriumkarbonat) : 2,86 gr = 10,0 m.mol.
Wasser : 20 ccm.

Sauerstoffabsorption pro 5 Minuten :

50; 50; 50; 50; 20; 10; = zusammen 230 ccm bei 19°C/734 mm.
Reduziertes Volum bei 0°C/760mm
= 203 ccm = 0,2902 gr = 9,06 m.mol.

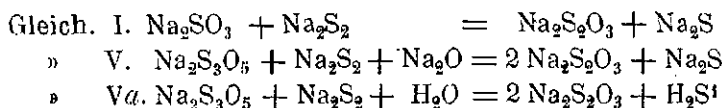
Hat die Sauerstoffabsorption aufgehört, so wird die wäs-
serige Lösung durch mehrmaliges Ausziehen mit Chloro-
form von den organischen Bestandteilen befreit und dann auf
ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die wässerige Lösung
enthält neben überschüssiger Soda bezw. jetzt Bikarbonat,
die bei der Autoxydation entstandenen Salze¹: Sulfit,
Thiosulfat, Sulfat, Thrithionat und das bei dieser Gele-
genheit neu entdeckte $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$. Die quantitative Bestimmung
der Salze nebeneinander ist nicht leicht und gelang diese
erst durch Anwendung einer von BILLETTER ausgearbeiteten
kombinierten Titrationsmethode. Ich will dieselbe an die-
ser Stelle kurz entwickeln.

a) Verhalten der verschiedenen Salze gegen Jod :



¹ H. BERTHOUD, *Thèse*, 1905, Neuchâtel:

b) Verhalten derselben Salze gegen Natriumbisulfid:



Thiosulfat bleibt bei der Titration mit Natriumbisulfid unverändert. Trithionat wird von Jod in der Kälte nicht verändert, wohl aber von Sulfid oder Bisulfid. Inwiefern dies Verhalten des Trithionats bei den Titrationen sich störend bemerkbar machen kann, wird später gezeigt werden. Es verhalten sich sonach Sulfit und $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$ völlig gleich gegen Jod und Bisulfid. Ein Unterschied ist jedoch auf der rechten Seite der Gleichungen I und V zu konstatieren, insofern als bei der Titration von Sulfit mit Bisulfid aus einem Molekül des ersteren ein Molekül Thiosulfat entsteht; wird aber ein Molekül $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$ mit Bisulfid titriert, so entstehen aus einem Molekül des ersteren zwei Moleküle Thiosulfat.

Dieser Umstand gestattet es, unter Anwendung der BILLETTER'schen Titrationskombination die drei Salze quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

Es sind hierzu drei Titrationen notwendig.

1. Eine Titration mit einer $n/10$ Jodlösung. Ein ccm dieser Lösung entspricht einem $1/10$ Aequivalent Sulfit, Thiosulfat oder neues Salz, bezw. der Summe der drei Salze wenn diese nebeneinander in Lösung sind. Mit andern Worten: Die bei der Titration verbrauchte Jodmenge in ccm zeigt die Summe der in Lösung sich befindenden $1/10$ Aequivalentgewichte Sulfit + Thiosulfat + neues Salz an.

2. Eine Titration mit $n/1$ Bisulfidlösung. Die verbrauchte Bisulfidmenge zeigt die Summe der Aequivalente von Sulfit und neuem Salz an. Hieran schliesst sich nach der Entfernung des Na_2S aus der Lösung eine:

3. Titration mit Jod $n/10$ an.

Die an dieser Stelle verbrauchte Jodmenge zeigt die

¹ H. BERTHOUD, *Thèse*, Neuchâtel 1905.

In der Gesamtlösung sind 5 mal mehr, also :

$$x = 22,85 \frac{1}{10} \text{ m.aeq.}, y = 9,00 \frac{1}{10} \text{ m.aeq.}, z = 3,15 \frac{1}{10} \text{ m.aeq.}$$

Der Gehalt der Lösung an Sulfat ergibt sich aus der Differenz des Gesamtschwefelgehalts der Lösung minus dem Schwefel der obigen 3 Salze. Zu diesem Zwecke wurde ein aliquoter Teil der Lösung mit Chlor in der Wärme oxydiert und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

10 ccm der Lösung gaben 0,2952 gr BaSO_4 , 50 ccm also 1,476 gr. Das sind $1,476 : 0,2334 = 6,37$ m.atome S. Da in diesem Versuche 6,61 m.mol. Dimethylxanthogenamid zur Autoxydation gelangten, so beträgt der Prozentsatz der Autoxydation $637 : 6,61 = 96,4$.

Der Schwefel der autoxydablen Substanz findet sich also in den einzelnen Salzen quantitativ wieder und verteilt sich auf die einzelnen wie folgt :

	22,85 $\frac{1}{10}$ m.aeq. $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$	$= \frac{2,285.3}{2}$	$= 3,42$		
	9,00 » » Na_2SO_3	$=$	$= 0,45$	»	
	3,15 » » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$= 0,315.2$	$= 0,63$	»	
	Als Rest Na_2SO_4		$= 1,87$	»	
	gefunden als Ba S O ₄		$= 6,37$	m.at.	

Sauerstoffbilanz.

Der bei der Autoxydation aufgenommene Sauerstoff verteilt sich auf die einzelnen Salze wie folgt :

1,1475 m.mol.	$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$	enthält	4,56	m.atome	
0,45 »	Na_2SO_3	»	0,90	»	
0,31 »	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	»	0,63	»	
1,87 »	$\text{Na}_2\text{S O}_4$	»	5,61	»	
Im Urethan			6,37	»	

Sa. 18,07 m.atome ;

gemessen bei der Autoxydation 18,12 m.atome

d. i. wiedergefunden $1807/18,12 = 99,7\%$.

In den nachstehenden Zahlentafeln gebe ich eine Auswahl von Autoxydationsversuchen wieder, deren Ergebnisse auf die oben angegebene Weise erhalten wurden.

Die Versuche der Zahlentafel I geben die Ergebnisse wieder, die bei der Autoxydation des Dimethylxanthogenamids erhalten wurden in Gegenwart verschiedener Basen.

Bedient man sich bei der Autoxydation der Hydrate von Ca oder Ba (Versuch 2 und 4) oder kaustischer Alkalien, so hört die Sauerstoffaufnahme sehr rasch auf. Es bilden sich in diesem Falle ohne Zweifel Verseifungsprodukte, die nicht mehr autoxydabel sind.

Lithiumkarbonat (Vers. 3) bietet Natriumkarbonat gegenüber keine wesentlichen Vorteile, ja die geringe Löslichkeit des Lithiumkarbonats erfordert eine grössere Wassermenge, auch bildet sich leicht freie Kohlensäure, die den Prozess stört.

Bei den Versuchen 5 und 6 wurden zur Verringerung der Basizität Natriumbikarbonat verwendet. Die Resultate waren nicht ungünstig in Bezug auf Ausbeute an neuem Salz, jedoch konnte infolge experimenteller Schwierigkeiten keine vollständige Autoxydation erzielt werden. Bei diesen Versuchen wurde die auftretende freie Kohlensäure mittels eines mit NaOH beschickten Absorptionsgefässes gebunden, indem der Sauerstoff während der ganzen Operationsdauer rundgepumpt wurde.

Versuch 7 wurde mit dem in Wasser so gut wie unlöslichen Zinkoxyd ausgeführt. Da sich die Zinksalze nicht zur Titration eignen, so wurden diese mit Sodalösung umgesetzt. In der filtrierten Lösung befindet sich jetzt nur noch etwas überschüssige Soda und kann nunmehr die Titration wie gewöhnlich ausgeführt werden. Auffallend ist hierbei die sehr geringe Ausbeute an neuem Salz gegenüber einer grossen Sulfatausbeute.

Magnesiumoxyd ist Natriumkarbonat gleichwertig (8 et 9). Versuch 10 wurde in der Hälfte unterbrochen und die wässrige Lösung gleich einer Titration unterworfen. Die

ZAHLENTAFEL I

Autoxydationswerte	1	3	4	5
Substanz . . . m.mol.	6,6	8,0	12,7	20,8
Base . . . »	10 Na ₂ CO ₃	17 Li ₂ CO ₃	27 Ca(OH) ₂	71 NaHCO ₃
Wasser . . . ccm	20	25	25	25
Abs. Sauerst. . . »	230	147	195	586
Barometerdruck mm	734	734	725	712
Temperatur. . . °C	19	19	15	18
Sauerstoff . . . m.mol.	9,05	5,9	—	23,1
Sauerstoff . . . Mol.	} 1,46	} 1,03	} —	} 1,3
p. Mol. autoxyd. Subst.				

Titrierwerte	m.mol.	gr	m.mol.	gr	Die Autoxydation hört nach 1/4 Stunde auf Eben- so bei Verwend- ung von Ba(OH) ₂	m.mol.	gr
S ₃ O ₅ "	1,14	0,25	1,09	0,21		}	3,41
SO ₃ "	0,46	0,06	0,50	0,05	0,32		0,04
S ₂ O ₃ "	0,31	0,05	0,76	0,09	1,41		0,22
Schwefel in	m.at.	%	m.at.	%	m.at.		%
S ₃ O ₅ "	3,42	53,8	3,27	57,0	}	10,23	58,8
SO ₃ "	0,45	7,0	0,50	8,8		0,32	1,8
S ₂ O ₃ "	0,63	9,9	1,52	26,5		2,82	16,2
SO ₄ "	1,87	29,3	0,43	7,7		4,00	23,2
Wiedergefunden total	6,37	100,0	5,72	100,0	}	17,37	100,0
Urspr. in Substanz	6,61		8,00			20,8	
Autoxydation %	96,4		70,0			84,0	

Sauerstoff in	m.atomen	m.stomen	m.atomen
S ₃ O ₅ "	4,56	4,36	13,64
SO ₃ "	0,90	1,00	0,64
S ₂ O ₃ "	0,63	1,52	2,82
SO ₄ "	5,61	1,29	12,00
Urethan	6,37	5,72	17,37
Wiedergefunden	18,07	13,89	46,47
Gemessen	18,12	11,80	46,20
Wiedergefunden %	99,70		100,60

CO₂ Bildung verhindert die O Messung

ZAHLENTAFEL I

6	7	8	9	10
35,5	9,87	28,8	13,7	14,0
68 NaHCO ₃	9,8 ZnO	Na ₂ CO ₃	15 MgO	15 Mgo
30	50	80	50	50
	305	997	436	240
717	720	726	726	724
18	15	15	14	13
	12,2	40	17,7	9,6
	1,72	1,4	1,3	1,4

m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr
5,75	1,28	0,3	0,07	5,3	1,17	2,6	0,52	1,35	0,27
2,00	0,25	1,5	0,22	2,2	0,38	1,1	0,11	0,9	0,09
1,70	0,26	0,2	0,04	2,2	0,34	1,0	0,13	—	—

m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%
17,25	66,1	0,90	12,9	15,9	55,8	7,8	59,0	4,02	60,6
2,00	7,7	1,50	21,6	2,2	7,7	1,1	8,3	0,90	13,3
3,40	13,6	0,40	5,8	4,4	15,4	2,0	15,1	—	—
3,40	13,6	4,81	59,7	6,0	21,1	2,3	17,6	1,7	26,1
26,05	100,0	6,98	100,0	28,5	100,0	13,2	100,0	6,62	100,0
35,5		9,87		28,8		13,7		14,0	
73,0		70,0		98,6		98,0		41,5	

m.atomen	m.atomen	m.atomen	m.atomen	m.atomen
23,00	1,20	21,20	10,40	5,40
4,00	3,00	4,40	2,20	1,8
3,40	0,40	4,40	2,00	—
10,20	12,54	18,00	6,90	5,10
26,05	6,08	28,50	13,20	6,62
66,65	24,12	76,50	34,70	18,92
	24,40	80,00	35,40	19,20
CO ₂ Bildung	98,90	95,60	98,30	98,50
verhindert				
die Sauerst.				
Messung.				

ZAHLENTAFEL II

Antoxydationswerte		11	12	13	14
Substanz . . .	m.mol.	23,2	18,2	23,3	55,5
Base	"	25 MgO	17 MgO	25 MgO	44 MgO
Wasser	ccm	50	50	50	170
Abs. Sauerst. . .	"	843	622	850	1860
Barometerdruck	mm	722	721	724	729
Temperatur . . .	°C	14	18	18	19
Sauerstoff . . .	m.mol.	34,2	24,5	34,0	74,0
Sauerstoff . . .	Mol.	} 1,6	} 1,37	} 1,5	} 4,4
p. Mol. autoxyd. Subst. .					

