

0.1359 g Sbst.: 22.0 ccm N (20.5°, 760.5 mm).

$C_{72}H_{29}ON_3$. Ber. N 18.44.

Gef. » 18.49.

Die Verbindung schmilzt bei 135—136°; sie ist in Mineralsäuren wenig löslich; in 50-procentiger Essigsäure löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; setzt man zu dieser Lösung Mineralsäuren, so entstehen krystallinische, schwer lösliche Niederschläge der betreffenden Salze.

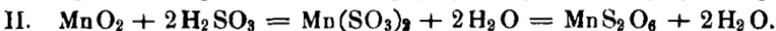
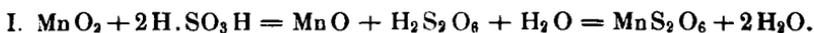
Die bei der Kuppelung von Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester nach Abscheidung der Verbindung $C_{22}H_{29}ON_3$ erhaltene Mutterlauge schied im Verlaufe von 24 Stunden derbe Krystalle ab, die durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Ihre Menge betrug 3.7 g. Sie zeigten den Schmp. 78—80° und alle Eigenschaften eines zum Vergleich hergestellten Präparates von Benzolazoacetessigsäureäthylester.

Berlin, Laboratorium im Hofmann-Hause, October 1901.

537. Julius Meyer: Ueber die Bildung der Dithionsäure.

[(Eingegangen am 28. October 1901.)]

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine kalte Suspension von Mangansuperoxyd erhält man bekanntlich das Mangansalz der Dithionsäure, MnS_2O_6 . Auf den ersten Blick scheint die Entstehung der Dithionsäure aus den verwendeten Substanzen auf zwei Weisen möglich zu sein, deren Resultat dasselbe ist:

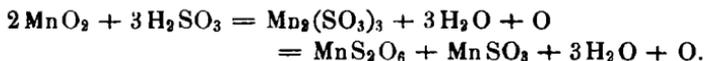


Nach der ersten Formel oxydirt das Mangansuperoxyd aus zwei Molekülen schwefliger Säure die direct an Schwefel gebundenen Wasserstoffatome weg, sodass die restirenden Sulfogruppen sich zu Dithionsäure vereinigen. Nach der zweiten Gleichung sollte sich intermediär das schwefligsaure Salz des Mangandioxyds bilden, das sich dann in das Dithionat umlagert. Diese letztere Formel ist unwahrscheinlich, da man Salze mit dem vierwerthigen Mangan als Kation nicht mit Sicherheit kennt. Bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure z. B. entsteht nicht das Tetrachlorid, sondern $MnCl_3^1$). Wie ich weiter unten zeigen werde, ist auch die erste Gleichung unwahrscheinlich, da sich die Superoxyde mit Schwefeldi-

¹⁾ Neumann, Monatsh. für Chem. 15, 489.

oxyd direct zu Sulfat verbinden. Andererseits erklären beide Gleichungen nicht das Auftreten der Schwefelsäure, welches stets beobachtet wird, und die Bildung von Mangansulfid, welches hierbei auftritt und zum Theil in das Sulfat übergeht.

Die Oxydation des Sulfites findet auch bei Ausschluss der Luft statt, und der Vorgang lässt sich ungezwungen durch folgende Gleichungen erklären:



Das Mangandioxyd geht also unter dem Einfluss der schwefligen Säure in das Mangansulfid über, ein Vorgang, welcher der Bildung des Trichlorides aus dem Superoxyd und Salzsäure analog ist. Dass dieses Sulfid ein äusserst unbeständiger Körper sein muss, geht aus dem Vergleich mit anderen Manganisalzen hervor, welche ein bedeutend stärkeres Anion besitzen. Das Sulfat z. B. ist nur bei einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure beständig. Beim Verdünnen der Lösung zerfällt es sofort unter Abscheidung von Manganihydroxyd¹⁾. Meine Bemühungen, das intermediär auftretende Mangansulfid, welches sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von Braunerstein bilden sollte, zu isoliren, waren, der Voraussicht entsprechend, ganz erfolglos. Es war aber nicht ausgeschlossen, dass sich ein beständiges Doppelsalz, analog dem $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$, gewinnen liess. Zu diesem Zwecke löste ich Manganihydroxyd durch Einleiten von Schwefligsäure in die stark gekühlte Suspension auf und gab eine gesättigte Kaliumsulfidlösung hinzu. Ein Doppelsalz schied sich jedoch nicht aus. Auch durch Versetzen des Trichlorids mit Kaliumsulfid konnte ich weder das einfache Sulfid noch das Doppelsalz erhalten.

