

wie sich aus *o*- und *m*-Kresol unter denselben Reaktionsbedingungen die Brenzcatechin-Verbindungen bilden. Nach diesen Mitteilungen der Scheringschen Fabrik würde also in alkalischer Lösung keine derartige atomare Verschiebung der Alkylgruppe eintreten, wie sie hier beobachtet ist. Wir heben schließlich hervor, daß bei unsern vorliegenden Versuchen besonderer Wert auf die absolute Reinheit des zur Verwendung gelangten *p*-Kresols gelegt war, indem das *p*-Kresol u. a. aus reinstem *p*-Toluidin dargestellt war, also frei von seinen Isomeren sein mußte. Durch besondere Versuche wurde außerdem festgelegt, daß *m*- und *o*-Kresol bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat in *saurer* Lösung nur in einen hochmolekularen, phenolartigen, nicht krystallisierten Körper übergeführt werden, während die Entstehung von Hydrotoluchinon überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

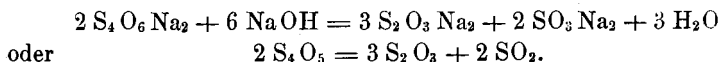
Charlottenburg, Organ. Labor. der Königl. Techn. Hochschule.

53. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Carbonaten auf Tetrathionate.

[V. Mitteilung.]

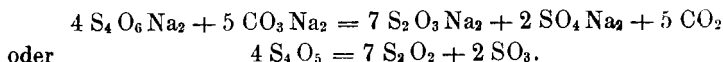
(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß durch Einwirkung von verdünnten Ätzlaugen auf Tetrathionate²⁾ Thiosulfat und Sulfit entstehen nach:



Es wäre zu erwarten gewesen, daß beim Kochen von Tetrathionaten mit Carbonaten oder Ammoniak die Zersetzung in derselben Weise verlaufen würde. Dies ist eigentümlicherweise nicht der Fall, es bildet sich unter diesen Umständen neben Thiosulfat unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid Sulfat, und nur beim Natriumcarbonat, nicht beim Kaliumcarbonat, in sehr geringer Menge Sulfit. Sulfid trat niemals auf.

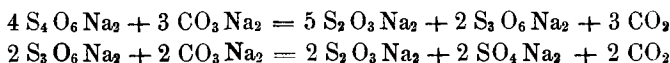
Wie ich durch Bestimmung der Mengen des gebildeten Thiosulfates und Sulfates feststellte, verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



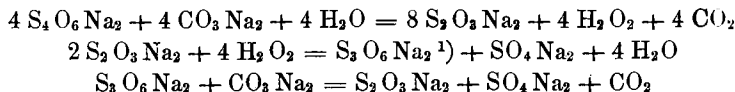
¹⁾ Diese Berichte 40, 3614 [1907].

²⁾ Fordos und Gelis, Ann. d. Chem. 44, 227 [1842].

Ob diese Reaktion unter Zwischenbildung von Trithionat resp. Hydroperoxyd etwa nach:



oder nach:

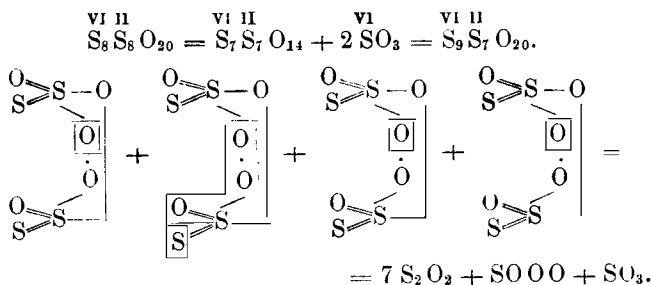


verläuft, ließ sich nicht feststellen, da ein Spezialreagens auf Trithionate bei Gegenwart von Thiosulfat resp. Tetrathionat bis jetzt nicht bekannt ist.

Wie bei der Einwirkung von tertiärem Arsenit²⁾, von Cyanid³⁾, von Natronlauge⁴⁾ auf Tetrathionat das letztere 1 Mol. Sauerstoff — seinem Hydroperoxydcharakter entsprechend — unter Bildung von Arsenat, resp. Sulfat, resp. Sulfit abgibt, ebenso geschieht das bei der Einwirkung von Soda, nur sind die Endprodukte wieder andere, als bei den drei vorgenannten Reagenzien. Bei dieser Reaktion wird im Tetrathionat-Molekül ein Schwefelatom von niedriger Wertigkeit durch ein intramolekulares, labiles Sauerstoffatom zu höherwertigem Schwefelatom oxydiert.