Titrierwerte		m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr
S ₂ O ₅ "		3,35	0,67	3,0	0,60	4,25	0,85	11,2	2,24
SO ₃ "		—	—	2,0	0,21	0,30	0,03	1,5	0,15
S ₂ O ₃ "		—	—	1,2	0,16	—	—	1,0	0,13

Schwefel in		m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%
S ₂ O ₅ "		10,05	47,2	9,0	51,7	12,75	58,0	33,6	64,0
SO ₃ "		—	—	2,0	11,5	0,30	1,3	1,8	3,0
S ₂ O ₃ "		—	—	2,4	14,0	—	—	2,0	3,9
SO ₄ "		11,17	52,8	4,0	22,8	9,00	41,7	15,4	20,1
Wiedergefunden total . . .		21,22	100,0	17,4	100,0	22,05	100,0	52,8	100,0
Ursp. in Substanz		23,20		18,2		23,3		55,5	
Autoxydation %		92,0		97,0		97,0		95,0	

Sauerstoff in		m.atomen	m.atomen	m.atomen	m.atomen
S ₂ O ₅ "		13,40	12,0	17,0	44,8
SO ₃ "		—	4,0	0,6	3,0
S ₂ O ₃ "		—	2,4	—	2,0
SO ₄ "		33,51	12,0	27,0	46,2
Urethan		21,22	17,4	22,0	52,5
Wiedergefunden		68,13	47,8	66,6	148,5
Gemessen		68,40	49,0	68,0	148,0
Wiedergefunden %		99,6	97,6	98,0	100,4

ZAHLENTAFEL II

15	16	17	18	21
10,7	24,5	70,0	34,0	86,8
25 Na ₂ CO ₃	25 MgO	70 MgO	35 MgO	150 K ₂ CO ₃
40	50	50	80	200
307	790	1800	1140	2950
726	729	729	727	726
19	16	18	18	19
14,5	31,5	76,7	41,5	117
1,4	1,8	1,3	1,3	1,5

m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr	m.mol.	gr
2,2	0,44	3,12	0,62	4,5	0,90	6,9	1,38	16,8	5,76
0,5	0,05	—	—	—	—	1,5	0,15	—	—
0,1	0,13	0,40	0,05	0,4	0,05	0,7	0,09	—	—

m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%	m.at.	%
6,6	66,0	9,36	51,0	13,5	30,3	20,7	68,8	50,4	64,0
0,5	5,0	—	—	—	—	1,5	5,0	—	—
0,2	2,0	0,80	4,6	0,8	1,8	1,3	4,4	—	—
2,7	27,0	7,14	41,4	30,0	67,9	6,5	21,8	27,7	36,0
10,0	100,0	17,30	100,0	44,3	100,0	30,0	100,0	78,1	100,0
10,7		24,5		70,0		34,0		86,8	
	93,0		71,0		63,0		88,0		90,0

m.atomen	m.atomen	m.atomen	m.atomen	m.atomen
8,8	12,5	18,0	27,6	67,2
1,0	—	—	3,0	—
0,2	0,8	0,8	1,4	—
8,1	21,5	90,0	19,5	83,0
10,0	17,3	44,3	30,0	78,7
28,1	62,1	153,1	81,5	229,0
29,0	63,0	153,5	83,0	235,0
97,0	98,7	99,8	98,3	97,5

ZAHLENTAFEL III

	1	8	15	19	20	21	22
Substanz m.mol. . .	6,61	28,8	10,7	79,0	76,0	86,5	85,6
Base {	10	56	25	140	250	150	150
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Wasser cem . . .	20	80	40	250	250	200	200
Abs. Sauerstoff in cem	230	997	307	2550	2560	2950	2975
Sauerst. p. Mol. autoxyd. Subst. Mol.	1,46	1,40	1,40	1,37	1,37	1,3	—
Autoxydation %	96,4	98,6	93,7	90,0	90,0	90,0	—
S in S ₂ O ₄ %	53,6	55,8	66,0	46,0	46,0	64,0	—
Alkohol-Zugabe in cem	—	—	—	—	—	—	—
Äther-Zugabe in cem	—	—	—	—	—	—	—
Verdünnung :							
m.mol. Subst. : cem H ₂ O	1 : 3	1 : 2,8	1 : 3,7	1 : 3,1	1 : 3,3	1 : 2,3	1 : 2,3
Dauer in Minuten	35	55	—	55	70	60	50
Anfangstemperatur	—	—	—	13°C	12°C	19°C	18°C
Endtemperatur	—	—	—	20°C	21°C	33°C	33°C
Sauerstoffabsorption pro 5 Minuten	4(50)	95	—	230	150	125	175
	20	5(130)	—	270	3(200)	200	300
	10	90	—	6(300)	7(230)	275	6(350)
	5	70	—	180	120	6(300)	300
	0	50	—	50	55	250	100
	—	30	—	20	40	230	0
	—	12	—	0	0	70	—
	—	0	—	—	—	0	—

ZAHLENTAFEL III

23	24	9	11	12	13	14	16	17	18
132,8	130,0	13,7	23,2	18,2	23,3	55,5	24,5	70,70	34,0
200	200	15	25	18	25	44	25	70 Mg	35
K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO
300	300	50	50	50	50	170	50	50	80
4440	4240	436	843	622	850	1660	790	1800	1140
—	—	1,3	1,6	1,35	1,5	1,4	1,8	1,7	1,3
—	—	98,0	92,0	97,0	97,0	95,5	70,6	63,0	88,0
—	—	59,0	47,2	51,7	58,0	64,0	54,0	30,0	68,5
—	—	—	—	—	0,5	1,25	1,5	0,4	0,75
1,2	0,6	—	—	—	0,3	0,5	0,3	0,1	0,3
1: 2,25	1: 2,3	1: 3,6	1: 2,1	1: 2,7	1: 2,1	1: 3,0	1: 2,0	1: 0,7	1: 2,36
120	60	25	160	35	65	—	—	125	95
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	250	80	40	70	80	—	—	90	3(70)
140	350	110	17(30)	100	100	—	—	13(100)	6(80)
20(200)	7(480)	25	8(25)	100	100	—	—	85	70
120	200	0	4(20)	110	100	—	—	70	65
80	60	1	10	110	95	—	—	60	60
0	20	0	3	80	90	—	—	50	55
—	0	—	0	52	86	—	—	40	50
—	—	—	—	—	75	—	—	30	40
—	—	—	—	—	72	—	—	25	35
—	—	—	—	—	30	—	—	20	30
—	—	—	—	—	15	—	—	15	25
—	—	—	—	—	5	—	—	10	20
—	—	—	—	—	2	—	—	5	0
—	—	—	—	—	0	—	—	0	—

Ergebnisse waren aber von den der anderen Versuche kaum verschieden und konnte demnach nichts daraus gefolgert werden.

Durch eine ausserordentlich lange Dauer zeichnete sich Versuch 11 aus (siehe auch Zahlentafel III). Es fand sich hierbei in der wässrigen Lösung weder Sulfit noch Thiosulfat vor, jedoch viel Sulfat. Die Ursache dieser Reaktionsverzögerung wurde in der zufälligen Anwesenheit geringer Mengen Alkohol-Aether entdeckt, die beim Spülen der Operationsflasche in derselben zurückgeblieben waren.

Da jedoch die Abwesenheit von Sulfit und Thiosulfat für die Isolierung des neuen Salzes von Vorteil ist, so habe ich eine Reihe von Versuchen mit kleinen Alkohol-Aether-Zusätzen vorgenommen, worüber Näheres aus der Zahlentafel III zu entnehmen ist. Vorweg möchte ich noch bemerken, dass es sich gezeigt hat, dass ein Alkoholzusatz (Vers. 12) wenig an der Zusammensetzung der Lösung ändert, sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst (Zahlentafel III). Dagegen konnte ich beobachten, dass bei Gegenwart von Aether die Bildung des neuen Salzes begünstigt wird, Sulfit und Thiosulfat entsteht durchweg weniger, dafür aber mehr Sulfat. Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch wenn man in sehr grosser Verdünnung arbeitet. Umgekehrt bildet sich bei Verwendung von wenig Wasser zur Autoxydation wenig neues Salz und auch viel Sulfat (Vers. 17).

Die Zahlentafel III bringt Angaben über den zeitlichen Verlauf des Autoxydationsvorganges. Man ersieht daraus, dass, wie vorausszusehen, die Geschwindigkeit im Allgemeinen wächst mit den angewandten Substanzmengen; doch lassen sich aus dem vorhandenen Zahlenmaterial keine einfachen Verhältnisse ableiten zwischen den Geschwindigkeiten und den sie bestimmenden Faktoren. Am bemerkenswertesten sind in dieser Beziehung die Versuche 9, 12, 13 u. 17, wo bei constanter Ionenconcentration und gleichem Flüssigkeitsvolumen, die charakteristischen maximalen

Geschwindigkeiten dieselben sind trotz stark wechselnder Substanzmengen. Doch zeigt Versuch 11 und ebenso die beiden unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Versuche 21 n. 22, dass unkontrollierbare Zufälligkeiten die Geschwindigkeit stark beeinflussen können.

Wenn von den aus leicht begreiflichen Gründen unregelmässigen Anfangs- und Endstadien abgesehen wird, so zeigt sich, dass die in der Zeiteinheit angenommene Sauerstoffmenge in jedem Versuch konstant ist: die Reaktion ist eine monomolekulare. (Siehe Fig. II, pag. 26.)

Zuweilen trat auch die auffallende Erscheinung ein, dass die Sauerstoffabsorption plötzlich aufhörte und auch beim kräftigsten Schütteln nicht wieder einsetzte. Erst nachdem die Operationsflasche evakuiert und von neuem wieder mit Sauerstoff gefüllt wurde, ging der Prozess mit der gleichen Geschwindigkeit wie vorher weiter. Diese Erscheinung konnte noch nicht weiter verfolgt werden.

Bei den Versuchen 36 und 37 wurde die Operationsflasche durch Wasserkühlung auf niederer Temperatur gehalten. Die Ausbente an neuem Salz war etwas kleiner als bei den Versuchen ohne Kühlung.

Versuch 25.

Autoxydation von Xanthogenäthylester $S = C \begin{cases} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases}$

Angewandt: 15,4 m.mol. Ester

30 » Soda

50 ccm Wasser.

Dieser ebenfalls an der Luft stark rauchende Körper ist unter den gleichen Versuchsbedingungen, unter denen die Autoxydation des Dimethylxanthogenamids stattfindet, *nicht* autoxydabel.

Versuch 26.

Derselbe Körper wie oben.

Angewandt : 6,4 m.mol. Ester
6,0 » Zinkoxyd
30 ccm Wasser.

Auch in Gegenwart der neutralen Base Zinkoxyd nimmt der Ester keinen Sauerstoff auf.

Versuch 27.

Autoxydation von Xanthogenmethylester $S = C \begin{cases} OC_2H_5 \\ SCH_3 \end{cases}$

Angewandt : 9,3 m.mol. Ester
18 » Soda
40 ccm Wasser

Auch dieser Körper zeigte sich unter den angewandten Bedingungen als nicht autoxydabel.

II. TEIL

Isolierungsversuche.

Dieser zweite Teil der Arbeit ist dem Studium bezw. der Isolierung der bei der Autoxydation entstehenden neuen Säure — wir wollen diese in Zukunft trithionige Säure, ihre Salze « Trithionite » nennen — gewidmet. Die Lösungen aus denen das Salz isoliert werden soll, stammen teils aus den vorherigen Autoxydationsversuchen (in verdünnten Lösungen ist das Trithionit einige Zeit haltbar), zum grössten Teile aber wurden diese zu jedem Isolierungsversuche, unter Verwertung der bei den Autoxydationsversuchen gemachten Erfahrungen, frisch hergestellt.

Ich gehe, um Weitschweifigkeiten zu vermeiden, in der Folge nicht mehr auf die Einzelheiten jeder Autoxydation

ein, sondern begnüge mich damit, die bereits von den organischen Bestandteilen befreite, eventuell auch schon konzentrierte Lösung auf die bekannte Weise zu analysieren um anschliessend hieran die verschiedenen Isolierungsmöglichkeiten zu studieren.

Versuch 28.

Es steht hierzu aus einer Anzahl von Autoxydationsversuchen eine Lösung zur Verfügung, die in 650 ccm enthält :

MgS ₃ O ₅ = 31,0 m.mol. mit S = 93,0 m.at.	
MgS O ₃ = 5,6 » » S = 5,6 »	
MgS ₂ O ₃ = 4,5 » » S = 9,0 »	
MgS O ₄ = 35,2 » » S = 35,2 »	(als Rest)

Sa. = 76,3 m.mol. mit S = 142,8 m.at. (best. Ba.SO₄).

Arbeitet man mit Magnesium-Salzen, so hat man den Vorteil, dass nach der Filtration und Extraktion der organischen Substanz, nichts mehr in der wässrigen Lösung zurückbleibt, als die bei der Autoxydation entstandenen Salze.

Das Magnesiumtrithionit zu isolieren ist aber, wie Vorversuche gezeigt haben, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht möglich. Es muss deshalb durch doppelte Umsetzung in Natriumsalz verwandelt werden.

Um kein überschüssiges Alkali in die Lösung zu bekommen, habe ich den Magnesiumgehalt der Lösung gewichtsanalytisch bestimmt und durch Zugabe der theoretischen Menge Natronlauge das Magnesium als Mg(OH)₂ gefällt.

Gefunden wurden in den 650 ccm Lösung 88,0 m.atome Mg. Dies ist mehr als nach der obigen Bilanz der Lösung zu erwarten gewesen wäre (76,3 m. at.). Das Plus an Mg dürfte auf die Bildung basischer Salze zurückzuführen sein, eine Annahme, die sich durch eine Erscheinung im nächsten Versuche noch zu bestätigen scheint.

