

327. Richard Willstätter: Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat.

[Mitth. a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

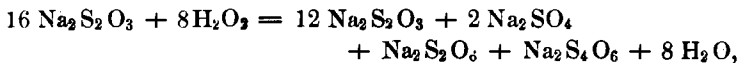
(Eingegangen am 25. Mai 1803.)

Eine bequeme Methode zur Darstellung von trithionsaurem Natrium habe ich in der Behandlung von Natriumthiosulfat mit Hydroperoxyd gefunden; meine Beobachtungen über die Reaction weichen wesentlich von den Ansichten ab, welche A. Nabl¹⁾ darüber in eingehenden Untersuchungen veröffentlicht hat.

Nabl nimmt an, dass die Reaction zwischen Hydroperoxyd und Thiosulfat unter Bildung von tetrathionsaurem Natrium nach der Gleichung I:

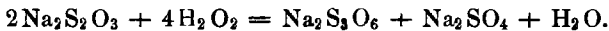


verlaufe, wenn das entstehende Alkali sogleich neutralisirt werde. Geschehe das nicht, so soll bei Anwendung von überschüssigem Thiosulfat die Reaction, entsprechend der Gleichung II:



zu einem Gemenge von Natriumsulfat (2 Mol.), Dithionat (1 Mol.) und Tetrathionat (1 Mol.) führen, eine Voraussetzung, welche Nabl nicht durch Isolirung dieser Salze bestätigt hat.

Bei der Oxydation von Natriumthiosulfat durch Hydroperoxyd, gleichgültig, ob in verdünnter oder in concentrirter Lösung, bemerkte ich den scharfen Endpunkt einer Phase bei Anwendung von 2 Mol. H_2O_2 ; von diesem Momente an giebt eine Probe der Lösung beim Ansäuern keine Schwefelausscheidung mehr; die Lösung enthält dann äquimolekulare Mengen von Sulfat und Trithionat, deren Entstehung folgende Gleichung ausdrückt:

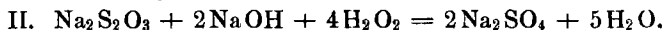


Der Verlauf der Reaction ist sehr merkwürdig: beim Versetzen mit Hydroperoxyd nimmt die Thiosulfatlösung alsbald alkalische Reaction an, welche bei 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd ständig zunimmt, beim zweiten Molekül abgeschwächt wird, sodass der Eintritt neutraler Reaction bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator den der angeführten Gleichung entsprechenden Endpunkt anzeigt.

Da die zunächst gebildete, alkalisch reagirende Flüssigkeit keine besonderen Reactionen zeigt, halte ich es für unwahrscheinlich, dass sie ein neues Zwischenproduct der Oxydation (wie $\text{SO}_3\text{H.SOH}$) ent-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3093, 3554 [1900]; Monatsh. f. Chem. 22, 737 [1901].

hält. Vielmehr dürfte das Fehlen charakteristischer Reactionen darauf hindeuten, dass zwei in den folgenden Gleichungen ausgedrückte Pro-
cesse neben einander verlaufen.



Die Reaction zwischen Thiosulfat und Hydroperoxyd verläuft ausserordentlich heftig und unter starker Erhitzung in concentrirten Lösungen, ruhig und langsam in verdünnten; zur Darstellung von trithionsaurem Salz ist es mit Rücksicht auf dessen Zersetzlichkeit erforderlich, in möglichst concentrirter Flüssigkeit zu arbeiten.

