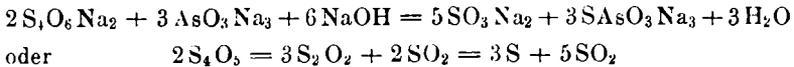


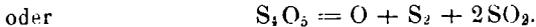
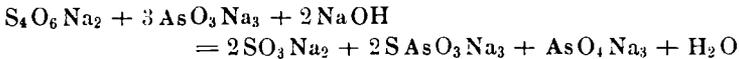
569. A. Gutmann: Ueber die Reduktion der Trithionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Im Heft 7 dieser Berichte (S. 1728) habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von tertiärem Arsenit auf Tetrathionat nicht, wie auf Grund der üblichen Formulirung der Tetrathionsäure anzunehmen gewesen wäre, lediglich Sulfit und Monosulfoxyarsenat nach:



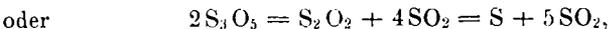
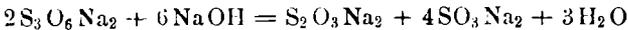
entstehen, sondern dass 1 Mol. Tetrathionsäure hierbei ausser 2 Atomen Schwefel noch 1 Atom Sauerstoff abgibt, wobei ausser 2 Mol. Monosulfoxyarsenat noch 1 Mol. Arsenat gebildet wird:



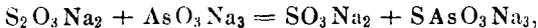
Dass die Reaction nach dieser Gleichung verläuft, wies ich durch die Bestimmung der Menge des gebildeten Arsenates nach.

Ich habe nunmehr die Einwirkung von tertiärem Arsenit auf Trithionat untersucht und auch hierbei gefunden, dass sich neben Sulfit und Monosulfoxyarsenat Arsenat bildet.

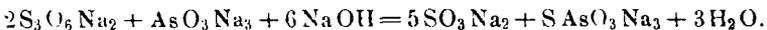
Da die Trithionate nach Fordos und Gelis¹⁾ durch überschüssiges Alkali in Thiosulfat und Sulfit zerfallen:



und da ich früher beobachtet habe, dass Thiosulfat²⁾ durch Arsenit zu Sulfit reducirt wird, während das Arsenit in Monosulfoxyarsenat übergeht:



wäre zu erwarten gewesen, dass bei der Einwirkung von Arsenit auf Trithionat sich nur Sulfit und Monosulfoxyarsenat hätten bilden sollen:



Quantitative Bestimmungen der Menge des gebildeten Arsenates ergaben, dass 1 Mol. Trithionat 1 Mol. Arsenat liefert, somit

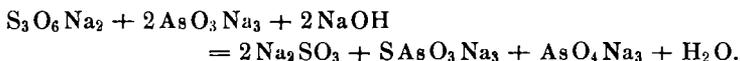
¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 8, 349 [1843]; Ann. d. Chem. 44, 227 [1842]; Gmelin-Kraut, 6. Aufl., I, 2. 181.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 409 [1893].

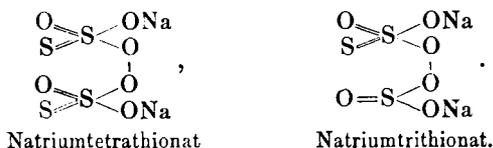
1 Atom Sauerstoff abgibt, mag das Trithionat oder das Arsenit im Ueberschuss sein. Die Trithionsäure zerfällt hiernach unter diesen Umständen unter Abgabe von 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff und Bildung von Sulfit nach



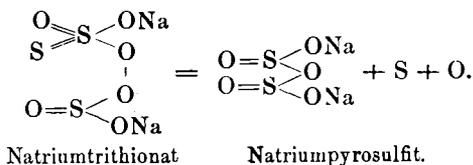
oder mit Arsenit formulirt:



Um die Reaction anschaulich zu machen, wird man die Trithionsäure — entsprechend meiner Formulirung der Tetrathionsäure in der letzten Abhandlung¹⁾ — schreiben müssen:



Dann kann sie unter dem Einfluss von Reduktionsmitteln unter Abgabe von 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff und Bildung von Sulfit zerfallen:



Natriumstannit reducirt Trithionat in alkalischer Lösung gleichfalls zu Sulfit, indem es selbst in Sulfostannat und Stannat übergeht.