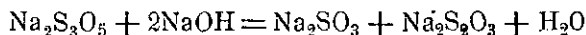
Zur Umsetzung löste ich 176 m.mol. NaOH in wenig Wasser

und gab diese zu der Salzlösung. Das ausfallende $Mg(OH)_2$ wurde abfiltriert und die Lösung sofort titriert.

Die Titration ergab :

Trithionit = 13 m.mol.	}	gegen vor	{	31,0 m.mol.
Sulfit = 23 »				5,6 »
Thiosulfat = 22 »				4,5 »
			}	Umsetzung

Durch die Umsetzung mit Natronlauge tritt demnach eine starke Zerstörung des Trithionits durch Hydrolyse ein, gemäss der Gleichung VI (siehe auch pag. 44).



Hieraus ergibt sich, dass für jedes zerstörte Molekül Trithionit ein Molekül Sulfit und ein Molekül Thiosulfat auftritt. In dem vorliegenden Falle wurden $31 - 13 = 18$ m. mol. Trithionit hydrolysiert. Es müssen dafür 18 m. mol. Sulfit und 18 m. mol. Thiosulfat mehr in der Lösung sein. Dies ist in der Tat der Fall. Wir haben :

Ursprüngliche Lösung	Theorie	Gefunden
$MgS_3O_5 = 31,0$ m.mol.	$(-18) = 13,0$	13,0 m.mol.
$MgS O_3 = 5,6$ »	$(+18) = 23,6$	23,0 »
$MgS_2O_3 = 4,5$ »	$(+18) = 22,5$	22,4 »

Die gefundenen Werte stimmen also mit den theoretischen sehr gut überein. Diese Hydrolyse erfordert theoretisch $2 \times 18 = 36$ m.mol. NaOH ; es ist aber nur ein Ueberschuss von $2 \times (88,0 - 76,3) = 23,4$ m.mol. angewandt worden. Die vorhandene Menge Na scheint demnach zur Bildung der entstandenen (durch Titration gefundenen) Salze ungenügend. Die Erklärung ist einfach : Die Hydrolyse ist weiter gegangen als dem Ueberschuss an NaOH entspricht und ein Teil des Sulfits muss als saures vorhanden sein.

Die Umsetzung des Mg Salzes scheiterte also bei Verwendung von Natronlauge an der rasch einsetzenden Hydrolyse des Trithionits.

Versuch 29.

Es liegt wie im vorigen Versuche eine Magnesiumsalz-
lösung vor die in 300 ccm enthält :

Trithionit	= 12,3 m.mol.	mit 39,9 m.at. S.
Sulfit	= 4,0	» » 4,0 »
Thiosulfat	= 0,5	» » 1,0 »
Sulfat	= 30,2	» » 30,2 » (als Rest)
<hr/>		
Sa	= 47,0 m.mol.	mit 72,1 m.at S.

Die gewichtsanalytische Mg Bestimmung ergab 55,0 m.at.

Die Umsetzung zu Natriumsalzen geschah diesmal durch
Zugabe der theoretischen Menge Natriumkarbonat. Es
ging diesmal etwa 1/4 des Trithionits verloren, wie aus
der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Ursprüngliche Lösung	Theorie	nach Umsetzung
MgS ₃ O ₅ = 12,3 m. mol.	(-3) = 9,3	9,3 m. mol.
MgS O ₃ = 4,0 »	(+3) = 7,0	7,5 »
MgS ₂ O ₃ = 0,5 »	(+3) = 3,5	3,7 »

Beim Eindampfen der Lösung machte sich ein andauern-
des Ausfallen von Magnesiumoxyd bemerkbar. Es rührt
dies ohne Zweifel von in Lösung gebliebenen basischen
Magnesiumsalzen her, die sich mit der zunehmenden Kon-
centration der Lösung zersetzen und MgO ausscheiden.

Dieser Umstand, im Verein mit den durch die Umsetzung
bedingten Verlusten an Trithionit und entsprechenden star-
ken Anreicherungen an Sulfit und Thiosulfat, bestimmten
mich von den früher erwähnten Vorteilen, die die Mg-Salze
bei der Isolirung bietet, abzusehen und die Versuche mit
Soda fortzusetzen.

Versuch 30.

In 240 ccm Lösung sind enthalten :

Trithionit	= 12,8 m. mol.	mit 38,4 m. at. S.
Sulfit	= 3,5	» » 3,5 »
Thiosulfat	= 0,9	» » 1,8 »
Sulfat	= 22,3	» » 22,3 » (als Rest)
	als BaSO ₄ best.	66,0 m. at. S.

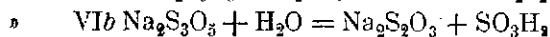
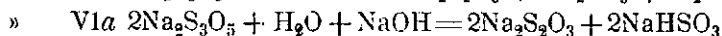
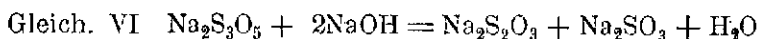
Neben diesen Salzen befinden sich bei den Versuchen mit Alkali stets noch überschüssige Mengen Karbonat bzw. Bikarbonat in der Lösung. Diese müssen immer vor dem Konzentrieren neutralisiert werden, da sonst das Alkali eine Hydrolyse einleiten würde. Zur Neutralisation kommen indess nur solche Säuren in Betracht, deren Na-Salze verhältnismässig leicht von den obigen Salzen getrennt werden können.

Denkt man sich an geeigneter Stelle eine Trennung mittels Alkohol, so dürfte Essigsäure vorteilhaft sein, wegen der Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol.

Die Lösung wurde unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit Essigsäure neutralisiert. Nun wurde aus der neutralen Lösung das Sulfat und Sulfit durch Zugabe der theoretischen Menge Baryumacetat gefällt und nach kurzem Stehen abfiltriert. Durch Stehen der Lösung über Nacht im Vacuum über konz. Schwefelsäure war diese auf 80 ccm eingeengt und reagierte gegen Lakmuspapier *sauer* (SO₂ geruch). Eine Titration der Lösung ergab :

Ursprüngliche Lösung	nach der Konzentration
Trithionit 12,8 m. mol.	6,3 m. mol.
Sulfit 0,0 »	6,0 »
Thiosulfat 0,9 »	6,8 »

Die Hydrolyse geht, wie später noch eingehend dargetan wird, nach den folgenden drei Gleichungen vor sich :



Die Zerstörung des neuen Salzes durch Hydrolyse geht in Gegenwart von freiem Alkali ziemlich rasch vor sich. In diesem Falle dürfte sich das in der Lösung befindliche Natriumacetat störend erwiesen haben, da es unmöglich ist die Säure so zu neutralisieren, dass die Lösung auch bei veränderter Konzentration neutrale Reaktion beibehält.

Ich habe die Versuche mehrmals wiederholt, konnte aber zu keinem guten Resultat gelangen, wenn mit etwas größeren Mengen operiert wurde. Selbst wenn die Lösung noch deutlich neutral gegen Methylorange reagierte, war dieselbe, auf die Hälfte konzentriert, sauer. Es tritt also auch in diesem Falle eine Verseifung im Sinne der Gleichungen VIa und VIb hinzu.

Versuch 31.

In 170 ccm Lösung befanden sich :

Trithionit = 10,3 m.mol.

Sulfit = 1,2 »

Thiosulfat = 0,3 »

Sulfat und Karbonat.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dass zur Neutralisation der kohlen sauren Salze keine so schwache Säure benützt werden darf, deren Natriumsalz vollkommen neutral reagiert und in Alkohol löslich sein soll.

Diesen Anforderungen dürfte Jodwasserstoffsäure genügen. In dem folgenden Versuche habe ich jedoch überhaupt auf jede Neutralisation verzichtet und die Lösung solange mit BaJ_2 -Lösung versetzt, bis dieselbe neutral reagierte und BaJ_2 im Ueberschuss vorhanden war, also alles Karbonat, Sulfat und Sulfit ausgefällt war.

Leider ist auch der grössere Teil Trithionit mit ausge-

fallen; denn eine sofort vorgenommene Titration zeigte nur noch 2,8 m.mol. desselben an, neben etwas Thiosulfat.

Versuch 32.

Die Lösung enthält in 200 ccm nachstehende Na-Salze :

Trithionit	= 10,3 m.mol.	mit	30,9 m.at.	S
Sulfit	= 1,4	»	1,4	» S
Thiosulfat	= 0,8	»	1,6	» S
Sulfat	= 14,1	»	14,1	» S (als Rest).

Diese Lösung wurde mit frisch bereiteter, farbloser Jodwasserstoffsäure genau neutralisiert (Methylorange). Das anwesende Sulfat und Sulfit hierauf durch Zugabe der theoretischen Menge BaJ_2 gefällt und von dem Niederschlag abfiltriert. Eine Titration der Lösung ergab:

Trithionit	= 8,3 m.mol.	= 1,842 gr
Sulfit	= 0,0	
Thiosulfat	= 0,6	= 0,095 gr.

Die Lösung wurde nun im Vakuum in einem Fraktionskolben bei 40°C zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand, zur Entfernung des durch die Neutralisation gebildeten NaJ , solange mit 85%igem Alkohol ausgezogen und gewaschen bis der Rückstand mit Silbernitrat keine J-*Reaktion* mehr gab.

Das Gewicht des lufttrockenen Salzes betrug 1,68 gr. Eine Titration desselben ergab:

Trithionit	= 0,38 m.mol.	0,034 gr
Sulfit	= 1,44	» 0,180 »
Thiosulfat	= 0,04	» 0,063 »
Indifferent gegen J u. Na_2S_2		<u>1,354</u> »
		1,680 gr.

In der Lösung waren vor dem Eindampfen 1,935 gr Salze.

Versuch 33.

350 ccm Lösung enthalten:

(x) Trithionit	= 20,7 m.mol.	mit S = 62,1 m.at.
(y) Sulfit	= 3,8 »	» S = 3,8 »
(z) Thiosulfat	= 2,0 »	» S = 4,0 »
Sulfat	= 13,1 »	» S = 13,1 »

Die Lösung wurde wie im vorigen Versuche mit HJ neutralisiert und das Sulfat und Sulfit mittels BaJ_2 ausgefällt. Titration der Lösung:

$$x = 17 \text{ m.mol.}; y = 0,0 \text{ m.mol.}; z = 2,0 \text{ m.mol.}$$

Die jetzt auf 400 ccm verdünnte Lösung wurde in 2 Kristallisationsschalen zuerst über konz. Schwefelsäure und dann über geschmolzenem NaOH im Vakuum eingengt. Schale I wurde bis zur Trockne eingedampft und die Kristalle auf dem Tonteller getrocknet. Gewicht der Salze = 21,0 gr. Titration der Salze:

$$x = 7,5 \text{ m.mol.}; y = 0,0 \text{ m.mol.}; z = 0,8 \text{ m.mol.}$$

Dieser Abdampfrückstand besitzt demnach innerhalb der Versuchsfehler genau die Zusammensetzung der Lösung; er enthält also das gesamte neue Salz in fester Form, und *damit kann die Existenz des Trithionites in fester Form als bewiesen angesprochen werden.*

Der Inhalt der Schale II wurde wie I behandelt, jedoch aber noch weiter über Phosphorpentoxyd während der Nacht getrocknet. Titration:

$$x = 2,2 \text{ m.mol.}; y = 3,1 \text{ m.mol.}; z = 1,2 \text{ m.mol.}$$

Das Salz dieser Schale ist also schon in weitgehendem Masse zersetzt; der einzige Unterschied in der Behandlung der beiden Schalen bestand nur in einem schärferen Trocknen von II. Die Folge davon dürfte ein Kristallwasserverlust

des Trithionits gewesen sein, der seinerseits wohl eine Zersetzung nach sich ziehen könnte.

Bei Versuch 30 trat eine ähnlich Zersetzung beim Behandeln der Salze mit Alkohol ein. In diesem Fall wird dem Salze das Kristallwasser durch den Alkohol entzogen, und wäre damit eine Analogie für beide Fälle gefunden.

Wenn nun bewiesen werden könnte, dass das Salz bei Verwendung von verdünnterem Alkohol kristallwasserhaltig und unzersetzt ausfiele, so wäre der Grund der Zersetzung der Schale II gefunden.

Um nun einen Anhaltspunkt zu haben wie stark der Alkohol sein darf damit er die Salze wasserhaltig niederschlägt, habe ich Versuche mit Glaubersalz gemacht.

2 gr Natriumsulfat wurden in 30 ccm Wasser gelöst und durch Zugabe von 70 ccm abs. Alkohol wieder gefällt. Der auf dem Tonteller gut getrocknete Niederschlag enthielt wieder 10 Moleküle Kristallwasser.

Es fällt also das Natriumsulfat aus 70%igem Alkohol wasserhaltig aus.

13 gr des Salzes aus der Schale I wurden in 30 ccm Wasser gelöst und durch Zugabe von 70 ccm Alkohol wieder gefällt. Der auf dem Tonteller getrocknete Niederschlag wog 0,662 gr und war frei von NaJ.