Vor der Einwirkung von Soda enthalten 4 Mol. $\text{S}_4 \text{O}_6 = \text{S}_{16} \text{O}_{20}$ 8 S von 6-Wertigkeit und 8 S von 2-Wertigkeit: $\overset{\text{VI}}{\text{S}}_8 \overset{\text{II}}{\text{S}}_8 \text{O}_{20}$.

Nach der Einwirkung von Soda finden sich im gebildeten Thio-sulfat 7 S von 6-Wertigkeit und 7 S von 2-Wertigkeit und im Sulfat 2 S von 6-Wertigkeit: in Summa also 9 S von 6-Wertigkeit und nur 7 S von 2-Wertigkeit wieder:



1) Diese Berichte 36, 1831 [1903].

2) Diese Berichte 38, 1728 [1905].

3) Diese Berichte 39, 509 [1906].

4) Diese Berichte 40, 3614 [1907].

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Natriumcarbonat auf Natriumtetrathionat.

Zu den Versuchen benutzte ich teils festes Natriumtetrathionat¹⁾, teils eine durch Vermischen von gleichen Volumen $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat und $\frac{1}{10}$ -n. Jod erhaltene Lösung desselben.

Je 20 ccm dieser Lösungen wurden frisch gemischt, 10 ccm Soda-lösung von etwa 25 % zugesetzt und die Mischung ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang eben bis zum Sieden erhitzt. Es entweicht Kohlensäureanhydrid, welches, in Barytwasser geleitet, weißes Baryumcarbonat gibt. Die Lösung enthält Thiosulfat (beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure entweicht Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Schwefel) und Sulfat (die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gibt mit Baryumchloridlösung sofort einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat). Außerdem ist eine geringe Menge Sulfit durch die Bödeckersche Reaktion (schwachrosa Färbung) nachweisbar. Diese Nebenreaktion tritt bei der Zersetzung von Natriumtetrathionat durch Kaliumcarbonatlösung nicht ein. Sulfidbildung konnte niemals beobachtet werden, man erhält weder mit Nitroprussidnatrium²⁾, noch mit alkalischer Zink- oder Bleilösung, noch mit einer Suspension von Cadmiumcarbonat in Wasser eine Reaktion darauf.

Quantitative Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Thiosulfates und Sulfates.

Eine quantitative Bestimmung des Thiosulfates besonders neben Sulfit, Sulfat und Sulfid läßt sich, wie ich an anderer Stelle³⁾ ausführlich berichtet habe, auf seine Umsetzung mit Cyankalium gründen, wobei Rhodanat und Sulfit gebildet werden nach:



Man titriert in der Reaktionsflüssigkeit zunächst den Überschuß von Cyankalium mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung nach von Liebig. Dann fügt man überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat hinzu, macht schwach salpetersauer und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammiumlösung den Überschuß der $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung

¹⁾ Diese Berichte 18, 1869 [1885].

²⁾ Die mit Nitroprussidnatriumlösung versetzte, sehr schwach gelblich gefärbte Tetrathionatlösung wird auf Zusatz von Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur besonders im Sonnenlichte im Verlaufe einiger Stunden sehr schön grün. Die grüne Lösung ins Dunkle gebracht, entfärbt sich wieder. Vom neuen dem Sonnenlichte ausgesetzt, wiederholt sich die Erscheinung sehr oft. Nimmt man statt Sodalösung verdünnte Natronlauge, so tritt die Grünfärbung nicht auf.

³⁾ Ztschr. für analyt. Chem. 46, 485 [1907].

nach Volhard zurück. Aus diesen Daten kann man die Menge des gebildeten Rhodanates und entsprechend die des Thiosulfates berechnen.

Eine wäßrige Lösung von $1.5319 \text{ g } \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{200}$ Mol.) wird mit gesättigter Sodalösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann mit überschüssigem Cyankalium nochmals einige Zeit erwärmt und nach dem Erkalten auf 200 ccm aufgefüllt: Rhodanat, Sulfit, Sulfat und den Überschuß des Cyankaliums und Natriumcarbonates enthaltend.