Ich habe endlich noch die Dithionate auf ihr Verhalten gegen Arsenit und Stannit in alkalischer Lösung untersucht; es zeigte sich, dass keine Einwirkung stattfindet. Die Dithionate sind unter diesen Umständen sehr beständig.

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen benutzte Natriumtrithionat, $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, wurde nach der Angabe von R. Willstätter²⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Natriumthiosulfat dargestellt.

Es bildet farblose Kryställchen von neutraler Reaction. Die wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung gab mit Baryumchlorid

¹⁾ Diese Berichte 38, 1729 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1831 [1903].

nur eine schwache Trübung. Sulfat war also nur in geringer Menge vorhanden. Ausserdem wurde die wässrige Lösung durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -Jodlösung gelb gefärbt. Thiosulfat und Sulfit waren demnach nicht vorhanden.

0.9075 g Sbst : 0.1684 g H_2O , 0.4233 g Na_2SO_4 .

$\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 15.75, H_2O 18.49.

Gef. » 15.10, » 18.55.

I. Qualitativer Nachweis der bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtrithionat entstehenden Stoffe:
Natriumsulfit, Natriummonosulfoxyarsenat
und Natriumarsenat.

Bringt man Lösungen von $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_3\text{Na}_3$ und NaOH im molekularen Verhältniss von 1:2:2 zusammen (z. B. 6.0 g As_2O_3 , 10 g NaOH , 8.8 g $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in etwa 30 g Wasser) und concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, so beobachtet man zuerst die Abscheidung von Natriumsulfit. Trennt man hiervon, so scheidet sich beim Erkalten in Nadeln Natriummonosulfoxyarsenat aus (0.6021 g Sbst. lieferten 0.3133 g $\text{BaSO}_4 = 7.13$ pCt. S; berechnet für $\text{SAsO}_3\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ 7.28 pCt. S). Aus der Mutterlauge erhält man sodann Natriumarsenat. Sulfarsenat war nicht vorhanden, Sulfat nur in sehr geringer Menge, wie sie im verwendeten Trithionat enthalten war.

II. Bestimmung der Menge
des bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtrithionat gebildeten Arsenates.

Behufs quantitativer Bestimmung des Arsenates verfuhr ich wie früher beim Tetrathionat¹⁾ und zwar das eine Mal mit der berechneten Menge Arsenit, dann mit überschüssigem Trithionat und endlich mit überschüssigem Arsenit.

1. Mit dem der Gleichung:

$\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O} : \text{AsO}_3\text{Na}_3 : \text{NaOH} = 1:2:2$ entsprechenden molekularen Mengenverhältniss.

Es wurden genau 2.0 g arsenige Säure (= $\frac{1}{100}$ Mol.) in einer Lösung von 3.5 g Natriumhydroxyd in 15 g Wasser gelöst und 2.92 g Natriumtrithionat, in 10 g Wasser gelöst, hinzugefügt. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, spült ohne Verlust in ein Messfläschchen von 100 ccm und füllt auf bis zur Marke. In je 20 ccm

¹⁾ loc. cit. 1732.

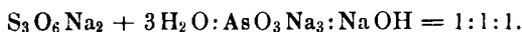
wurde hierauf die Arsensäure als Magnesiumammoniumarsenat ab-
geschieden und als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

I. 20 ccm Sbst.: 0.2978 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — II. 20 ccm Sbst.: 0.2945 g
 $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — III. 20 ccm Sbst.: 0.2925 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$.

Berechnung: Wenn die Reaction nach der oben angegebenen Gleichung:
 $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{AsO}_3\text{Na}_3 + 2\text{NaOH} = \text{SAsO}_3\text{Na}_3 + \text{AsO}_4\text{Na}_3 + \text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$
verläuft, muss 1 Mol. Trithionat 1 Mol. Arsenat bezw. $\frac{1}{2}$ Mol. Magnesium-
pyroarsenat liefern. In 100 ccm der obigen Lösung war ursprünglich $\frac{1}{100}$ Mol.
Trithionat enthalten, folglich in den untersuchten 20 ccm $\frac{1}{500}$ Mol.; dies muss
 $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{500}$ Mol. Magnesiumpyroarsenat liefern, nämlich 0.3105 g.