Titration:

$$x = 0,137; y = 1,435; z = 0,100.$$

Das Salz ist also trotzdem wieder zerstört, sodass weitere Versuche auf diesem Wege zwecklos sein dürften.

Versuch 34.

Die Lösung enthielt in 350 ccm:

Trithionit	= 16,0 m. mol.	S = 48,0 m. at.
Sulfit	= 7,2	» S = 7,2
Thiosulfat	= 9,0	» S = 18,0
Sulfat	= 10,8	» S = 10,8 (als Rest).

Da die Behandlung des Salzgemisches mit Alkohol zerstörend auf Trithionit einwirkt, so scheidet diese Trennungsmöglichkeit, um so mehr auch einige andere organische Lösungsmittel, wie Aceton, Methylalkohol etc. gleichfalls Zersetzungen hervorrufen.

Weit besser schien mir daher die Verwendung von Schwefelsäure zur Neutralisation der Basen, da das dadurch entstandene Natriumsulfat leicht durch bloßes Abkühlen ausgeschieden werden kann.

Die Neutralisation der Lösung geschah in der Weise, dass nach Zugabe von Phenolphthalein; unter kräftigem Schütteln solange Schwefelsäure zugegeben wurde bis die Rotfärbung verschwand (das ist Neutralisation alles Karbonats zu Bikarbonat). Nun wurde die Lösung in einen dickwandigen Erlenmeyer geschüttet und dieser unter ständigem Umschütteln evakuiert.

In dem Masse wie Kohlensäure entweicht und dadurch wieder neutrales Karbonat entsteht, tritt auch die Rotfärbung wieder auf. Man setzt von neuen Schwefelsäure zu, evakuiert u. s. f.. bis zum Schluss die Rotfärbung ausbleibt — ein Zeichen dass nun weder Karbonat noch Bikarbonat in Lösung ist.

Die Titration der auf diese Weise neutralisierten Lösung ergab :

Trithionit = 13,5 m. mol. ; Sulfit = 6,6 m. mol. ; Thiosulfat.
= 6,6 m. mol.

Jetzt wurde die Lösung im Vakuum über konz. Schwefelsäure und dann über Natriumhydrat bis auf 70 ccm eingeeengt, wobei sich 12 gr Glaubersalz ausschieden. Durch Abkühlen der Lösung auf -6°C schieden sich weitere 20 gr Sulfat aus. Die Analyse der Lösung ergab jetzt :

Trithionit =	12,3	m. mol.	S =	36,9	m. at.
Sulfit =	1,6	»	S =	1,6	»
Thiosulfat =	4,8	»	S =	9,6	»
Sulfat =	2,3	»	S =	2,3	»

Aus dieser Analyse ergibt sich, dass die Schwefelsäure sich vorzüglich zur Neutralisation des Alkalis eignet, es ist auch gleichzeitig der grösste Teil des Sulfits mit ausgefallen und der Verlust an Trithionit war bis dahin nur gering. Es ist zu hoffen, dass jetzt durch eine fraktionierte Kristallisation das Trithionit zu gewinnen ist.

Nach dem Stehen der Lösung über Nacht im Vakuum über CaCl_2 schieden sich 0,435 gr Kristalle aus. Diese bestanden aber nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, aus neuem Salz, sondern aus 0,401 gr Sulfat und 0,024 gr Thiosulfat. Durch weiteres Konzentrieren schieden sich 2,356 gr Salz aus, davon war 1,260 gr Sulfat und der Rest war nicht zu identifizieren. Es war also wiederum Zersetzung eingetreten.

Versuch 35.

In 600 ccm Lösung sind enthalten :

Trithionit	= 22,0 m mol	S = 66,0 m.at.
Sulfat	= 14,8 »	S = 14,8 »
Thiosulfat	= 10,3 »	S = 20,6 »
Sulfat	= 41,5 »	S = 41,5 »

Die Neutralisation und Konzentration geschah wie bei dem vorigen Versuch. Es wurde zunächst bis auf 50 ccm konzentriert und von dem bis dahin ausgeschiedenen Sulfat abfiltriert. Dann wurden durch Abkühlen auf -6°C die letzten Reste Sulfat ausgeschieden. Nun wurde die Lösung weiter im Vakuum eingengt, wobei noch ein gr Sulfat ausfiel.

Die bleibenden 15 ccm enthalten jetzt :

Trithionit 14,4 m.mol. ; Sulfat 2,4 m.mol. ; Thiosulfat 6,7 m.mol.

Es gelingt also nach der zuletzt eingeschlagenen Methode eine konzentrierte Lösung des Trithionits, neben wenig Sulfat, Sulfat und Thiosulfat zu erhalten. Aus dem letzten Versuche geht aber hervor, dass durch weiteres Eindam-

pfen bis zur Trockene wiederum Zersetzungsprodukte auskristallisieren.

Das neue Salz scheint demnach in genau neutraler Lösung bis zu einem gewissen Konzentrationsgrad ziemlich beständig zu sein; wird dieser jedoch überschritten, so tritt rasch eine Zersetzung oder auch Umsetzung desselben ein.

Man kann somit auf eine Isolierung des Trithionits durch fraktionierte Kristallisation aus seinen konzentrierten Lösungen nicht mit Sicherheit rechnen.

Eine andere Gewinnungsmöglichkeit desselben aus einer konz. Lösung besteht in der Ausfällbarkeit durch organische Lösungsmittel, oder anorganische Salze.

1. Ausfällungsversuch mittels Methylalkohol.

3 ccm der konc. Lösung wurden mit 6 ccm Methylalkohol versetzt, von dem Niederschlag abfiltriert und dieser in wenig Wasser gelöst, und titriert:

Die 3 ccm enth. urspr.	Nach dem Ausfällen:
Trithionit 2,88 m.mol.	0,06 m.mol.
Sulfit 0,48 »	1,68 »
Thiosulfat 1,34 »	0,32 »

Es trat auch hier wiederum Zersetzung ein.

2. Aussalzversuch mit Kochsalz.

3 ccm der Lösung wurden mit 1 gr fein gepulvertem Kochsalz versetzt, und etwa eine Stunde lang umgerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bestand aus 0,457 gr reinem Kochsalz. Weitere Versuche mit andern Salzen fielen ebenfalls negativ aus.

Aus der Hauptlösung, die in einem verschlossenen Messcylinder aufbewahrt wurde, hatten sich inzwischen 0,998 gr Salz ausgeschieden. Dieses bestand aus:

0,828 gr Sulfit und 0,170 gr Thiosulfat.

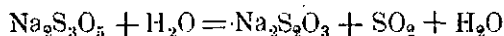
Da die Lösung jedoch keineswegs an den beiden ausgeschiedenen Salzen übersättigt war, andererseits aber eine

weitere Konzentration nicht eingetreten, so bleibt nur übrig, dass sich die Salze neu gebildet haben.

Es muss demnach eine Zersetzung des Trithionits eingetreten sein ; das geht auch aus den nachstehenden Untersuchungsergebnissen eindeutig hervor :

Salze in urspr. Lösung	Ausgeschieden	Noch in Lösung
Trithionit 11,65 m.mol.	—	8,88 m.mol.
Sulfit 2,00 »	3,30 m.mol.	1,50 »
Thiosulfat 5,4 »	0,72 »	7,50 »

Es haben sich sonach $233,0 - 177,8 = 55,2 \frac{1}{10}$ m aeq. oder $\frac{1}{10}$ J aeq. Trithionit zersetzt. Die grosse Menge ausgeschiedenen Sulfits deutet auf eine Hydrolyse des Salzes nach Gleichung VI b :



Demnach entstehen aus 2 Äquivalenten Trithionit 2 Aeq. Sulfit und 1 Aeq. Thiosulfat; es müssen sich demnach für die zerstörten 55,2 Aeq. Trithionit 55,2 Aeq. Sulfit und 27,6 Aeq. Thiosulfat in der Lösung und dem ausgeschiedenen Salze finden.

Bilanz:

Salze in der urspr. Lösung	Werte für die theoretische Zersetzung	Gefunden		zusam.
		Lös.	Niedersch.	
Trithionit 233,0	(- 55,2) = 177,8	177,8		177,8
Sulfit 40,0	(+ 52,2) = 92,2	30,0	66,0	96,0
Thiosulfat 54,0	(+ 27,6) = 81,6	75,0	7,2	82,2
Sa in $\frac{1}{10}$ aeq. Jod } 327,0	354,6			356,0

Durch die Zerstörung des Trithionits nach obiger Gleichung muss die Jodaufnahmefähigkeit der Salze um die Hälfte des zerstörten Trithionits zugenommen haben.

$$\text{Jodäquivalenz d. urspr. Lösung} = 327$$

$$\text{Trithionit zerstört} = 55,2 \text{ also } + 27,6$$

$$\text{Sa} = 354,6$$

$$\text{gefunden} = 356,01/10 \text{ J aeq.}$$

Hieraus geht in eindeutiger Weise hervor, wie das Trithionit sich in bestimmten Fällen zersetzt und wenn man nun noch die Alkalinität der Lösung vor und nach der Zersetzung feststellt, so hat man noch einen *indirekten Beweis für die Existenz des Trithionits*.

Versuch 36.

Die Lösung enthält in 80 ccm:

Trithionit	= 24,0 m.mol.	S = 72,0 m.at.
Thiosulfat	= 3,2 »	S = 6,4 »
Sulfat	= 11,8 »	S = 11,8 »

Beim vorigen Versuch trat beim bloßen Stehen der konz. Lösung über Nacht im Messzylinder eine starke Hydrolyse ein. Es wirft sich nun die Frage auf, ob man dem durch sehr rasches Eindampfen entgegenzutreten kann.

5 ccm der konz. Lösung wurden über P_2O_5 innerhalb 20 Minuten im Vakuum zur Trockene eingedampft, wieder in Wasser gelöst und titriert.

Vor dem Eindampfen		Nach dem Eindampfen	
x = 1,50 m.mol.	S = 4,50 m.at.	1,10 m.mol.	S = 3,30 m at.
y = —	» S = —	0,40 »	S = 0,40 »
z = 0,20	» S = 0,40	0,40 »	S = 1,20 »
s = 0,67	» S = 0,67	0,62 »	S = 0,62 »

Es zeigt sich auch hier wieder, wie so häufig, dass, wenn man mit ganz kleinen Mengen und sehr rasch arbeitet *das Trithionit in fester Form mit den begleitenden Salzen unverunreinigt relativ leicht erhalten werden kann*.

53 ccm der konz. Lösung, die während zweier Tagen in einem geschlossenen Messzylinder verwahrt wurden, reagierten nun sauer; zur Neutralisation gegen Phenolphthalein waren 11,8 ccm n/1 NaOH erforderlich.

Dieses Sauerwerden der konz. Lösung bei längerem Stehen

wurde immer beobachtet, gleichgültig ob dieselbe genau neutral, schwach sauer oder alkalisch war.

Auch hier ist wieder die nunmehr sattsam bekannte Hydrolyse eingetreten. Die 53 ccm Lösung enthielten:

Trithionit	= 318,0	1/10 m.aeq.	S = 47,7	m.at.	
Sulfit	= —	»	S ≡ —	»	
Thiosulfat	= 21,8	»	S = 4,3	»	
Sulfat	= 11,2	»	S = 5,6	»	
			als BaSO ₄ gefunden	S = 57,6	m.at.

Nach 2 tägigem Stehen enthielt die Lösung:

Trithionit	= 196,0	1/10 m.aeq.	S = 29,4	m.at.	
Sulfit	= 118,0	»	S = 5,9	»	
Thiosulfat	= 80,0	»	S = 16,1	»	
Sulfat	= 13,2	»	S = 6,6	»	
			als BaSO ₄ gefunden	S = 58,0	m.at.

Da bei der Hydrolyse des Trithionits eine der zerstörten Menge äquivalente Säuremenge frei wird, müssen zur Neutralisation gebraucht werden $318,0 - 196,0 = 122,0$ 1/10 m. aeq. NaOH. Gebraucht wurden (siehe oben) 11,8 ccm n/1 NaOH = 118,0 1/10 m.aeq.

Bei der Zerstörung von 120·1/10 m.aeq. (x) ergibt sich:

Ursprgl. Lösung	Theoretische Werte	Gefunden
Trithionit 318,0	(- 120) = 198	196,0
Sulfit —	(+ 120) = 120	118,0
Thiosulfat 21,8	(+ 60) = 81,8	80,0

Die gefundenen Werte stimmen also mit den berechneten gut überein, auch stimmt die Alkalinität innerhalb der Versuchsfehler genau. Somit kann also *die Hydrolyse des Trithionits zu Sulfit und Thiosulfat als bewiesen angesprochen werden.*

Die Lösung wurde nun im Vakuum noch weiter eingedampft und nochmals durch Ausfrieren gereinigt.

Eine Titration derselben ergab jetzt:

Trithionit	= 105,0	1/10 m.aeq.	= 5,25	m.mol S	= 15,75	m.at.
Sulfit	= 84,0	»	= 4,20	»	S = 4,20	»
Thiosulfat	= 48,0	»	= 4,80	»	S = 9,60	»
Sulfat	= 8,1	»	= 4,05	»	S = 4,05	»
				als BaSO ₄ gefunden	S = 33,60	m.at.