In je 40 ccm dieser Lösung (entsprechend $\frac{1}{1000}$ Mol. $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) titrierte ich das Cyanid nach Liebig und verbrauchte 11.2 und 11.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat. Dann setzte ich beim ersten Versuche 35.5 ccm, beim zweiten 39.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung hinzu, säuerte mit Salpetersäure an und füllte auf zu 200 ccm. In je 50 ccm Filtrat titrierte ich die überschüssige Silbernitratlösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammiumlösung nach Volhard zurück. Ich verbrauchte beim ersten Versuch 1.7, beim zweiten 2.6 ccm; demnach habe ich für das ganze Volumen 6.8 bezw. 10.4 ccm gebraucht. Es waren im ganzen zugesetzt worden beim ersten Versuch 46.4, beim zweiten 50.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Der Überschuß betrug 6.8 bezw. 10.4 ccm; der Rest $46.7 - 6.8 = 39.9$ und $50.2 - 10.4 = 39.8$ war vom Cyanid und Rhodanat verbraucht worden. Von diesem Gesamtsilber entspricht dem Cyanid die doppelte Menge des bei der Titration nach Liebig verbrauchten, da später salpetersauer gemacht wurde. Dies sind bei 1) 22.4, bei 2) 22.3 ccm.

Der Rest $39.9 - 22.4 = 17.5$ und $39.8 - 22.3 = 17.5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung wurde vom Rhodanat verbraucht, das aus dem Thiosulfat gebildet worden war. Das Thiosulfat war aus $\frac{1}{1000}$ Mol. Tetrathionat entstanden; nach der Gleichung $4 \text{S}_4\text{O}_5 = 7 \text{S}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_3$ müssen aus $\frac{1}{1000}$ Mol. Tetrathionat $\frac{1.75}{1000}$ Thiosulfat und entsprechend $\frac{1.75}{1000}$ Rhodanat entstehen; $\frac{1.75}{1000}$ Rhodanat entsprechen aber 17.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, welche Menge auch gefunden wurde.

Daß die Einwirkung von Soda auf Natriumtetrathionat auch in sehr konzentrierter Lösung auf die angegebene Weise verläuft — konzentrierte Natronlauge zersetzt das Tetrathionat in anderer Weise als verdünnte (diese Berichte 40, 361 [1907]) — zeigte folgender Versuch:

$0.7659 \text{ g } \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{400}$ Mol.) wurde mit Soda und Cyankalium wie oben behandelt und auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm ($= \frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat) verbrauchten zur Titration des Cyanides nach Liebig 6.6 und 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung. Zu diesem wurde salpetersauer gemacht, 20.1 und 17.3 ccm Silberlösung hinzugefügt. Zum Zurücktitrieren des Überschusses wurden 4.8 und 2.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlösung verbraucht. Hiernach waren für das gebildete Rhodanat bezw. Thiosulfat 8.75 und 8.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung verbraucht worden, während $\frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat nach der Gleichung $4 \text{S}_4\text{O}_5 = 7 \text{S}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_3$ 8.75 ccm verlangt.

¹⁾ $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} = 306.38.$

Über den Verbrauch von Natriumcarbonat.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine frisch bereitete Natriumtetrathionatlösung her, indem ich 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bis farblos titrierte. Diese Lösung enthält $\frac{1}{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2 + 2 H_2O$. Ich erhitze diese mit 20 ccm einer titrierten konzentrierten Sodalösung mit kleiner Flamme $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden und titrierte unter Zusatz von Methylorange mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurück.

20 ccm obiger Sodalösung verbrauchten 72.3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl. Zurücktitiert wurden 1. 67.3, 2. 67.45, 3. 67.3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl.

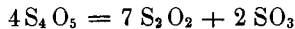
Es waren also 1. 5.0, 2. 4.85, 3. 5.0 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH verbraucht worden. Nach der Gleichung: $4 S_4O_6Na_2 + 5 CO_3Na_2 = 7 S_2O_3Na_2 + 2 SO_4Na_2 + 5 CO_2$ reagiert 1 Mol. $S_4O_6Na_2$ mit 1.25 Mol. CO_3Na_2 oder 2.5 Mol. NaOH, $\frac{1}{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2$ mit $\frac{1.25}{1000}$ Mol. CO_3Na_2 oder $\frac{2.5}{1000}$ Mol. $\frac{1}{10}$ -n. NaOH oder $\frac{5}{1000}$ Mol. $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, das sind 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH, was mit dem Gefundenen in guter Übereinstimmung sich befindet.

II. Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Kaliumtetrathionat.

Je 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumthiosulfat und $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung oder 0.302 g $S_4O_6K_2$ (= $\frac{1}{1000}$ Mol.) wurden mit 10 ccm einer etwa 15-prozentigen Kaliumcarbonatlösung eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers.

Die Flüssigkeit wurde darauf mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure unter Methylorange-Zusatz genau neutralisiert und hierin das gebildete Thiosulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert. Ich verbrauchte bei zwei Versuchen 17.8 und 17.75 ccm. In dieser Lösung ist die gebildete Schwefelsäure ziemlich annähernd bestimmbar. Ich erhielt 0.1215 und 0.1235 g $BaSO_4$.