Zur Lösung von 62 g Natriumthiosulfat in ca. 50 g Wasser wurde unter Umrühren mit der Turbine durch den Frankenstein'schen Rührer Wasserstoffsuperoxyd (30-procentig, von E. Merck) zugetropft und die Temperatur durch sorgfältige Kühlung stets zwischen 0° und 10° gehalten; nach dem Zusatz von 52 ccm (= 56.7 g) Hydroperoxyd und kurzem Stehen zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaction und blieb beim Ansäuern einer Probe klar. Durch starke Abkühlung liess sich fast die ganze Menge des gebildeten schwefelsauren Natriums, verunreinigt mit etwas Trithionat, abscheiden (nach dem Trocknen 17.9 statt 17.8 g) und durch scharfes Absaugen beseitigen. Beim sofortigen Eindunsten des Filtrats im Vacuum hinterblieb ein Syrup, der beim Anrühren mit dem Glasstab eine reichliche Krystallisation des trithionsauren Salzes lieferte. Die Reinheit des Präparates war von dem Grade des Eindampfens abhängig; bei starkem Concentriren isolirte ich 66—70 pCt. der theoretisch berechneten Menge von Trithionat, das durch einen kleinen, aber immerhin bei der Analyse bemerklichen Gehalt von Sulfat verunreinigt war; bei anderen Versuchen liess ich nur ca. 16 g, d. i. 43.8 pCt. der Theorie, auskrystallisiren und erhielt so vollkommen reines, trithionsaures Natrium.

Dasselbe bildet in Wasser sehr leicht lösliche, durchsichtige, tafelige Krystalle, welche, übereinstimmend mit den Angaben von Villiers¹⁾, der das Salz durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Thiosulfat erhielt, 3 Mol. Wasser enthalten. Dieses wird im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgegeben; an der Luft verwittern die Krystalle langsam.

1.3413 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.2509 g H₂O. — 0.3386 g Sbst. (entwässert): 0.2044 g Na₂SO₄. — 0.4983 g Sbst. (entwässert): 1.4497 g BaSO₄.

Na₂S₃O₆. 3H₂O. Ber. 3H₂O 18.49. Gef. 3H₂O 18.71.

Na₂S₃O₆. Ber. Na 19.35, S 40.36.

Gef. » 19.55, » 39.95.

¹⁾ Compt. rend. 106, 853, 1356 [1888].

Die krystallographische Untersuchung, welche zur Bestätigung der Identität ausgeführt wurde, ergab gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Villiers.

	Messung von Villiers	Berechnet.	Neue Messung.
mm	126° 30'	—	127° 50'
mg ₁	116° 40'	116° 45'	—
e ₁ g ₁	124° 50'	124° 53'	—
e ₁ m	105° 10'	104° 55'	104° 46'
e ₁ e ₁	110° 14'	—	110° 15'

Zur Ergänzung der Beschreibung der Trithionate sei angeführt, dass man mit Mercurinitrat einen schmutzig grünlich-braunen Niederschlag erhält, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwarz färbt und dann beim Kochen weiss wird.

Hr. Dr. Charles Hollander hat mir bei dieser und den beiden voranstehenden Arbeiten ausgezeichnete Unterstützung geleistet, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

328. Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer: Ueber Verbindungen des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden.

[III. vorläufige Mittheilung: Ueber Molekularverbindungen anorganischer Halogenide¹⁾.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 30. März 1903.)

In Fortsetzung der Versuche über die Molekularverbindungen des Antimonpentachlorides mit sauerstoffhaltigen, organischen Körpern sind in der letzten Zeit die analogen Reactionen anderer Metallchloride und Bromide, wie des Wolframs, Molybdäns²⁾, Siliciums, Titans³⁾, Zinns⁴⁾, Thoriums, Bors³⁾, Eisens und Platins eingehender untersucht worden; weiterhin ist dann die Fähigkeit solcher organischer Körperklassen, die in den ersten Arbeiten noch nicht berücksichtigt waren, zur Bildung dieser Molekularverbindungen studirt worden. Ueber die Resultate dieser Untersuchungen soll demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

¹⁾ I. und II. Mittheilung, diese Berichte 34, 3377 [1901]; 35, 1115 [1902].

²⁾ Inaugural-Dissertation B. Kalischer, Berlin 1902.

³⁾ Untersucht von L. Singer, inger. als Dissertation, Budapest 1903.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation H. Aron, Berlin 1903.