Zur Reindarstellung des Trithionits durch fraktionierte Kristallisation ist diese Lösung jetzt nicht mehr geeignet; ich habe daher mit dem Rest derselben einige Orientierungsversuche durch Aussalzen mittels Aceton vorgenommen.

5 ccm wurden mit 45 ccm reinem Aceton versetzt. Der ausgefällte Niederschlag setzte sich seines kleberigen Zustandes wegen an den Wänden des Kölbchens fest und liess sich daher durch Dekantieren leicht von der Flüssigkeit trennen.

Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und ergab bei der Titration:

Lösung des Niederschlages	Ursprüngliche Lösung		
Na ₂ S ₃ O ₅ = 43,0	1,10 m.aeq.	25,0	1/10 m.aeq.
Na ₂ S O ₃ = 0,8	»	20,0	»
Na ₂ S ₂ O ₃ = 0,5	»	11,5	»

Das Resultat ist sehr überraschend, ich habe den Versuch wiederholt, das Ergebniss war das gleiche. Es schien somit eine Rückbildung des neuen Salzes aus dem anwesenden Sulfit und Thiosulfat vor sich gegangen zu sein, gemäss der



Wenn aber nach obiger Gleichung eine Regeneration statt gehabt hätte, so müsste auch eine entsprechende Menge NaOH in Freiheit gesetzt worden sein. Ich fällte weitere 10 ccm der konz. Lösung mit 90 ccm Aceton. Der in Wasser gelöste Niederschlag reagierte in der That alkalisch gegen Phenolphthalein. Zur Neutralisation brauchte die Lösung 2 ccm HCl n/1, das ist die Hälfte der nach obiger Gleichung zu

erwartende Menge, wenn der ganze Sulfitgehalt der Lösung an der Reaktion teil nimmt.

Titration der Lösung des Niederschlages	Ursprüngliche Lösung
$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5 = 75,8 \text{ 1/10 m. aeq.}$	50 1/10 m. aeq.
$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0 \quad \text{»} \quad \text{»}$	40 » »
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \quad \text{»} \quad \text{»}$	23 » »

Dieses Titrationsergebniss lässt sich jedoch nicht in Einklang bringen mit dem Salzgehalt der Lösung vor dem Ausfällen mit Aceton.

Die gänzliche Abwesenheit von Sulfit und Thiosulfat in der Lösung deutet zunächst auf den erwarteten Zusammenschluss der beiden Körper zu neuem Salze hin. Es müsste in diesem Falle aber eine dem Sulfit äquivalente Menge Trithionit und NaOH entstanden sein; dies ist aber nicht der Fall. Nach Gleich. VII, pag. 55 entstehen aus 2 aequiv. Sulfit plus 1 aequiv. Thiosulfat 2 aequiv. Trithionit und 2 aequiv. NaOH. Da wir in diesem Versuche 40 1/10 m. aequiv. Sulfit neben 23 1/10 m. aequiv. Thiosulfat hatten, so müssten unter dem Einfluss des Acetons 40 1/10 m. aequiv. neues Salz und 40 1/10 m. aequiv. NaOH neu entstanden sein. Konstatirt wurden aber nur

Neues Salz 25,8 1/10 m. aequiv. und
Natriumhydrat 20,0 » »

Bei der Titration der Lösung mit Jod beobachtete ich nun, dass die Jodaufnahme nicht mehr so glatt wie sonst stattfindet. Im Anfang findet die Absorption wie gewöhnlich momentan statt, während später jeder Tropfen einige Sekunden braucht um entfärbt zu werden. Da die in der Lösung sich befindenden Salze alle mit Jod momentan reagieren, so muss sich unter dem Einfluss des Acetons ein neues Salz bezw. eine Verbindung mit Aceton gebildet haben.

Ich studierte nun zunächst das Verhalten des Salzes, das beim Ausfällen mit Aceton aus einer konz. Lösung, die

aus molekularen Anteilen Sulfit und Thiosulfat besteht, erhalten wurde. Das ausgefällte Salz reagiert alkalisch, $\frac{1}{4}$ des gesammten Alkaligehaltes der Lösung findet sich als freies Alkali vor. Die Titration mit Na_2S_2 und die darauffolgende mit Jod verlief ganz so wie bei einem Gemisch von Sulfit und Thiosulfat. Anders dagegen als ein einfaches Sulfit-Thiosulfatgemisch verhielt sich das Salz bei der direkten Titration mit Jod; hier zeigte sich wieder die Erscheinung, dass das Salz (nachdem es natürlich zuvor genau neutralisiert war) von Jod nicht mehr momentan oxydiert wurde. Es muss also eins dieser beiden Salze mit Aceton in eine gegen Jodoxydation beständigere Verbindung übergegangen sein.

Thiosulfat allein mit Aceton ausgefällt hinterlässt kein freies NaOH und verhält sich bei der Titration normal.

Sulfit allein mit Aceton ausgefällt reagiert alkalisch, verhält sich bei der Na_2S_2 -Titration und der daran angeschlossenen Jod-Titration normal, zeigt aber bei der direkten Jodtitration eine auffallend langsame Oxydationsmöglichkeit.

Die Versuche wurden wie folgt angestellt:

5 ccm einer konz. Lösung, enthaltend

Sulfit = 95 $\frac{1}{10}$ m. aeq. (od. $\frac{1}{10}$ J aeq.)

Thiosulfat = 48 » » » »

wurden mit 45 ccm Aceton ausgefällt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Phenolphthalein als Indikator neutralisiert.

Verbraucht wurden 46 ccm $\frac{1}{10}$ HCl .

Titration der Lösung:

$\text{Na}_2\text{S}_2 = 92,0$ ccm $\frac{n}{10}$, hierauf Jod = $93,0$ ccm $\frac{n}{10}$;

direkte Jodtitration: 93 ccm $\frac{J}{10}$.

Beim Erwärmen findet jedoch weitere, rasche Jodaufnahme bis 139 ccm statt.

Legt man nun zur Berechnung des Salzgehaltes, der

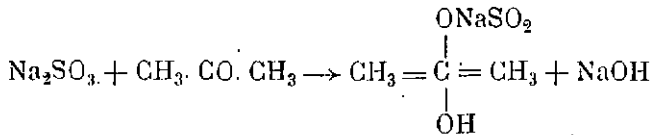
Lösung den Wert 93 der direkten Jodtitration zu Grunde, so erhält man aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y &= 92; & x + y/2 + z &= 93; & x + y + z &= 93 \\ \text{für (x)} &= \text{Neues Salz} &= 92 \text{ 11/0 m.äquiv.} \\ (y) &= \text{Sulfit} &= 0 & \text{''} & \text{''} \\ (z) &= \text{Thiosulfat} &= 0 & \text{''} & \text{''} \end{aligned}$$

Es schien also bei Verwendung dieser Zahlen eine Regeneration bzw. Bildung von neuem Salz aus Sulfit und Thiosulfat vorzuliegen. Setzt man aber für die direkte Jodtitration den anderen und richtigen Wert (139) ein, so kommt man bei der Auflösung der Gleichungen wieder zu den Ausgangssalzen Sulfit und Thiosulfat zurück.

$$\begin{aligned} x + y &= 92; & x + y/2 + z &= 93; & x + y + z &= 139; \text{ hieraus} \\ \text{für (x)} &= \text{Neues Salz} &= 0 \\ (y) &= \text{Sulfit} &= 92 \text{ 1/10 m.äeq.} \\ (z) &= \text{Thiosulfat} &= 47 & \text{''} & \text{''} \end{aligned}$$

Der ganze Vorfall erklärt sich also wie folgt: Versetzt man eine konzentrierte Sulfitlösung mit Aceton, so besteht der ausfallende Niederschlag nicht mehr aus Sulfit, sondern aus einem Gemenge von Acetonbisulfit und Natriumhydroxyd



Diese Bildungsweise des Acetonbisulfits aus neutralem Sulfit und Aceton, unter gleichzeitiger Ausscheidung der halben Alkalimenge des Sulfits als freies NaOH, ist meines Wissens in der Literatur nicht bekannt und hat auch an dieser Stelle sehr überrascht¹.

¹ Durch Herrn Prof. RIVIER werde ich darauf aufmerksam gemacht, dass der Sachverhalt den Photographen bekannt zu sein scheint, wie aus folgendem Passus der Chimie photographique von R. Namias hervorgeht: « Leur action (sc. celle des acétones et des aldéhydes), d'après les auteurs, serait due à ce que les acétones, aussi bien que les aldéhydes, ont une grande tendance à for-

Da nun Acetonbisulfit in der Kälte durch Jod nur sehr langsam oxydiert wird, so erklären sich hieraus die verschiedenen Resultate die bei der direkten Jodtitration erhalten wurden.

Zusammenfassung: Durch Hydrolyse d. h. beim Kochen des neuen Salzes mit Aetznatron bildet sich unter Aufnahme von einem Mol. Aetznatron pro Mol. Trithionit je ein Mol. Sulfit und Thiosulfat. Umgekehrt würde bei einer Kondensation von Sulfit und Thiosulfat zu neuem Salz eine äquivalente Menge Na_2O frei werden. Es wurden nun in der Tat beim Ausfällen einer Sulfit-Thiosulfatlösung mit Aceton in dem Niederschlag grössere Mengen freies Aetznatron konstatiert. Da auch andererseits die Jodaufnahmefähigkeit des ausgefällten Salzes geringer schien, so konnte eine Bildung des neuen Salzes aus Sulfit und Thiosulfat angenommen werden. Bei eingehender Untersuchung zeigte es sich aber, dass dies doch nicht der Fall ist; es bildet sich vielmehr Acetonbisulfit und Aetznatron. Da ersteres in der Kälte von Jod nur sehr langsam oxydiert wird, so wurde die Titration zu früh beendet und dadurch der Jodverbrauch der Lösung als zu gering gefunden. Die Begleiterscheinungen bei der Acetonbisulfitbildung waren sonach, wenigstens in quantitativer Hinsicht, die gleichen, wie bei der vermuteten Bildung von Trithionit aus Sulfit und Thiosulfat. Mit dem Rest der Lösung stellte ich einige Versuche an, etwas über das Verhalten des Trithionits in saurer Lösung zu erfahren.

5 ccm Lösung : Trithionit = 32,2 1/10 m. aeq.
Sulfit = 5,0 » »
Thiosulfat = 2,5 » »

Es wurden 3,2 ccm n HCl (aeq. Trithionit) zugegeben. Die

mer des combinaisons bisulfiteuses; de sorte que, en présence de sulfite de soude, il se formerait une combinaison d'aldéhyde ou d'acétone avec le bisulfite de soude et une partie de la soude du sulfite tendrait à se porter sur le révélateur en agissant ainsi comme un alcali. »

Lösung riecht nach SO_2 . Eine Schwefelausscheidung tritt sofort nicht ein. Zurück mit NaOH nach 10 Minuten: verbraucht 3,1 ccm NaOH.

Versuch 2.

5 ccm Lösung: Trithionit = 30,0 1/10 m. aeq.

Sulfit = 6,5 » »

Thiosulfat = 3,3 » »

Zugegeben wurden 3,65 ccm HCl n (aeq. x und y). Das SO_2 wurden im Vakuum abgesaugt und dann zurücktriert. Die Abnahme der Acidität betrag 0,75 ccm HCl n, also kaum mehr als dem Sulfit entspricht. Eine Titration zeigt das Fehlen des Sulfits an.

Trithionit = 27,5 Sulfit = 0,5 Thiosulfat = 3,0 1/10 m. aeq.
gegen vorher:

Trithionit = 30,0 Sulfit = 6,5 Thiosulfat = 3,3 1/10 m. aeq.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es unter günstigen Bedingungen möglich ist, durch Ansäuern und Entgasen der Lösung im Vakuum dieselbe von Sulfit zu befreien.

Operiert man aber mit grösseren Mengen, die eine längere Zeit in Anspruch nehmen, so tritt auch hier eine Hydrolyse ein. Eigentümlicherweise tritt eine Schwefelausscheidung häufig erst nach Stunden ein, ja bei schwacher Ansäuerung oft überhaupt nicht. Offenbar wird hierbei der Schwefel im status nascendi von beständigeren Verbindungen aufgenommen.

Versuch 37.

Bisher habe ich versucht das Natriumtrithionit zu isolieren. Die Beständigkeit desselben ist aber so gering, dass mir weitere Versuche, das feste Natriumtrithionit in reinem Zustand zu erhalten, zwecklos erschienen.

Bei den folgenden Versuchen habe ich mit Kaliumsalzen operiert und diene dabei reines Kaliumkarbonat als Base.

