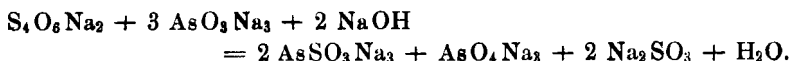


77. A. Gutmann: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Natrium-Tetrathionat und -Dithionat.

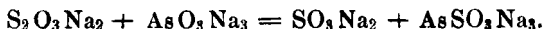
[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar 1906.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ hatte ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Natrium-tetrathionat die Salze Natrium-monosulfoxyarsenat, Natriumarsenat und Natriumsulfit entstehen:



Diese Untersuchung hatte ihren Ausgang davon genommen, dass ich früher²⁾ beobachtet hatte, dass Natriumthiosulfat durch Natriumarsenit zu Natriumsulfit reducirt wird, während andererseits Natrium-monosulfoxyarsenat entsteht:



Wie Arsenite wirken aber nach der Beobachtung von von Pechmann und Manckh³⁾, welche ich bestätigt habe²⁾, auf Thiosulfat die Alkalicyanide ein, wobei Rhodanat entsteht:



Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtetrathionat war neben Natrium-monosulfoxyarsenat eigenthümlicher Weise Arsenat entstanden (s. die citirte Abhandlung). Es war daher interessant zu sehen, wie die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Natriumtetrathionat verlaufen würde. Würde sich, wie beim Natriumtetrathionat, Cyanid wie Arsenit verhalten, so mussten sich Rhodanat, Cyanat und Sulfit bilden:



Es zeigte sich aber, dass die Reaction nicht in dieser Weise verläuft, sondern es entstehen aus 1 Mol. Natriumtetrathionat 2 Mol. Rhodanat und je 1 Mol. Sulfat und Sulfit.

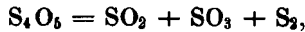


¹⁾ Diese Berichte 38, 1728 [1905].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 409 [1898].

³⁾ Diese Berichte 28, 2374 [1895].

Dass hier, im Gegensatz zur Einwirkung des Arsenites, Sulfat entsteht, ist sehr bemerkenswerth. Die Tetrathionsäure zerfällt hier im Sinne der Gleichung:



während sie unter der Einwirkung des Arsenites wie folgt zerfällt:



Ich vermuthete zunächst, dass die Reaction wie beim Arsenit nach:



stattgefunden hätte, dass aber das zunächst gebildete Cyanat durch das Sulfit zu Cyanid reducirt worden wäre. Indessen überzeugte ich mich durch blinde Versuche, dass Cyanat in wässriger Lösung von Sulfit nicht reducirt wird zu Cyanid unter Bildung von Sulfat.

Ferner wäre noch die Möglichkeit vorhanden, dass dem Tetrathionat durch Cyankalium 2 Atome Schwefel entzogen werden unter Bildung von Rhodanat und Dithionat.



welch letzteres als eine Vereinigung von



angesehen werden kann.

Es konnte aber niemals Dithionat aufgefunden werden. Ausserdem sind auch die Dithionate, wie Controllversuche zeigten, gegen Laugen und gegen Cyankalium sehr beständig (s. u.). Die Bildung von Sulfat bei der obigen Reaction ist nur so zu erklären, dass 1 Mol. Tetrathionat, wie nicht anders zu erwarten ist, 2 Atome Schwefel an das Cyanid addirt unter Bildung von 2 Mol. Rhodanat; den Sauerstoff dagegen lagert es nicht an das Cyanid an, da Cyanate sich aus Cyaniden in wässriger Lösung nur mit sehr starken Oxydationsmitteln, wie Permanganat¹⁾, bilden, sondern an das eine Mol. Sulfit, welches dabei zu Sulfat wird.

Experimenteller Theil.

I. Qualitativer Nachweis der bei der Einwirkung von Tetrathionat auf Cyanid entstehenden Stoffe: Sulfit, Sulfat und Rhodanat.

Giesst man eine Lösung von 6.2 g $S_4O_6Na_2 + 2 H_2O$ in ca. 15 ccm Wasser in eine Lösung von 5 g Kaliumcyanid in ca. 15 ccm Wasser und 15 ccm 15-procentiger Natronlauge, so tritt von selbst

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 378.

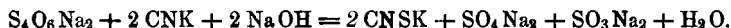
ziemlich starke Erwärmung ein. Man erhitzt dann noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade, wodurch das gesammte Natriumtetrathionat zersetzt wird¹⁾. Dabei scheidet sich auf der Oberfläche ein weisses Krystallpulver aus, das ein Gemenge von Sulfit und Sulfat darstellt. Die Lösung, mit Aether ausgeschüttelt, wird auf Zusatz von Ferrisalzlösung blutroth gefärbt: Ferrirhodanat. Ausserdem ist noch unzersetztes Cyanid nachweisbar, jedoch kein Sulfid.

