

Was die Anwendung der Methode für praktische Zwecke anlangt, so möchte ich z. B. auf die Bestimmung des Gesamtschwefels in schwefelhaltigen Laugen, Sodarückständen, ferner auf die Anwendung zur Analyse der Polysulfide des Ultramarins u. s. w. aufmerksam machen. Einige der letztgenannten Anwendungen werden zur Zeit im hiesigen Laboratorium einer Prüfung unterworfen.

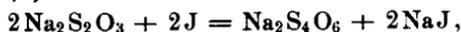
Die in neuester Zeit von Osmond¹⁾ in Vorschlag gebrachte Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels als Schwefelwasserstoff kann gewissermassen als Ergänzung der eben geschilderten Methode für Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden, dienen.

München, den 4. Juli 1885. Chemisches Laboratorium a. d. Kgl. technischen Hochschule.

369. Nicolaus von Klobukow: Ueber eine bequeme Darstellungsweise der Tetrathionsauren Alkalisalze.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der Prüfung der von mir in Vorschlag gebrachten Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Schwefels²⁾ beschäftigte ich mich unter Anderem mit der Darstellung des tetrathionsauren Natriums, da ein fertiges Präparat mir nicht zur Verfügung stand. Es gelang mir nach mehreren Versuchen eine höchst einfache und so zu sagen elegante directe Darstellungsweise der genannten Verbindung ausfindig zu machen, die ich an dieser Stelle kurz beschreiben möchte. Meine Darstellungsmethode beruht auf der Bildung der Tetrathionsäure nach der bekannten einfachen Reaction von Fodos und Gélis,³⁾



welche bereits von den genannten Chemikern, namentlich aber von Kessler⁴⁾ vorgeschlagen wurde, jedoch in Bezug auf die Ausführung den übrigen, sonst durchweg umständlichen Methoden dennoch nachsteht.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 43, 70. — Diese Berichte XVIII, Ref. 343.

²⁾ s. d. vorherg. Abhandlung.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. 28, 471 u. f.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. 47, 33 u. f.

Die Hauptschwierigkeit liegt nämlich in der Trennung beider gebildeten Verbindungen: NaJ u. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, bevor eine Zersetzung des letzteren eingetreten ist; concentrirte, wässrige Lösungen von tetrathionsauren Alkalisalzen sind besonders bei Gegenwart von Basen und fremden Salzen höchst unbeständig. Kessler und andere nehmen an, dass bei der hier stattfindenden Zersetzung, stets, unter Abspaltung eines Atoms Schwefel, die Bildung der Trithionsäure vor sich gehe, dass also keine schweflige Säure aufträte; sein Verfahren nun (siehe a. o. O.) besteht in der systematischen Trennung des beim Einwirken von Jod auf unterschwefligsaures Natrium in Lösungen sich bildenden Schwefels, tetrathionsauren Natriums und trithionsauren Natriums.

Bei meinen Versuchen kam ich auf einen Kunstgriff, bei dessen Anwendung auch nicht die geringste Spur von Zersetzung des tetrathionsauren Salzes sich wahrnehmen liess. Vermischt man nämlich die in äquivalenten Mengen vorhandenen trockenen Substanzen mit einander und lässt sie dann, durch Zusatz von ganz wenig Wasser, auf einander einwirken, d. h. mit anderen Worten: lässt man die Auflösung und gegenseitige Einwirkung von Jod und unterschwefligsaurem Natrium gleichzeitig vor sich gehen, so lässt sich in diesen Flüssigkeiten von der denkbar grössten Concentration innerhalb der ersten 5 — 10 Minuten keine Spur von Zersetzung wahrnehmen. Bringt man nun das Gemisch der beiden Verbindungen möglichst concentrirt in Alkohol hinein, so fällt dabei sofort das tetrathionsaure Salz fast vollständig als fein krystallinischer Niederschlag aus, während das Jodnatrium grösstenteils sich in Alkohol auflöst bezw. durch Auswaschen mit Alkohol von dem tetrathionsauren Natrium getrennt wird.

Die Ursache der raschen Zersetzung des tetrathionsauren Salzes beim Verfahren von Kessler liegt auf der Hand: er vermischt bereits vorhandene Lösungen von Jod und unterschwefligsaurem Salz, wobei Wärme entwickelt wird;¹⁾ bei mir entsteht eine bedeutende Temperaturerniedrigung (5° — 8°), weil nämlich die bei der Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium verbrauchte Wärme grösser ist als die Reactionswärme bei der Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natrium; die Wirkung des

¹⁾ In der Originalabhandlung von Kessler (a. o. O p. 34.) lesen wir unter Anderem, wenn »durch sehr allmähliges Zusetzen von Jod zur concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Salz eine zu starke Erwärmung verhütet wird, so zerfällt nur ein geringer Theil des tetrathionsauren Salzes in Trithionsäure und Schwefel« etc. Also wusste auch Kessler um die Bedingungen der Zersetzung.

Alkohols, in welchem das tetrathionsaure Salz unlöslich ist, bedarf keiner näheren Erläuterung.

Die Darstellung selbst besteht im Folgenden:

Fein zerriebenes Jod und unterschwefligsaures Alkali werden in eine gemeinschaftliche Schale gebracht, man gibt möglichst wenig Wasser zu und zerreibt das Gemisch, bis die Auflösung eingetreten ist; nun setzt man von der einen oder anderen Verbindung kleine Portionen zu, bis der Sättigungspunkt nahezu eingetreten ist, (was an der auftretenden gelben Jodfärbung zu erkennen ist) und bringt die syropdicke Flüssigkeit in eine Flasche mit Alkohol hinein. Es fällt sofort das tetrathionsaure Salz als schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus; verschwindet beim Schütteln die Jodfärbung, so setzt man noch etwas Jod zu, bis die Jodfärbung beim Schütteln und einigem Stehen nicht verschwindet. Haben wir unter den angeführten Bedingungen gearbeitet, so gewährt uns die bleibende Jodfärbung die Ueberzeugung, dass weder überschüssiges unterschwefligsaures Natrium vorhanden ist, noch irgend eine Zersetzung unter Auftreten von SO_2 stattgefunden hat. Nach 2 — 3 Stunden Stehen bringt man den Niederschlag auf ein Filter, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis keine Reaction auf Jodnatrium im Filtrate (bezw. in einer Probe des Niederschlags) nachzuweisen ist; alsdann wird der Niederschlag in lauwarmem Wasser aufgelöst, (er löst sich vollständig auf, keine Spur von Schwefel hinterlassend!) und krystallisirt unter Zusatz von Alkohol im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure aus.

Noch ein Wort möchte ich über die Meinung von Kessler bezüglich der Zersetzung der tetrathionsauren Salze in concentrirten Lösungen anfügen. Wie oben angeführt, ist der genannte Forscher der Meinung, dass sich dabei nur Schwefel und trithionsaures Salz bilden; meine wiederholt angestellten Beobachtungen stimmen mit solch einer Auffassung durchaus nicht überein. Ich bekam stets, sowohl in concentrirten Lösungen als in Lösungen von mittlerer Concentration, nach einigem Stehen des Gemisches von Jod und unterschwefligsaurem Natrium in äquivalenten Mengen neben der Ausscheidung von Schwefel auch das Auftreten von schwefliger Säure. Diese Thatsache beweist aber, dass die Zersetzung weiter geht, als es Kessler vermuthet und bietet somit das Verfahren, wie er es angiebt, keine Garantie für die Reinheit des dargestellten tetrathionsauren Salzes.

München, den 6. Juli 1885. Chemisches Laboratorium a. d. Kgl. technischen Hochschule.