Wenn die Reaktion nach der Gleichung



verläuft, hätten sich aus 1 Mol. Kaliumtetrathionat 1.75 Mol. Kaliumthiosulfat und $\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumsulfat bilden müssen. Hiernach berechnen sich für $\frac{1}{1000}$ Mol. $S_4O_6K_2$ $\frac{1.75}{1000}$ Mol. $S_2O_3K_2 = 17.5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, und $\frac{1}{2000}$ Mol. $SO_4K_2 = \frac{1}{2000}$ Mol. $BaSO_4 = 0.1167$ g.

Hiermit stehen die beobachteten Werte in guter Übereinstimmung. Die Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung auf Kaliumtetrathionat verläuft somit in derselben Weise wie die von Soda auf Natriumtetrathionat.

III. Einwirkung von Lithiumcarbonat auf Natriumtetrathionat.

0.7659 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{400}$ Mol.) wurden mit 1.5 g Lithiumcarbonat und 10 ccm Wasser in der bekannten Weise erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde mit 10-prozentiger Cyankaliumlösung noch $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und auf 200 ccm aufgefüllt.

In je 40 ccm Filtrat ($= \frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat) wurde das überschüssige Cyanid nach Liebig titriert: bei 1. 2.5 ccm, bei 2. 1.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat. Zu diesem wurden, salpetersauer gemacht, hinzugefügt zu 1. 14.3 ccm und zu 2. 28.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat und zum Zurücktitrieren des Überschusses in saurer Lösung verbraucht bei 1. 2.9 ccm und bei 2. 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammium.

Hiernach waren für das gebildete Rhodanat bzw. Thiosulfat bei 1. 8.9 ccm, bei 2. 8.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat verbraucht worden, während $\frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat nach der Gleichung $4\text{S}_4\text{O}_5 = 7\text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_3$ 8.75 ccm verlangt.

IV. Einwirkung von Ammoniak auf Natriumtetrathionat.

0.3064 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{1000}$ Mol.) wurden mit 10 ccm starkem Ammoniak in einer ca. 100 ccm fassenden Glasstopfenflasche im kochenden Wasserbad 1 Stunde erhitzt. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche beim Öffnen nur geringen Druck zeigte, wurde auf dem Wasserbad unter Zusatz von Natronlauge, um die Ammoniumsalze zu zerstören, und von 3 ccm 10-prozentiger Cyankaliumlösung, um das gebildete Thiosulfat in Rhodanat überzuführen, noch $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt.

In 50 ccm Filtrat ($= \frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat) wurde das überschüssige Cyanid nach Liebig titriert: 6.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat. Zu diesem wurde, salpetersauer gemacht, hinzugefügt 19.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat und zum Zurücktitrieren des Überschusses in saurer Lösung nach Volhard wurden verbraucht 4.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanammium. Hiernach waren für das gebildete Rhodanat bzw. Thiosulfat 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat verbraucht worden, während $\frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat nach der Gleichung $4\text{S}_4\text{O}_5 = 7\text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_3$ 8.75 ccm verlangt.

V. Einwirkung von Carbonaten des Calciums, Strontiums und Bariums auf Natriumtetrathionat.

Bei der Einwirkung der Erdalkalicarbonate auf eine Natriumtetrathionatlösung — die Versuche waren ganz in derselben Weise wie die Einwirkung von Lithiumcarbonat auf Tetrathionat angestellt worden — erhielt ich eine schwach gelbliche Reaktionsflüssigkeit, in welcher sich nach dem Erhitzen mit Cyankalium das Cyanid in alkalischer Lösung nach Liebig mit Silbernitratlösung in der gewöhn-

lichen Weise bestimmen ließ; auch beim Ansäuern mit Salpetersäure, um nach Volhard das überschüssig zugesetzte Silbernitrat zurückzutitrieren, erhielt ich zwar wie immer zuerst einen weißen Niederschlag von Silberrhodanid und Silbercyanid, aber beim Stehen wurde derselbe sehr rasch gelb, rötlichgelb, braunrot und schließlich braunschwarz: Silbersulfid.