Behufs Nachweis des Mangansulfids wurde mit dem Einleiten von Schwefligsäure in die Suspension des sehr fein gepulverten Mangansuperoxyds schon aufgehört, wenn noch nicht alles Dioxyd in Lösung gegangen war. Nach kurzem Schütteln war der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden. Die entstandene Schwefelsäure wurde mit Chlorbaryum gefällt und das Baryumsulfat mit dem restirenden Mangansuperoxyd abfiltrirt. Beim Durchleiten und Schütteln des Filtrates mit Luft fiel von Neuem Baryumsulfat aus. Das gelöste Sulfid oxydirte sich also zu Sulfat. Es war also MnSO_3 in der Lösung enthalten.

Es fragte sich nun, ob sich die Bildung der Dithionsäure bei anderen Oxyden nicht besser verfolgen lassen würde. Dazu schienen die Hydroxyde der Metalle der Eisengruppe in erster Linie geeignet. Leitet man in aufgeschlämmtes Eisenhydroxyd Schwefeldi-

¹⁾ Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. S. 618.

oxyd ein, so entsteht eine tiefrothe Flüssigkeit, welche sich aber nach einiger Zeit entfärbt¹⁾. In der rothen Lösung ist Ferrisulfid enthalten²⁾, in der farblosen aber Dithionat. Fällt man nämlich das Eisen und die schweflige Säure aus der entfärbten Lösung durch Baryumhydroxyd und die überschüssige Base durch Kohlensäure aus, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats eine gute Ausbeute an Baryumdithionat. Das Resultat ist stets das gleiche, ob man Schwefligsäure in eine stark abgekühlte oder in eine warme Lösung einleitet, ob das Entfärben der Lösung in der Kälte oder in der Wärme vor sich geht.

Der Schwefel des Dithionates wurde durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180° mit etwas Salpeter und Baryumchlorid in Baryumsulfat übergeführt. Dieses Verfahren, den Schwefel in den dithionsauren Salzen zu bestimmen, zeichnet sich vor den gebräuchlichen Methoden durch grosse Einfachheit und Sicherheit aus³⁾.

0.9209 g Sbst.: 0.6423 g BaSO₄(Ba). — 0.5128 g Sbst.: 0.7596 g BaSO₄(S).

BaS₂O₆·2H₂O. Ber. Ba 41.14, S 19.22.
Gef. » 41.01, » 19.21.

Das Ferrisulfid zerfällt also in Ferrosulfid und Ferrodithionat:



Arbeitet man unter Ausschluss der Luft, so bildet sich fast gar kein Sulfat, wenn die Temperatur tief genug gehalten wird. Das Hydroxyd von 10 g Ferrichlorid wurde in einem verschlossenen Erlenmeyer'schen Kolben mit Kohlensäure und dann mit Schwefligsäure gesättigt. Nach der Entfärbung, welche zwei Tage in Anspruch nahm, da die Lösung im Eisschranke stand, fielen auf Zusatz von Baryumchlorid nur 0.1193 g Baryumsulfat aus. Von dem gesammten Ferrisulfid waren also nur 0.48 pCt. in Ferrosulfat übergegangen. Beim Erwärmen wächst die Menge der gebildeten Schwefelsäure, da das Ferrodithionat in Sulfat und Schwefligsäure zerfällt⁴⁾.

Das Kobalhydroxyd verhält sich ebenso wie das Ferrihydroxyd. Ich stellte mir dasselbe durch Oxydation des Kobalhydroxyduls mittels Brom und Natronlauge dar. Die Lösung des Hydroxyds in Schwefligsäure hatte zuerst eine bräunliche Farbe, die aber bald rosenroth wurde und sich beim Erwärmen nicht änderte. Die Unter-

¹⁾ Berthier, Ann. d. chim. [3] 7, 78; Gélis, Ann. d. chim. [3] 65, 222.

²⁾ Seubert und Elten, Zeitschr. für anorg. Chem. 4, 86.

³⁾ v. Klobukow, diese Berichte 18, 1861 [1885]; Klüss, Ann. d. Chem. 216, 179.

⁴⁾ v. Heeren, Poggend. Ann. 7, 181.

schwefelsäure wurde wie oben in das Baryumsalz übergeführt und dieses analysirt.

0.6279 g Sbst.: 0.4395 g BaSO₄(Ba). — 0.6228 g Sbst.: 0.8678 g BaSO₄(S).

BaS₂O₆.2H₂O. Ber. Ba 41.14, S 19.22.

