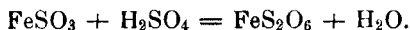


569. Julius Meyer: Ueber die Bildung der Dithionsäure.

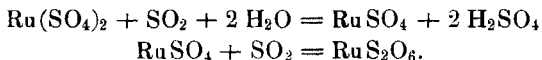
(Eingegangen am 13. October 1902.)

Bei der Abfassung einer Arbeit, die von mir vor einiger Zeit unter derselben Ueberschrift wie oben veröffentlicht worden ist¹⁾, waren mir zu meinem Bedauern die Untersuchungen Antony's²⁾ über die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Metallsulfate entgangen. In einer neueren Arbeit³⁾ weist nun derselbe Autor darauf hin, dass die Schlüsse, welche ich aus meiner Untersuchung gezogen habe, mit seinen Folgerungen übereinstimmen. Dem muss ich entgegentreten; denn gerade in den Hauptpunkten Antony's bin ich in Folge meiner Beobachtungen anderer Meinung.

Antony nimmt ohne jeden experimentellen Beleg an, dass Metallsulfite, speciell Ferrosulfit, sich mit Schwefelsäure unter Bildung von Dithionaten vereinigen können:



Ganz analog soll die Entstehung von Ruthenodithionat bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf Ruthenosulfat verlaufen:



Dementsprechend soll nun auch Manganosulfite Schwefelsäure aufnehmen, wodurch Manganodithionat entsteht, während Manganosulfat mit Schwefligsäure nicht reagiren soll, ganz im Gegensatz zum Ruthenosulfat.

Eine Vereinigung von Schwefelsäure und schwefliger Säure, resp. deren Salzen, vollzieht sich aber nach Beobachtungen, die ich schon früher gemacht habe, in Lösungen nicht. Ich habe aber die in Discussion stehenden Ferro- und Mangano-Salze einer erneuten Untersuchung unterzogen, und das Resultat spricht gegen die Antony'sche Behauptung.

Bekanntlich ist Schwefelsäure bedeutend stärker als schweflige Säure und macht dieselbe daher zum grössten Theil aus gelösten Sulfiten frei. Deshalb ist es ohne Belang, ob man zu einem Sulfate schweflige Säure oder zu einem Sulfite Schwefelsäure hinzufügt. In jedem Falle müsste sich eine grössere oder kleinere Menge Dithionat bilden, wenn sich unter diesen Bedingungen Schwefligsäure und Schwefelsäure vereinigen könnten.

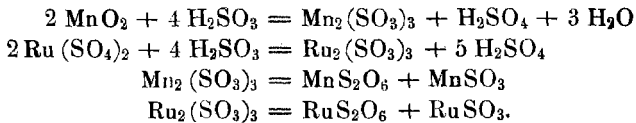
¹⁾ Julius Meyer, diese Berichte 34, 3606 [1901].

²⁾ Antony und Lucchesi, Gaz. chim. ital. 28, II, 139; Antony und Manasse, Gaz. chim. ital. 29, I, 483.

³⁾ Antony, Gaz. chim. ital. 32, I, 514.}

Es wurden 70 g Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + 7 \text{ aq}$, in wenig Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und durch hineingeworfenes reines Eisen zur Beseitigung der Ferriionen reducirt. Als mit Rhodankalium fast keine Röthung mehr eintrat, wurde rasch auf 250 ccm aufgefüllt. 30 ccm dieser Lösung wurden mit 7 g neutralem Natriumsulfit, in 30 ccm Wasser gelöst, versetzt und unter luftdichem Verschluss 48 Stunden in der Kälte unter häufigem Umschütteln hingestellt. Eine zweite gleiche Portion wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In beiden Erlenmeyer-Kolben schied sich Ferrohydroxyd ab, an der Oberfläche mit einer leichten Dunkelfärbung in Folge Oxydation. Es wurde nun rasch Barytlauge hinzugegeben, abfiltrirt, in das Filtrat Kohlendioxyd eingeleitet, vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirt und eingedampft. Baryumdithionat war nicht entstanden. Dasselbe negative Resultat ergab sich bei Zusatz von saurem Sulfit zum Ferrosulfat. Die Lösung blieb hier klar, aber Unterschwefelsäure hatte sich nicht gebildet. Die übrige Eisenvitriollösung wurde nun mit Schwefeldioxyd gesättigt und nach zwei Tagen wie oben aufgearbeitet. Aber auch in diesem Falle war keine Spur von Dithionsäure nachzuweisen. Die Versuche mit Manganosulfat waren von gleichem Misserfolg begleitet. Ruthenium stand mir nicht zur Verfügung.

Aus diesen Versuchen geht wohl deutlich hervor, dass die Antony'sche Annahme einer Bildung von Dithionaten durch Anlagerung von Schwefligsäureanhydrid an Sulfate oder von Schwefelsäureanhydrid an Sulfit ganz unzutreffend ist. Die Entstehung von Ruthenodithionat bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Ruthenisulfat ist vielmehr ein vollständiges Analogon zu dem schon früher von mir untersuchten Vorgange, indem das Ruthenisulfat in erster Phase zu dem Sesquisulfate reducirt wird und dieses sich bei grossem Ueberschusse von schwefliger Säure zum Sulfit umwandelt. Die nun erfolgende Spaltung von Ruthensesquisulfit in Ruthenodithionat und Ruthenosulfit schliesst sich den entsprechenden Umlagerungen des Ferro-, Kobalto-, Mangano-Sulfits an, während ich den Vorgang beim Nickel noch nicht als ganz sicher betrachten will.



Eine weitere Verbindung der so entstandenen Sulfiten mit der Schwefelsäure erfolgt aber, im Gegensatz zu Antony's Behauptung, nach meinen Beobachtungen unter den angegebenen Bedingungen nicht.

Breslau, October 1902.