Es konnte daher die Bestimmung von Thiosulfat mittels Cyankalium als Rhodanat hier nicht angewendet werden. Ich habe zur Aufklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der gelblichen Reaktionsflüssigkeit¹⁾ eine größere Menge derselben auf die folgende Weise hergestellt:

6 g krystallisiertes, frisch vorbereitetes Natriumtetrathionat in wenig Wasser gelöst, wird mit einer Anreibung von 18 g Calciumcarbonat $\frac{1}{2}$ Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 6 g reinstes Cyankalium zu und kocht nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde. Das Filtrat zeigt die folgenden Reaktionen:

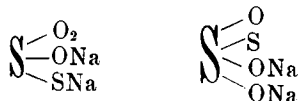
Die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit bläut rotes Lackmuspapier; Cyanid, Rhodanat und Sulfat sind nachweisbar. Sie enthält kein Sulfid (mit alkalischer Bleilösung keine Schwärzung, mit alkalischer Zinklösung keine weiße Fällung, mit Cadmiumcarbonat kein gelbes Cadmiumsulfid, mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge keine Blauviolett färbung). Mit Silbernitrat rein weißer Niederschlag, auf Zusatz von Salpetersäure bleibt derselbe nur sehr kurze Zeit weiß, wird sehr rasch rötlich, braunrot und schließlich schwarzbraun. Es ist jetzt Silbersulfid neben Rhodan- und Cyansilber vorhanden. Mit verdünnter Phosphorsäure erhitzt, entsteht von oben nach unten ein gelblichweißer Niederschlag von Schwefel, dabei entweicht Schwefligsäureanhydrid. Die Flüssigkeit enthält somit eine schwefelhaltige Schwefligsäureverbindung, welche durch Cyankalium und Kalilauge nicht wie gewöhnliches Thiosulfat in Rhodanat und Sulfid nach der Gleichung



zerlegt wird, sondern gegen Cyankalium und Kalilauge beständig ist. Bis jetzt ist aber keine solche anorganische Thioverbindung bekannt.

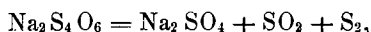
¹⁾ Die Entstehung dieser gelblichen Flüssigkeit mit den oben erwähnten Reaktionserscheinungen beobachtete ich auch bei der Einwirkung von Ammoniumthiosulfat, sowie von Natriumtetrathionat auf Cyankalium, wenn man der Reaktionsflüssigkeit keine Alkalilauge zusetzt, ferner beim Stehen einer Natriumhydrosulfidlösung mit Natronlauge. Beim Eindunsten dieser Flüssigkeiten behufs Krystallisation konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden, welche die obigen Reaktionen gaben, wohl aber zeigte sie die stark konzentrierte, gelbe Mutterlauge, welche aber nur sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen ist.

Trithionate¹⁾, Tetrathionate²⁾ und Pentathionate³⁾ werden zerlegt. Diese Beständigkeit der gelben Reaktionsflüssigkeit gegen Alkalilauge und Cyankalium wäre mit der Bildung eines dem gewöhnlichen Thio-sulfat Isomeren leicht zu erklären, auf dessen mögliche Existenz bereits Drechsel und andere⁴⁾ hingewiesen haben:



Anhang.

Im Anschluß an die Beschreibung der Zersetzung der Tetrathionate durch Alkalicarbonate sei noch ihr Zerfall beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung mitgeteilt, da ich hierbei nicht wie Kessler⁵⁾ die Bildung von Trithionat unter Abscheidung von Schwefel, sondern die Entstehung von Natriumsulfat und schwefliger Säure unter Abscheidung von Schwefel beobachtete. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



wie ich durch Bestimmung des Natriumsulfats, der schwefligen Säure und des ausgeschiedenen Schwefels feststellte.

Ich löste 0.612 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{500}$ Mol.) in etwa 15 g Wasser, fügte 10 g reines Chlornatrium hinzu und erhitze unter Durchleiten von Wasserstoff bis zum Sieden. Das entweichende Schwefligsäureanhydrid leitete ich in Jodjodkaliumlösung und fällte die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Die Menge des abgeschiedenen Schwefels, auf einem gewogenen Filter gesammelt, betrug 0.132 g, die des Bariumsulfats aus dem gebildeten Natriumsulfat 0.4880 g, die des Bariumsulfats aus der schwefligen Säure 0.451 g. Berechnet sind nach obiger Gleichung für $\frac{1}{500}$ Mol. $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$: 0.128 g Schwefel und je 0.467 g Bariumsulfat. Die Übereinstimmung ist genügend.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3277 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 509 [1906].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] **90**, 55.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **4**, 20; Ann. d. Chem. **226**, 232; Ztschr. für anorgan. Chem. **17**, 420; diese Berichte **40**, 1360 und 2822 [1907].

⁵⁾ Poggend. Ann. **74**, 253.