Die Bereitung der konzentrierten Lösung blieb dabei dieselbe wie bei den Natriumsalzlösungen. Eine vor der Neutralisation mit Schwefelsäure vorgenommene Analyse der vorliegenden Lösung ergab:

$$\begin{array}{r}
 \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_5 = 16,8 \text{ m. mol. S} = 50,4 \text{ m. at.} \\
 \text{K}_2\text{SO}_3 = - \\
 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 = - \\
 \text{K}_2\text{SO}_4 = 27,7 \text{ m. mol. S} = 27,7 \text{ »} \\
 \hline
 \text{S} = 78,1 \text{ m. at.}
 \end{array}$$

Die Lösung wurde ebenfalls, wie schon erwähnt, mit Schwefelsäure neutralisiert und durch Ausfrieren von Sulfat gereinigt. Nach dem letzten Ausfrieren war die Lösung bis auf 15 ccm eingeeengt; und jetzt schieden sich bei weiterem Einengen, im Gegensatz zu den bis dahin ausgeschiedenen derben Sulfatkrystallen, feinfaserige dünne Nadeln aus, die kreuz und quer gelagert die Lösung in kurzer Zeit zum Gestehen brachten. Es schieden sich aus der Lösung von diesem Salz 0,793 gr aus. Dieses erwies sich als indifferent gegenüber Jod, Bisulfid und auch Permanganat. Da die Lösung aber nur Trithionit neben etwas Sulfat enthielt, so kann das ausgeschiedene Salz nur ein Zersetzungst- oder Oxydationsprodukt des Trithionits sein.

Bei der weiteren Konzentration schieden sich nochmals 0,84 gr desselben Salzes aus.

Eine Analyse der noch 7,5 ccm betragenden Mutterlauge ergab:

$$\begin{array}{r}
 \text{Trithionit} = 7,5 \text{ m. mol. enth. S} = 22,5 \text{ m. at.} = 1,9 \text{ gr} \\
 \text{Sulfat} = 0,6 \text{ » » S} = 0,6 \text{ » } = 0,1 \text{ »} \\
 \hline
 \text{gefunden als BaSO}_4 \text{ S} = 23,1 \text{ » } = 2,0 \text{ gr}
 \end{array}$$

Die Mutterlauge enthält demnach vorwiegend Trithionit. 4,5 ccm dieser Lösung konzentrierte ich bis fast zur Trockene und presste die Salze auf dem Tonteller trocken.

Gewicht derselben 0,91 gr. Das Salz ist ebenfalls gegen Jod und Bisulfid beständig.

In den bleibenden 3 ccm Restlösung sind noch enthalten:

Trithionit	= 3,00 m.mol.	entsp.	S 9,00 m.at.
Sulfat	= 0,24 »	»	<u>S 0,24 »</u>
		gefunden als BaSO_4	= S 9,24 m.at.

Die Lösung wurde nun rasch mit Alkohol gefällt und filtriert. Der wieder in Wasser gelöste Niederschlag ergab:

Trithionit	= 1,00 m.mol.	enth.	S 3,0 m.at.
Sulfat	= 0,6 »	»	<u>S 0,6 »</u>
		gefunden als BaSO_4	= S 3,6 m.at.

Demnach fielen nur etwa $\frac{1}{3}$ des Trithionits beim Fällen mit Alkohol aus dieser Lösung aus. Das ausgefällte bestand aus 71% neuem Salz, wenn sein Gewicht der berechneten Summe von Trithionit und Sulfat entsprach. Dies ist aber hier nicht festgestellt worden. Der Rest des Salzes ist in der alkoholischen Lösung zurückgeblieben, diese nahm dann auch beträchtliche Mengen Jod auf.

Versuch 38.

Darstellung der konzentrierten und sulfatfreien Lösung wie im vorigen Versuche.

I. Kristallisation.

Beim weiteren Einengen der Lösung im Vakuum schieden sich 1,53 gr des feinfaserigen, gegen Jod und Bisulfid indifferenten Salzes aus. Zur Identifizierung desselben habe ich in der Folge von allen Fraktionen den Kalium- und Schwefelgehalt bestimmt, da ja bei diesen Salzen die Titrations nicht mehr gebraucht werden können. Die Kaliumbestimmung geschah in der Weise, dass eine gewogene Menge des Salzes im Platintiegel mit konz. Schwefelsäure abgeräucht

und hierauf gegläht wurde. Aus dem zurückbleibenden Kaliumsulfat wurde dann das Kalium berechnet.

Zur Schwefelbestimmung wurde 0,1 bis 0,3 gr Salz in Wasser gelöst und nach Zugabe der etwa 5fachen Menge Natriumkarbonat auf 70-80° erwärmt. Hierauf wurde die Lösung mittels Brom oder Chlor oxydiert. In der so vorbereiteten Lösung wurde der Schwefel als BaSO_4 bestimmt.

Die Gewichtsabnahme der einzelnen Salze beim Abrauchen mit Schwefelsäure ist für jedes derselben charakteristisch.

$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_5$ verliert dabei 31,47% seines Gewichtes.

$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ „ „ 35,56% u. s. w.

Die Salze wurden, wenn nichts besonderes dabei bemerkt, auf dem Tonteller getrocknet. Kristallwasser enthielten diese nicht.

Das Salz der ersten Kristallisation hatte beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 25,20%.

Wenn dies ein Gemisch von Trithionit und Sulfat wäre, so ergibt sich aus der Abnahme $\frac{2520}{31,47} = 80\%$ des ersteren und 20% Sulfat. Der Schwefelgehalt dieses Salzes betrug 28,67%. Derjenige eines Gemisches von obiger Zusammensetzung¹ 33,48%. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass kein Salzgemisch von obiger Zusammensetzung vorlag. Nehmen wir nun an, das Trithionit hätte sich zu Trithionat oxydiert, so setzte sich das Salzgemisch zusammen aus $\frac{2520}{35,50} = 71\%$ Trithionat und 29% Sulfat, immer aber in der Annahme dass nur die beiden Salze nebeneinander vorliegen.

Ein Gemisch von 71% Trithionit und 29% Sulfat enthält $0,71 \cdot 35,53 + 0,29 \cdot 18,40 = 25,22 + 5,33 = 30,55\%$ S.

¹ Es enthalten in Gewichtsprozenten :

Trithionit	Trithionat	Sulfat
37,70% S	35,53% S	18,40% S
30,71% K	28,94% K	44,82% K
31,49% O	35,53% O	36,78% O

Dies Salz der I. Kristallisation enthielt 28,67% S: man sieht schon hieraus dass weder reines Trithionit noch reines Trithionat neben Sulfat vorliegt, gleichviel passen aber die Werte für Trithionat und Sulfat schon recht gut.

Aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation wurden durch fraktioniertes Eindampfen im Vakuum über konz. Schwefelsäure weitere 3 Kristallisationen erhalten.

- II. Kristallisation : 2,795 gr Salz
Gewichtsabnahme beim Abrauchen = 16,55 %
- III. Kristallisation : 1.853 gr Salz
Gewichtsabnahme beim Abrauchen = 23,20 %
- IV. Kristallisation : 3,407 gr Salz
Gewichtsabnahme beim Abrauchen = 23,06 %.

Bei allen den so erhaltenen Kristallisationen ist die charakteristische feinfaserige Kristallform vorherrschend. Oxydationsfähig durch Jod und Bisulfid war nur teilweise das Salz der IV. Kristallisation. 0,7094 gr desselben löste ich in Wasser auf, die Lösung reagierte sauer gegen Lackmuspapier und brauchte zur Neutralisation 4 ccm NaOH n/10.

Das Salz der letzten Kristallisation, das noch gegen Jod reagierte, war also schon ein hydrolytisches Zersetzungsprodukt. Die Titration desselben ergab :

$$\begin{array}{rcl} \text{Trithionit} & = 0,437 \text{ m.mol.} & = 0,1107 \text{ gr} \\ \text{Sulfit} & = 0,370 & \text{ » } = 0,0585 \text{ »} \\ \text{Sulfat} & = 1,375 & \text{ » } = \underline{0,2606} \\ & & 0,4300 \text{ gr.} \end{array}$$

In Lösung waren 0,7094 gr.

Das Salz der I. Kristallisation enthielt neben Trithionit bzw. Trithionat 20 bzw. 29 % Sulfat. Ich habe nun durch Zugabe der theoretischen Menge BaJ_2 20 % Sulfat aus dem Salzgemisch entfernt. Von den so erhaltenen Salz wurde :

1. durch Abrauchen der Gewichtsverlust bestimmt.
2. aus dem dabei erhaltenen Kaliumsulfat das Kalium berechnet.

3. der Schwefelgehalt bestimmt.

ad. 1. 0,1343 gr Salz wiegen nach dem Abrauchen 0,0935 gr.
der Gewichtsverlust beträgt: $\frac{30,45}{100}\%$

ad. 2: 0,0935 gr Kaliumsulfat enthalten 0,04236 gr Kalium,
der Kaliumgehalt demnach: $\frac{31,54}{100}\%$

ad. 3: 0,1238 gr. Salz ergaben 0,3348 gr $\text{BaSO}_4 = 0,0459$ gr S.
und der Schwefelgehalt somit: $\frac{37,10}{100}\%$

Betrachten wir das Salz wiederum zunächst als ein Gemisch von Trithionit und Sulfat, so berechnet sich das Erstere aus der Abnahme beim Abrauchen in der bekannten Weise:

$$\frac{\text{Abnahme d. Gemisches}}{\text{Abnahme d. } \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_5} = \frac{30,45\%}{31,47\%} = 96,7\% \text{ K}_2\text{S}_3\text{O}_5$$

Ein aus $96,74\%$ Trithionit und $3,26\%$ Sulfat bestehendes enthält nun theoretisch:

Schwefel = $37,16\%$ und Kalium = $31,24\%$
gefunden: » = $\frac{37,10}{100}\%$ und » = $\frac{31,54}{100}\%$

Betrachten wie nun dasselbe Salz als ein Gemenge von Trithionat und Sulfat, so hat man:

$$\frac{\text{Abnahme d. Gemisches}}{\text{Abnahme d. } \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6} = \frac{30,45\%}{35,56\%} = 85,56\% \text{ K}_2\text{S}_3\text{O}_6$$

Ein Salzgemisch bestehend aus $85,56\%$ Trithionat und $14,44\%$ Sulfat enthält in Prozenten:

Schwefel = $33,07\%$ und Kalium = $31,02\%$
gefunden: » = $\frac{37,10}{100}\%$ » = $\frac{31,54}{100}\%$

Aus diesen Bruttoanalysen geht aber — selbst wenn sie genau stimmen sollten — nicht eindeutig hervor, dass es sich in der Tat um Mischungen der angenommenen Salze handelt; vielmehr müssen die einzelnen Salze noch als solche erkannt werden. Dies ist aber deshalb nicht leicht, weil charakteristische Reaktionen für dieselben nicht bekannt sind

und Jod und Bisulfid ja nicht mehr auf die einmal ausgeschiedenen Salze einwirkt.

Zur weiteren Identifizierung der Salze hat mich BILLETTER auf eine von ihm erdachte Untersuchungsmethode aufmerksam gemacht, die auf dem Verhalten der thionsauren Salze beim Erhitzen in einem dünnen einseitig geschlossenen Glasröhrchen beruht. Die verschiedenen thionsauren Salze zerfallen in der Hitze in Sulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel, und sind die Verhältnisse dieser entstehenden Produkte für jedes Salz charakteristisch. So geben z. B. :

1. $K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$
2. $K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S$
3. $K_2S_4O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + 2S$
4. $2K_2S_3O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2 + 3S$
5. $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S + 4S$

Es ergeben sich demnach folgende Verhältnisse in Mol. :

	a) Rückstand $K_2SO_4 + K_2S$	b) subl. Teil Schwefel	c) flücht. Teil Schwefeldioxyd
1.	1	—	1
2.	1	1	1
3.	1	2	1
4.	2	3	1
5.	3 (+ K_2S)	4	—

Das Experiment wird wie folgt ausgeführt: Man glüht das zu untersuchende Salz in einem langen, dünnen einseitig geschlossenen Glasröhrchen; Schwefeldioxyd entweicht und Schwefel verdichtet sich im oberen, kalten Teile des Röhrchens; Sulfat und eventuell Schwefelkalium bleiben zurück. Man wiegt das Röhrchen samt Inhalt vor und nach dem Glühen: Der Gewichtsverlust = SO_2 . Darauf wird das Röhrchen so entzwei geschnitten, dass der eine Teil den gesamten sublimierten Schwefel und der andere den Rückstand birgt. Von beiden wird nun Brutto und Tara (letztere durch Ausputzen und Waschen für Sulfat und Sulfid, durch Glühen

für Schwefel) bestimmt. Es ist zweckmässig, über das Salz einen Quarzwollestopfen zu setzen, sowie auch das Rohrende durch einen solchen zu verschliessen.

Die Methode wurde mit reinem Trithionat, Tetrathionat und Thiosulfat geprüft und richtig befunden.

Ich habe mittels dieser Methode das Salz der III. Kristallisation untersucht:

Gewicht v. Rohr + Substanz	= 4,2361 gr
» v. »	leer = 3,9821 »
Gewicht der Substanz	= 0,2540 gr

Nach dem langsamen Erhitzen der Substanz bis zur schwachen Rotglut liess ich das Röhrchen im Exsiccator erkalten.

Gewicht vor dem Glühen	= 4,2361 gr
» nach »	= 4,19144 »
Gewichtverlust = SO ₂	= 0,0412 gr
	= 0,644 m.mol.