Gef. » 41.20, » 19.11.

In der braunen Lösung ist Kobaltisulfat enthalten¹⁾. Der Farbenwechsel beruht also auf folgender Zersetzung:



Die Menge der gebildeten Schwefelsäure wurde wie beim Eisen bestimmt. Sie war etwas grösser, was sowohl der grösseren Zersetzlichkeit des Kobaltdithionats als auch der Anwesenheit einer minimalen Menge von unterbromigsäurem Natrium, das sich sehr schwer entfernen lässt, zuzuschreiben ist.

Das Nickelhydroxyd wurde durch Oxydation des Hydroxydes mit Chlorkalklösung dargestellt und verhielt sich ebenso wie die beiden verwandten Hydroxyde.

0.4503 g Sbst.: 0.3178 g BaSO₄(Ba). — 0.2427 g Sbst.: 0.3372 g BaSO₄(S).

BaS₂O₆.2H₂O. Ber. Ba 41.14, S 19.22.

Gef. » 41.55, » 19.08.

Nachdem die Gleichartigkeit des Verhaltens dieser drei Hydroxyde gegen Schwefeldioxyd festgestellt war, untersuchte ich noch die Einwirkung von Schwefligsäure auf Peroxyde. Als Analogon zum Braunstein bot sich das Bleisuperoxyd dar. Aber die wässrige Suspension von Bleisuperoxyd wurde trotz mehrstündiger Einwirkung nicht merklich verändert. Baryumsuperoxyd, in Wasser aufgeschlämmt, gab langsam Baryumsulfat. Ebenso verhielten sich Natrium- und Magnesium-Superoxyd. Auch Mercurioxyd liess kein Dithionat entstehen²⁾. Wasserstoffsuperoxyd führte das Schwefeldioxyd in der Kälte langsam in Schwefelsäure über³⁾. Es geht demnach daraus hervor, dass die Peroxyde nicht fähig sind, die schweflige Säure zu Dithionsäure zu oxydiren.

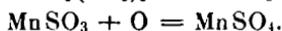
Hierzu sind die schwächer oxydirend wirkenden, dreisäurigen Hydroxyde der Eisengruppe geeignet. Analog ist auch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Braunstein. Es bildet sich intermediär unter Sauerstoffabspaltung Manganisulfat, welches in Mangano-sulfid und Manganodithionat zerfällt. Der freigewordene Sauerstoff oxydirt einen Theil des Sulfits, welcher mit der Temperatur wächst, zu Sulfat. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass ein Theil des

¹⁾ Geuther, Ann. d. Chem. 128, 163; Schultze, Ztschr. f. Chem. 1865, 89.

²⁾ Rammelsberg, Poggend. Ann. 67, 504.

³⁾ Classen und Bauer, diese Berichte 16, 1073 [1883].

Superoxyds auch direct in das Sulfat übergeht, analog dem Baryum- und Natrium-Superoxyd. Jedoch scheint dieser Theil nur gering zu sein, sodass der Braunstein auch hierin dem Bleisuperoxyd ähnlich ist.



Da sich im Laufe der Untersuchung eine grössere Menge Baryumdithionat angesammelt hatte, so habe ich einige Messungen damit angestellt und lasse die Resultate hier folgen.

I. Die molekulare Leitfähigkeit des Baryumdithionats.

v =	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ =	62.3	69.4	76.9	83.2	93.2	103.8	112.7	123.4	132.1
			75.6	82	92	102.6	113.5	122	131.

Die untere Reihe der Werthe wurde im Institut des Hrn. Prof. Ostwald in Leipzig von Hrn. Dr. W. Biltz bestimmt, dem ich dafür auch an dieser Stelle danke.

II. Gefrierpunkterniedrigung durch BaS_2O_6 in Wasser.

Substanzmenge	Lösungsmittel	Depr.	Molekulargew.
0.1670	81.31	0.022	173
0.6103	83.81	0.062	215
1.3772	88.05	0.132	220

III. Gefrierpunkterniedrigung durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in Wasser.

0.2031	84.51	0.060	73.5
0.4663	85.99	0.133	75.3
1.1714	89.96	0.321	74.6

Die berechneten Molekulargewichte stimmen nur für die zwei-basische Säure, also H_2SO_6 . Dieses Resultat stimmt mit der Ostwald'schen Beschreibung der Basicität der Dithionsäure¹⁾ überein, sodass die Molekulargrösse der Unterschwefelsäure nun als gesichert zu betrachten ist.

Göttingen, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 1, 106.