II. Untersuchung des quantitativen Verlaufes der Reaction von Natriumtetrathionat und Cyanid.

Zu diesem Zwecke löste ich $\frac{1}{100}$ Mol. $S_4O_6Na_2 + 2 H_2O = 3.6$ g, etwa $\frac{3}{100}$ Mol. Kaliumcyanid²⁾ = 20 ccm einer Lösung von 12.0 g Cyanid in 100 ccm Wasser (diese 20 ccm verbrauchten bei der Cyanitration nach Liebig 17.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung) und $\frac{3}{1.0}$ Mol. Natronlauge = 1.2 g in je 10 ccm Wasser, vermischte die Lösungen, erhitzte 1 Stunde auf dem Wasserbade und bestimmte in dieser Lösung 1. das unveränderte Cyanid, 2. das Rhodanat, 3. das Sulfat und 4. das Sulfit.

Zur Bestimmung des Cyanides und des Rhodanates neutralisirte ich die Lösung annähernd mit Salpetersäure, fügte Baryumnitratlösung in mässigem Ueberschusse hinzu und sodann zur Fällung des überschüssigen Baryums wenig Sodalösung. Hierauf füllte ich auf 200 ccm auf und titrirte in je 20 ccm des Filtrates Cyan und Rhodan: zunächst versetzte ich mit wenig Kalilauge, verdünnte mit Wasser und fügte $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung bis zur Trübung hinzu (Liebig's Cyanbestimmung); ich verbrauchte I. 6.0 ccm, II. 6.1 ccm.

Für das Ganze wären daher nöthig gewesen: I. 60.0 ccm, II. 61.0 ccm. Die zugesetzten 20 ccm Cyanid-Lösung hätten 170 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung verbraucht; die den Differenzen I. 110 ccm, II. 109 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung entsprechenden Mengen Cyanid hatten also reagirt. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung entsprechen unter diesen Umständen $\frac{2}{10}$ Mol. Cyanid, folglich 110 bzw. 109 ccm ziemlich annähernd $\frac{2}{100}$ Mol. Cyanid. Diese hatten somit an der Reaction theilgenommen entsprechend der Gleichung:



Man hätte 100 ccm finden müssen. Die Abweichung rührt daher, dass bei der Reaction immer etwas Cyankalium verseift wird und bei den Operationen etwas davon verloren geht.

Zu der Flüssigkeit, in welcher das Cyan titrirt worden war, wurde sodann ein Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung hinzugefügt und zwar:

I. 31 ccm, II. 33.9 ccm,

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Reaction nur sehr langsam statt.

²⁾ Berechnet sind $\frac{2}{100}$ Mol.

mit Salpetersäure schwach angesäuert, filtrirt und im Filtrate der Ueberschuss der Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammonium nach Volhard zurücktitirt. Ich verbrauchte I. 5.1 ccm, II. 8 ccm Rhodanlösung. Zur Berechnung des Rhodans sind von den überschüssig zugesetzten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung abzuziehen: 1. Die dem Cyan entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ n. Silberlösung, nämlich 6.0 ccm bzw. 6.1 ccm und 2. die zum Zurücktitiren erforderlichen ccm $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammoniumlösung, nämlich 5.1 ccm und 8 ccm. Man erhält bei I. 19.9 ccm, bei II. 19.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und für das Ganze 199 ccm resp. 198 ccm. 1000 ccm entsprechen $\frac{1}{10}$ Mol. CNSK, folglich 199 ccm bzw. 198 ccm ziemlich genau $\frac{2}{100}$ Mol. CNSK. Diese waren also durch $\frac{1}{100}$ Mol. $S_4O_6Na_2 + 2 H_2O$ gebildet worden, wie es die obige Gleichung verlangt.