Nach dem Durchschneiden des Röhrchens hat man:

Teil I. Gewicht v. Rohr + Schwefel	= 2,9354 gr.
» v. »	leer = 2,9144 »
Differenz = S	= 0,0210 gr
	= 0,0656 m.at.
Teil II. Gewicht v. Rohr + Rückstand	= 1,2595 gr
» v. »	leer = 1,0598 »
Differenz = K ₂ SO ₄	= 0,1997 gr
	= 1,148 m.mol.

Bei einem Gemisch mit Sulfat genügen die Verhältnisse von b : c (siehe pag. 66) zur Charakteristik des mitanwesenden Salzes. Wir haben $b : c = 0,656 : 0,644 = 1,02 : 1,00$ gleich (2) dem Verhältnis für Trithionat, recht genau.

Da sich bei dieser Zersetzungsanalyse aus einem Molekül Trithionat je ein Molekül Sulfat und ein Molekül SO₂, sowie ein Atom S bildet (siehe (2) pag. 66), so enthält das Salz

0,644 m. mol = 0,1739 gr Trithionat neben (0,2540 — 0,1739) = 0,0801 gr Sulfat. Der Glührückstand des Salzes setzt sich demnach zusammen aus :

a) dem ursprünglich im Gemisch enth. Sulfat = 0,0801 gr	
b) dem aus 0,644 m. mol Trithionat entstandenen = 0,1132 .	
<hr/>	
zusammen also	0,1933 gr
gefunden wurden	0,1997 .

Das auf diese Weise gewonnene feinfaserige Salz besteht also vorwiegend aus Trithionat, und speziell das der dritten Kristallisation aus :

68,4 % Trithionat und 31,6 % Sulfat.

Wird nun ein solches Gemisch mit Schwefelsäure abgeraucht, so tritt an Stelle des Ersteren eine aequimolekulare Menge Sulfat und beträgt demnach die Gewichtsabnahme

$$66,9 - (174 + 66,9 : 270) = 66,9 - 43,1 = 23,8 \%$$

Gefunden wurde für das Salz der III. Kristallisation (pag. 61) 23,2 %.

Dieses in den letzten Versuchen aufgetretene feinfaserige Salz, das sich gegen Jodlösung als indifferent erwies, war also Trithionat. Woher kommt nun dieses Trithionat ?

Am wahrscheinlichsten schien mir die Annahme, dass es sich um eine Oxydation des Trithionits, sei es durch den Sauerstoff der Luft, oder den im Alkohol gelösten Sauerstoff, handelt und es dürfte dabei dem Neutralisationsgrad sowie dem Konzentrationsgrad eine besondere Rolle zuzuschreiben sein.

Bei den weiteren Versuchen habe ich mich bemüht, jede Berührung der konzentrierten Lösung mit Luft zu vermeiden.

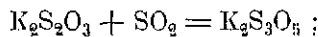
Der zum Ausfällen erforderliche Alkohol wurde nur luftfrei verwendet; beim Öffnen der die konz. Lösung bergenden Exsiccatoren ersetzte ich die Luft durch Kohlensäure, dergleichen wurden alle Filtrationen in einer Kohlensäureatmos-

phäre vorgenommen. Aber auch unter Beobachtung dieser Massnahmen sind die Endprodukte die gleichen geblieben.

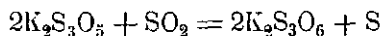
Es kann aber auch an eine Oxydation auf Kosten einer anderen O-haltigen Substanz der Lösung, oder auch eines andern Teiles des Trithionits selbst gedacht werden, dies ist um so wahrscheinlicher, da feststeht, dass das Trithionit sich in konzentrierter Lösung sehr leicht zu Sulfit und Thiosulfat umsetzt.

Anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von schwefeliger Säure auf Kaliumthiosulfat kam Billeter der Zersetzung unseres neuen Salzes auf die Spur. Bekanntlich entsteht dabei im Wesentlichen Trithionat. Der Chemismus dieser Bildung war aber bisher unaufgeklärt.

Aus diesen Versuchen geht nun in eindeutiger Weise hervor, dass sich zunächst ein Salz bildet analog dem unsern nach:



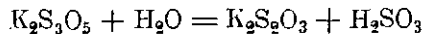
dieses aber oxydiert sich alsdann auf Kosten des Sauerstoffs von freier schwefeliger Säure:



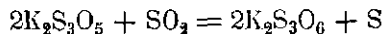
unter Ausscheidung von Schwefel.

Das Gleiche kann zweifellos auch in unserer konzentrierten Lösung stattfinden.

Durch Hydrolyse entsteht freie schwefelige Säure und Thiosulfat gemäss der Gleichung:

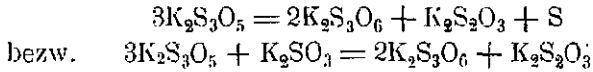


Die dadurch gebildete freie schwefelige Säure wirkt ihrerseits auf noch unzersetztes Trithionit ein und oxydiert dasselbe zu Trithionat unter Freisetzung von Schwefel:



Dieser Schwefel fällt nun in der Regel nicht aus, sondern wird im status nascendi von andern Salzen (schwefelige Säure) wieder aufgenommen (siehe auch pag. 60).

Fasst man die obigen zwei Gleichungen zusammen, so ergibt sich :



Es finden aber zweifellos auch noch Nebenreaktionen, bezw. Reaktionen der einzelnen Bestandteile untereinander statt, z. B. kann das freie Schwefelatom der Thiochwefelsäure an die Trithionsäure übertreten und so Tetrathionat bilden und schwefelige Säure bleibt zurück.

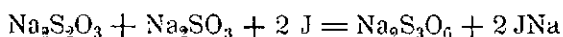
B. WAVRE, der die Fortsetzung der Arbeit übernommen hat, konstatierte bei seinen Versuchen die sofortige primäre Bildung der Trithionsäure, während wir das Auftreten derselben, wie oben auseinandergesetzt, einem sekundären Prozess zuzuschreiben geneigt sind.

Da sich aber nach WAVRE der ganze Autoxydationsprozess ohne Annahme der trithionigen Säure erklären liess, so ergibt sich die Notwendigkeit, diese ganze Frage an Hand der Versuchsergebnisse im Zusammenhang einer eingehenden Diskussion zu unterziehen.

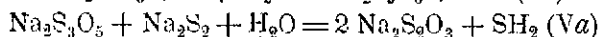
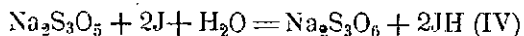
Wir halten die Existenz der trithionigen Säure aufrecht, und glauben zeigen zu können, dass sich in der ersten Periode unserer Arbeit, zumal in allen denjenigen Fällen in denen die Sauerstoffaufnahme kontrolliert worden war, nur trithionige Säure, mit Ausschluss von Trithionsäure gebildet hatte. Das spätere Auftreten von Trithionsäure glauben wir einer allmählig sich geltend machenden Veränderung im Laufe des Autoxydationsprozesses zuschreiben zu müssen, über deren Wesen und Ursachen wir allerdings nichts Bestimmtes anzusagen in der Lage sind, da in den äusseren Versuchsbedingungen wesentlich keine wesentlichen Aenderungen vorgenommen worden waren.

Die Existenz von Salzen einer Säure der Zusammensetzung $H_2S_3O_5$, trithionige Säure genannt, unter den Produkten der Autoxydation von Dimethylxanthogenamid war aus folgenden Tatsachen geschlossen worden:

Qualitativ war in der Lösung neben Schwefelsäure die Gegenwart von schwefeliger Säure und von Thioschwefelsäure nachgewiesen worden; darauf war zur Bestimmung der schwefeligen Säure neben Thioschwefelsäure die Methode der Titration der schwefeligen Säure mittels Na_2S_2 ausgearbeitet worden. In dem Reaktionsprodukt konnte die ursprünglich vorhandene Thioschwefelsäure, nach Abzug der aus der schwefeligen Säure gebildeten, jodometrisch bestimmt werden. Wurde nun aber zur Bestimmung der Summe der beiden Säuren die ursprüngliche Lösung mit Jod titriert, so ergab sich, das die dazu erforderliche Jodmenge ziemlich genau gleich war derjenigen, die bei der Titration des nach Behandlung mit Na_2S_2 vorhandenen Thiosulfates verbraucht worden war, während dem sie diese um die Hälfte der zur Titration der schwefeligen Säure erforderlichen hätte übersteigen sollen. Das vermutete Gemisch von Thioschwefelsäure und schwefeliger Säure verhielt sich demnach so, wie es sich nach Spring unter gewissen Umständen verhalten sollte, nämlich unter Bildung von Trithionsäure gemäss der Gleichung:



Es zeigte sich indess, dass unter gleichen Verhältnissen ein Gemisch der beiden Säuren sich normal verhielt. Angesichts dieser Tatsachen tauchte die Vermutung auf, es könne sich um ein gemischtes Anhydrid der beiden Säuren handeln, das sich sehr wohl in der geschilderten Weise verhalten könne, nämlich gegen Jod nach Gleichung (IV), gegen Natriumbisulfid gemäss der Gleichung (Va), siehe auch pag. 28.



Die Hypothese der Existenz der neuen Verbindung liess sich auf verschiedene Weise kontrollieren:

1. Durch die Aenderung der Alkalinität bei obigen Titrationen.
2. Durch den bei der Autoxydation absorbierten Sauerstoff.
3. Durch die von den gebildeten Säuren gebundene Menge Alkali.

ad. 1: Dass die Alkalinitätsänderung bei den Titrationen mit den aus obigen Gleichungen berechneten übereinstimmt, hat schon H. BERTHOUD gezeigt (Thèse 1905).

ad. 2: Die absorbierten Sauerstoffmengen stimmen in einer grossen Anzahl von Versuchen, wo sie gemessen wurden, aufs Beste mit den nach unsrer Hypothese berechneten überein.

Siehe die Tabelle N^o I und II und H. BERTHOUD, Thèse.

ad. 3: Auf das gesammte an die bei der Autoxydation entstandenen Anionen gebundene Alkali wurde leider erst in den letzten Versuchen Rücksicht genommen, bei denen der aufgenommene Sauerstoff nicht mehr gemessen worden war. (Siehe jedoch Versuch 40, pag. 76). Diese Versuche können nicht mehr als massgebend betrachtet werden für die Prüfung unserer Annahme, da sie, wie der oben citierte Versuch 40 beweist, schon der Periode angehören, in der die unerklärte Aenderung im Verlauf der Autoxydation eingetreten war.

Vergleichen wir jetzt die gewonnenen Resultate mit denen, die sich ergeben müssten, wenn von der Entstehung der trithionigen Säure abgesehen und nur die Bildung von Trithionsäure in Betracht gezogen wird:

Trithionsaures Alkali wird in der Kälte von Jod, wenigstens in der bei einer gewöhnlichen Jodtitration verlaufenden Zeit, nicht verändert.

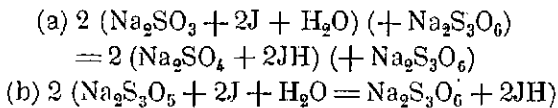
Trithionsaures Natrium wird von Schwefelnatrium glatt in thioschwefelsaures Natrium übergeführt nach der Gleichung:



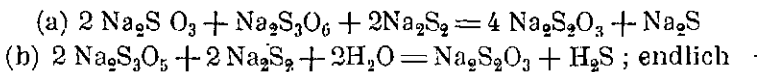
ebenso durch Natriumbisulfid unter Abscheidung von Schwefel, unbeschadet der Wirkung des Bisulfides auf Sulfit, das durch den verfügbaren Schwefel ebenso wie in Abwesenheit von Trithionat in Thiosulfat übergeführt wird.

Man ersieht hieraus, dass bei den Titrationen mit Jod und Natriumbisulfid ein Gemisch von zwei mol. Sulfit und einem mol. Trithionat (a) dieselben Resultate ergibt wie zwei mol. Trithionit (b). Beide Systeme verbrauchen nämlich:

1. bei der direkten Titration mit Jod 4 at. J nach:



2. bei der Titration mit Natriumbisulfid 2 Mol. Na_2S_2 , nach:

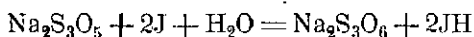


3. bei der Titration des in (2) gebildeten Thiosulfats 4 at. J.
Die in allen unsern Versuchen aus solchen Titrationen berechneten Mengen Trithionit können demnach, insofern nur diese Titrationen in Betracht kommen, stets durch die äquivalenten Mengen Trithionat ersetzt werden. Nehmen wir nun diesen Ersatz vor, so ergeben sich die nachstehenden Folgerungen:

I. — Aciditätsänderungen bei den Titrationen (Methylorange).

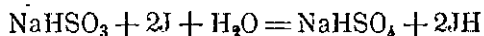
1. Titration mit Jod.

a) für Trithionit, das als gegen Methylorange neutral anzusehen ist: Es entstehen 2 aeq. Säure auf 1 Mol. Trithionit



b) für Sulfit und Trithionat: Letzteres kommt nicht in Betracht; das Sulfit ist in der gegen Methylorange neutralen

Lösung als saures Salz enthalten: Es entstehen 3 aeq. Säure auf 1 Mol. Sulfit (und 1/2 Mol. Trithionat):



Aus zwei von H. BERTHOUD angestellten Versuchen (Thèse, pag. 56, 57) berechnen sich 2,22 und 1,81 im Mittel 2,01 aeq. Da diese Bestimmungen nur vorgenommen worden waren zur Bestätigung der schon aus den Titrationsen mit Jod und Bisulfid zur Evidenz erhellenden Tatsache, dass es sich nicht um ein Gemisch von Sulfit und Thiosulfat handle, haben wir sie leider nicht wiederholt.