Die gefundenen Mengen schwanken zwischen 0.2925 g und 0.2978 g. Die
Uebereinstimmung ist genügend.

2. Mit Trithionat im Ueberschuss.

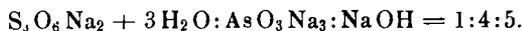


1.0 g As_2O_3 , 2.92 g $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 1.75 g NaOH,
im Uebrigen wie bei 1.

I. 20 ccm Sbst.: 0.1544 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 20 ccm Sbst.: 0.1598 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$.

Berechnet sind: 0.1554 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$.

3. Mit Arsenit im Ueberschuss.



4.0 g As_2O_3 , 2.92 g $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 7 g NaOH,
im Uebrigen wie bei 1.

I. 20 ccm Sbst.: 0.3038 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — II. 20 ccm Sbst.: 0.2985 g
 $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$.

Berechnet sind: 0.3105 g $\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$.

Es ist somit bewiesen, dass die Reaction im Sinne der Gleichung 1
verläuft.

III. Einwirkung von Natriumstannit auf Natriumtrithionat.

Es wurden $\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und NaOH im
molekularen Verhältniss von 1:2:6 zusammengebracht und weiter ver-
fahren wie beim Tetrathionat¹⁾. Es trat wieder je nach den Arbeits-
bedingungen eine Abscheidung von Stannosulfid auf oder nicht.
Sodann krystallisirten der Reihe nach Sulfit, Natriumstannat und
Natriumsulfostannat (wie beim Tetrathionat nachgewiesen).

Den Verlauf dieser Reaction habe ich nicht quantitativ verfolgt.

IV. Einwirkung von Arsenit resp. Stannit auf Dithionat.

Auf Natriumdithionat wirkt Arsenit weder bei gewöhn-
licher Temperatur noch beim Kochen ein; beim Concentriren

¹⁾ Diese Berichte 38, 1733 [1905].

der betreffenden Flüssigkeiten krystallisirt das Natriumdithionat wieder unverändert aus.

0.3632 g Sbst.: 0.2125 g Na_2SO_4 .

$\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 19.01. Gef. Na 18.97.

Ganz analog verhält sich eine concentrirte Natriumdithionatlösung gegen Natriumstannitlösung.

1.3015 g Sbst.: 0.1915 g H_2O , 0.7630 g Na_2SO_4 .

$\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 14.88, Na 19.01.

Gef. » 14.71, » 18.98.

Die Dithionate sind unter diesen Umständen sehr beständig.

Staatliches hygienisches Institut. Hamburg.

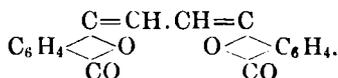
570. Arnold Reissert und W. Engel:

Zur Kenntniss der Dibenzoyläthan-*o-o*-dicarbonsäure und ihrer Anhydride¹⁾.

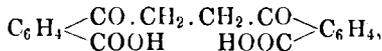
[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Phtalsäureanhydrid unter Zubülfenahme von Alkaliacetat als Condensationsmittel von Gabriel und Michael²⁾ zuerst dargestellte Aethindiphtalid hat unzweifelhaft die Constitution eines Dilactons:



Ebenso kann über die Constitution der durch Verseifung daraus entstehenden Dibenzoyläthan-*o-o*-dicarbonsäure:



ein Zweifel nicht bestehen.

Zwischen diesen beiden Verbindungen, die sich durch eine Differenz von 2 H_2O von einander unterscheiden, stehen zwei Körper, welche durch Wasserentziehung aus der Dibenzoyläthandicarbonsäure erhalten werden, und deren empirische Formel 1 Mol. Wasser weniger aufweist als die Säure. Sie sind als α und β -Anhydrid³⁾ bezeichnet worden und enthalten keine freien Carboxylgruppen mehr.

¹⁾ Aus der Dissertation von W. Engel, Marburg 1905.

²⁾ Diese Berichte 10, 1559 [1877].

³⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2207 [1877]; Roser, diese Berichte 17, 2622 [1884]; 18, 3116 [1885].