Das Rhodan habe ich auch noch folgendermaassen bestimmt. Ich oxydirte in 10 ccm der von Sulfat und Sulfit mit Baryumnitrat, wie oben angegeben, befreiten, 200 ccm betragenden Lösung den Schwefel des Rhodans mit Bromwasser zu Schwefelsäure und bestimmte diese als $BaSO_4$. Ich erhielt:

I. 0.235 g. II. 0.232 g $BaSO_4$.

In dem gesammten Volumen — 200 ccm — hätte ich daher gefunden I. 4.70 g, II. 4.64 g $BaSO_4$, während berechnet sind $\frac{2}{100}$ Mol. $BaSO_4 = 4.67$ g. Zur Bestimmung des Sulfates und Sulfites löste ich dieselben Mengen Tetrathionat u. s. w. wie oben und verdünnte die erhaltene Flüssigkeit auf 100 ccm. In je 10 ccm fällte ich nach Zusatz von Salzsäure mit Chlorbaryum die Schwefelsäure und filtrirte das Baryumsulfat möglichst rasch ab, um die Oxydation der schwefligen Säure zu vermeiden. Ich erhielt:

I. 0.2315 g, II. 0.2320 g $BaSO_4$.

Für das Ganze hätte ich somit erhalten: I. 2.315 g, II. 2.320 g $BaSO_4$. Ich hätte erhalten müssen $\frac{1}{100}$ Mol. $BaSO_4 = 2.335$ g. Die Uebereinstimmung ist sehr gut.

Zur Bestimmung des Sulfites fügte ich zu je 10 ccm der Lösung Phosphorsäure hinzu und destillirte die schweflige Säure im Kohlensäurestrom in Jodlösung und fällte die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Ich erhielt: I. 0.2342 g, II. 0.2379 g $BaSO_4$. Für das Ganze also I. 2.342 g, II. 2.379 g $BaSO_4$. Berechnet ist $\frac{1}{100}$ Mol. $BaSO_4 = 2.335$ g. Es war also $\frac{1}{100}$ Mol. Sulfit gebildet worden, wie die Gleichung verlangt.

Bringt man Kaliumcyanat und Kaliumsulfid in wässriger Lösung zusammen (s. oben S. 510), so findet weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen Einwirkung statt: es bildet sich kein Sulfat, auch nicht, wenn man noch Alkalilauge hinzufügt.

III. Einwirkung von Cyanid auf Dithionat.

Auf Natriumdithionat wirkt Cyankalium weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen, auch nicht bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge ein; beim Concentriren der betreffenden Flüssigkeiten krystallisirt das Natriumdithionat wieder unverändert aus.

0.214 g Subst.: 0.0339 g H₂O, 0.116 g Na₂SO₄.
 S₂O₆Na₂ + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.88, Na 19.01.
 Gef. • 15.84, » 17.90.

Ferner: 10 ccm Cyankaliumlösung, 5 ccm 15-procentige Natronlauge und 2 g Dithionat, gelöst in 10 ccm Wasser, wurden im kochenden Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Bei der Cyanbestimmung nach Liebig wurden 54.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung verbraucht.

Derselbe Versuch, jedoch unter Weglassung von Dithionat angestellt, ergab bei der Cyanbestimmung nach Liebig einen Verbrauch von 54.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung.

Die Dithionate sind somit unter diesen Umständen sehr beständig.

Zur Zeit bin ich auf Grund obiger Arbeit mit dem qualitativen Nachweis resp. der quantitativen Bestimmung von Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Natriumsulfit beschäftigt, da der Nachweis von geringen Mengen Thiosulfat bei Anwesenheit grösserer Mengen von Sulfit, als Schwefel mittels Säure abgetrennt, wegen der nicht unbedeutenden Löslichkeit desselben in schwefliger Säure resp. angesäuerter Sulfitlösung nicht mit Sicherheit erbracht werden kann.

78. A. Wohl: Erwiderung.

(Eingegangen am 31. Januar 1906.)

Die »Bemerkungen zur Destillation im hohen Vacuum«, die Hr. E. Erdmann¹⁾ im vorangehenden Heft dieser Berichte an eine Mittheilung von A. Wohl und M. S. Losanitsch²⁾ geknüpft hat, könnten zu dem Missverständniss Anlass geben, dass in unserer Publication wesentliche Literaturangaben übergangen seien. Wir hatten mit Bezug auf Dewar's Arbeiten gesagt: »Aber diese Anregung scheint noch nirgends benutzt worden zu sein, um für die Vacuumdestillation die kostspieligen Quecksilber- und Oel-Pumpen zu umgehen«. Valentiner und Schwarz, deren Erwähnung Hr. E. Erdmann hier vermisst, haben drei Edelgase getrennt, indem sie dieselben durch auf verschiedenen tiefe Temperaturen gekühlte Holzkohle absorbiren liessen; das Vacuum erzeugen sie mittels der Quecksilberluftpumpe. Diese sehr interessante Arbeit steht also thatsächlich nicht im Widerspruche zu der von Hru. E. Erdmann angefochtenen Meinungsäusserung von uns.

¹⁾ Diese Berichte 39, 192 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 38, 4149 [1905].