II. — Absorbierter Sauerstoff.

Die Bildung von 2 Mol. Trithionit (Oxyd S_3O_4) erfordert 6 At. Schwefel und 8 At. Sauerstoff, die Bildung der äquivalenten Mengen schwefeliger Säure (2 mol. Oxyd SO_2) und Trithionsäure (1 Mol. Oxyd S_3O_5) verlangt 5 At. Schwefel und 9 At. Sauerstoff. Da die bei der Autoxydation gebildete Schwefelsäure aus der Differenz bestimmt wurde, so muss das fehlende Schwefelatom als Schwefelsäure in Rechnung gesetzt werden, zu deren Bildung 3 At. Sauerstoff erforderlich sind. D. h. also: Wenn statt trithioniger Säure (2 Mol.) schwefelige Säure (2 Mol.) und Trithionsäure (1 Mol.) in Rechnung gesetzt werden, so sind aus 6 Schwefelatomen, die auf Rechnung von trithioniger Säure gesetzt worden waren, entstanden 2 Mol. schwefelige Säure (2SO_2), 1 Mol. Trithionsäure (S_3O_5) und 1 Mol. Schwefelsäure (SO_3) zu deren Bildung insgesamt 12 At. Sauerstoff notwendig waren, anstatt der 8 für die trithionige Säure erforderlichen. Die insgesamt in dem Produkt der Autoxydation enthaltene Sauerstoffmenge berechnet sich demnach bei Annahme von Trithionsäure zu einem Betrag, der um die Hälfte des für die trithionige Säure in Rechnung gesetzten höher ist, als der bei Annahme von trithioniger Säure berechnete.

Wird die vorstehende Berechnung auf die dafür in Betracht-

kommenden Versuche der Zahlentafel IV angewandt, so ergibt sich folgendes Resultat :

ZAHLENTAFEL IV

Versuch	O für S ₂ O ₃	+ für S ₂ O ₃ ($\frac{1}{2}$ O v. S ₂ O ₃)	Total für S ₂ O ₃	Absorbiert	S ₂ O ₃ %	S ₂ O ₃ %
1	18,08	2,28	20,36	18,11	99,8	112,4
5	46,47	6,82	53,29	26,20	100,6	115,4
8	76,5	10,6	87,1	80,0	95,6	109,0
9	34,7	5,2	39,9	35,4	98,3	113,0
11	68,13	6,7	74,83	68,4	99,6	109,3
10	18,92	2,7	21,62	19,2	98,5	112,5
12	47,8	6,0	53,8	49,0	97,6	109,8
13	66,6	8,5	75,1	68,0	98,8	110,4
14	148,5	22,4	170,9	148,0	100,4	115,5
15	28,1	4,4	32,5	29,0	97,0	112,0
16	62,1	6,25	68,35	63,0	98,7	108,5
17	153,1	9,0	162,1	153,5	99,0	106,3
18	81,5	13,8	95,3	83,0	98,3	114,9
21	229,0	33,6	262,6	235,0	97,5	111,6
			Im Mittel also		98,5	111,5
40	196,8	32,0	228,8	236,0	83,4	97,1

Der berechnete Sauerstoffgehalt der Autoxydationsprodukte, ausgedrückt in Prozenten des tatsächlich absorbierten Sauerstoffs, beträgt im Mittel von 14 Versuchen bei Annahme von trithioniger Säure 98,55 %
 bei Ersatz derselben durch Trithionsäure 111,5 %

Zieht man noch in Betracht, dass für den ersten Fall die Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen eine recht befriedigende war (mittlere Abweichung von Mittel 1,12 %), während sie im zweiten schon beträchtlich mehr zu wünschen übrig lässt (id. 2,8 %), so erscheint dieser Befund als ein sehr schwer wiegendes und kaum umzustossendes Argument für die Existenz der trithionigen Säure (siehe auch Versuch 40, pag. 76).

III. — Das an die bei der Antoxydation gebildeten Säuren gebundene Alkali ist leider bei den Versuchen, wo wir noch ohne Zweifel die Trithionit-Oxydationszwischenstufe in der wässerigen Lösung hatten, nicht bestimmt worden. Erst als die letzten Versuche als Endprodukt Trithionat zu Tage förderten habe ich auch den Alkaliverbrauch bei der Antoxydation festgestellt. Hierbei zeigte sich nun, im Gegensatz zu allen Versuchen auf den Zahlentafeln I und II, dass die Sauerstoffmengen der bei der Antoxydation entstandenen Salze nicht mehr mit dem gemessenen Sauerstoff übereinstimmt, dergleichen ist auch der Alkaligehalt der Lösung grösser als derjenige der sich bei Annahme von Trithionit berechnet. Ich lasse den Versuch hier folgen :

Versuch 40.

Substanz = 12,043 gr = 90,5 m.mol.

Base = 47,0 gr Soda = 164,3 m.mol.

Abs. Sauerstoff = 2940 ccm; red. Volum 2650 ccm = 236 m.at.

Titration der Lösung :

$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$	= 16 m.mol.	S = 48,0 m.at.	O = 64,0 m.at.
Na_2SO_3	= 7,2 »	S = 7,2 »	O = 14,4 »
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 9,0 »	S = 18,0 »	O = 18,0 »
Na_2SO_4	= 6,8 »	S = 6,8 »	O = 20,4 »
<hr/>			
gefunden als BaSO_4		S = 80,0 m.at.	O = 116,8 m.at.
im Urethan :			O = 80,0 »
wiedergefunden			O = 196,8 m.at. = 83,4%
gemessen			O = 236 m.at.

Von der 360 ccm betragenden Lösung waren 25 ccm zur Titration verbraucht worden, die bleibenden 335 ccm wurden hierauf mit Schwefelsäure 6,9 n gegen Phenolphthalein in der bekannten Weise neutralisiert. Die Lösung verbrauchte :

1. bis z. Entfärbung d. Phenolphthaleins. . . . 37,3 ccm n/1
2. » keine Rotfärbung mehr auftritt. . . . 149,0 »

Die bei der Autoxydation entstandenen Salze haben demnach verbraucht: $149,0 - 37,3 = 101,7$ *ccm NaOH n/1* bezw. m.aeq. Auf diese 335 *ccm* Lösung entfallen von den angewandten 328,6 m.aeq. Soda: $328,6 : 360 = x : 335 = 305$ *ccm NaOH*.

Unter Annahme von Trithioniger Säure enthält die Lösung (335 *ccm*).

$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5 = 14,9$	m.mol.	Na = 29,8	m.at.
$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 6,7$	»	Na = 13,4	»
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 8,37$	»	Na = 16,7	»
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6,3$	»	Na = 12,6	»
Sa		<u>Na = 72,5</u>	<i>m.at.</i>

Die Lösung verbrauchte aber Na = 101,7 m.at.

Ersetzt man nun das Trithionit durch aequivalente Mengen Sulfit und Trithionat, also für 2 Mol. Trithionit 2 Mol. Sulfit und 1 Mol. Trithionat (+ 1 Mol. Sulfat) so hat man :

1. für die Sauerstoffberechnung (360 *ccm*):

$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 = 8,0$	m.mol.	S = 24,0	m.at.	O = 40,0	m.at.
$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 23,2$	»	S = 23,2	»	O = 46,4	»
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9,0$	»	S = 18,0	»	O = 18,0	»
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 14,8$	»	S = 14,8	»	O = 44,4	»
		<u>S = 80,0</u>	<u>m.at.</u>	<u>O = 144,8</u>	<u>m.at.</u>
		im Urethan		O = 80,0	»
		Sa		<u>O = 228,8</u>	<u>m.at.</u>
		gemessen		O = 236	m.at.

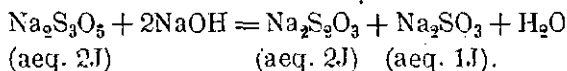
2. für die Alkaliberechnung (335 *ccm*):

$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 = 7,4$	m.mol.	Na = 14,8	m.at.
$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 21,6$	»	Na = 43,2	»
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 8,38$	»	Na = 16,8	»
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 13,4$	»	Na = 26,8	»
Sa		<u>Na = 101,6</u>	<u>m.at.</u>

Die Alkalibestimmung ergab . . . Na = 101,7 m.at.

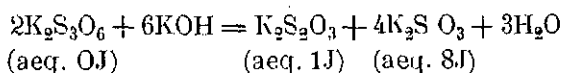
Man ersieht hieraus leicht, dass sowohl die Sauerstoff- als auch die Alkalibilanz recht genau für die Anwesenheit von Trithionat-Sulfit, nicht aber für Trithionit passen, und es bestätigt sich somit die unerklärte Veränderung des Autoxydationsvorganges gegen Ende unserer Versuche.

Ein weiteres Argument für die Existenz des Trithionits in unsern Lösungen haben wir in dem Beweis der Hydrolyse des Trithionits nach der Gleichung (siehe Versuch 35 und 36):



Diese Hydrolyse stimmt sowohl hinsichtlich des dazu erforderlichen Alkalis, sowie auch der grösseren Jodaufnahmefähigkeit.

Dagegen verläuft die, viel langsamer verlaufende, Hydrolyse des Trithionats nach der Gleichung:



Endlich ist noch folgender Erwägung über den Mechanismus der Autoxydation zu gedenken.

Das Trithionit muss entstanden gedacht werden durch Anlagerung von SO_2 an Thiosulfat; das primär gebildete SO verbindet sich zum Teil mit Alkali zu Thiosulfat, zum grösseren Teil wird es sofort weiteroxydiert zu SO_2 . Von diesem wird *in statu nascendi* eine dem gebildeten Thiosulfat äquivalente Menge zur Bildung von Trithionit verbraucht, der Rest wird weiter zu Schwefelsäure oxydiert. Das Trithionit wird langsam vom überschüssigen Alkali zu Thiosulfat und Sulfit hydrolysiert. Dieser Auffassung entsprechend konstatieren wir, dass, wenn wir die Gesamtmengen von Thiosulfat und von schwefeliger Säure, d. h. die Summen der als solcher vorhandenen und der zu trithioniger Säure verbundenen miteinander vergleichen, der Ueberschuss der einen über die andere in der Regel nur gering ist: Er beträgt in der Tat, wenn wir den Versuch mit Zinkoxyd und

den einen mit Mononatriumkarbonat ausnehmen, im Mittel 6,7 %.

Nehmen wir dagegen Trithionat an, so entspricht obigem ein Verhältniss von 1 Mol. Trithionat zu annähernd 2 Mol. (meist wenig mehr) Sulfit und wechselnden kleinen Mengen Thiosulfat. Ein Grund für ein annähernd konstantes Verhältniss zwischen Trithionat und Sulfit lässt sich aber nicht angeben. Besonders auffallend ist aber, dass *nie mehr als ein mol Trithionat auf zwei Mol. Sulfit* vorhanden wären. In der Tat: Aus den Gleichungen auf pag. 71 ersieht man, dass im Fall eines Ueberschusses an Trithionat in (3) mehr Jod verbraucht würde als in (1). Ein solches Resultat ergäbe aber, wenn es nach dem Schema pag. 71 auf Trithionat berechnet würde, $n'' > n$ und folglich $y = 2(n - n'')$ negativ, d. h. ein negative Menge Sulfit. Ein derartiges Resultat ist aber nie in einem die Versuchsfehler übersteigenden Grad konstatiert worden.

Die obigen Ausführungen resümierend ergibt sich :

1. Die absorbierten Sauerstoffmengen stimmen fast stets genügend, meist ganz vorzüglich mit den unter Annahme von Trithionit, nicht aber mit den für Trithionat berechneten überein.
2. Als bei den letzten Versuchen Trithionat auftrat, entsprach der absorbierte Sauerstoff, sowie auch das Alkali dem für die Bildung von Trithionat erforderlichen.
3. Die Produkte der Hydrolyse passen für Trithionit, nicht aber für Trithionat.
4. Die bei den Tritrationen gebildeten Aciditäten stimmen für Trithionit nicht aber für Trithionat.
5. Die Salzlösungen verhalten sich so, als ob sie neben Sulfat nur Trithionit und einen gewissen Prozentsatz seiner Hydrolyseprodukte, neben einem meist nur geringen Ueberschuss des einen derselben enthielten, während bei Annahme von Trithionat dieses stets von *mindestens* zwei Mol. Sulfit begleitet wäre, ein Verhältniss für dessen Existenz kein plausibler Grund angegeben werden kann.

Inhaltsverzeichnis

	Pag.
EINLEITUNG	9
THEORETISCHER TEIL	11
EXPERIMENTELLER TEIL	19
Ausgangsmaterialien.	19
I. Autoxydation des Dimethylxanthogenamids	25
II. Isolierungsversuche.	40
