

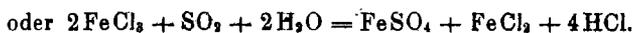
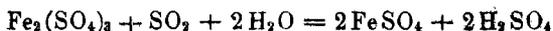
11. Julius Meyer:

Die Oxydation der schwefligen Säure durch Ferrisalze.

[Aus der Anorg. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1919.)

Bei einem neuen volumetrischen Verfahren zur Bestimmung von Eisen, das als Ferrisalz vorliegt, reduziert J. Houben¹⁾ das Ferrisalz durch Behandeln mit schwefliger Säure zum Ferrosalz, ein Verfahren, das schon lange bekannt ist und oft angewendet wird. Houben nimmt mit anderen an²⁾, daß die reduzierende Wirkung so vor sich geht, daß die schweflige Säure direkt in Schwefelsäure übergeführt wird nach den Gleichungen:



Es tritt demnach nach Houben eine Zunahme des Säuregehaltes der Lösung ein, und zwar nimmt die freie Säure um $\frac{2}{3}$ der ursprünglich an das Ferrisalz gebundenen Säuremenge zu. Die Richtigkeit dieser Annahme ist für die Houbensche Methode von grundlegender Bedeutung, aber bisher keineswegs exakt bewiesen. Im Gegenteil liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferrisalze erheblich verwickelter und sind geeignet, bei dem Houbenschen Verfahren gegebenenfalls Fehler hervorzurufen, weshalb hier kurz darauf eingegangen werden soll.

Beim Zusammentreffen von Ferrisalz und schwefliger Säure bildet sich eine Verbindung von auffallend dunkelroter Farbe und geringer Beständigkeit. Dieser Verbindung wird meistens die Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ zugeschrieben. Es liegt jedoch kein Grund vor, aus dem dieses Ferrisulfit im Gegensatz zu anderen normalen Ferrisalzen eine dunkelrote Farbe besitzen sollte. Es handelt sich daher wahrscheinlich um eine ferrischweflige Säure, $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$, deren Salze bisher wenig bekannt sind, oder um das Ferrisalz dieser Säure, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$. Daß derartige komplexe Ferrisalze mit direkter Bindung zwischen Eisen und Schwefel dunkelrote Farbe besitzen, zeigen die zahlreichen roten Farbenreaktionen organischer Thiosäuren mit Ferrichlorid und auch das Ferrirhodanat, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. Die dunkelroten Lösungen der ferrischwefligen Säure entfärben sich nun in der Kälte langsam, rascher in der Wärme, indem sich das Ferrisalz in Ferrosalz umwandelt. Die schweflige Säure wird dabei aber nicht,

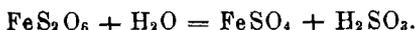
¹⁾ J. Houben, B. 52, 2072 [1919].

²⁾ z. B. F. P. Treadwell, Kurz. Lehrb. d. analyt. Chemie, VI. Aufl., Bd. I, S. 6.

wie meistens angenommen wird, zu Schwefelsäure oxydiert. Es findet vielmehr eine eigentümliche Umlagerung unter Bildung von Dithion- säure statt:



Diese Umlagerung steht nicht vereinzelt da, sondern konnte auch bei den wäßrigen Lösungen des Mangansulfits, des Kobaltsulfits und des Ruthenisulfits nachgewiesen werden¹⁾. Es tritt demnach infolge der Entfärbung und Reduktion der Ferrisulfidlösungen noch keine Vermehrung der freien Säure ein, wie Houben annimmt. Vielmehr muß, damit die Houbensche Methode korrekt ist, das entstandene Ferrodithionat erst weiter zersetzt werden, was nach v. Heeren²⁾ in der Wärme nach der Gleichung geschieht:



Bei tieferen Temperaturen ist das Dithionat nun recht beständig. Über die Vollständigkeit der Zersetzung beim Erwärmen ist bisher nichts Genaueres bekannt, jedoch scheint es nach Carpenter³⁾, daß diese Umsetzung beim energischen Kochen quantitativ verläuft. Und nur in diesem Falle würde die Houbensche Methode der Ferri- bestimmung einwandfrei sein. Ob und unter welchen Umständen diese Bedingung aber quantitativ erfüllt ist, muß noch genauer unter- sucht werden.

12. J. Alfthan: Über das *p*-Cymylen-2.6-diamin, sowie die Bildung von 2.4-Dinitro-toluol beim Nitrieren von *p*-Cymol.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 10. November 1919.)

Während des Krieges hat der Direktor des Laboratoriums, Hr. Prof. Dr. Ossian Aschan, eine Untersuchung über die Nitrierung: des *p*-Cymols⁴⁾ ausgeführt, welcher Kohlenwasserstoff zurzeit in großer Menge⁵⁾ als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Sulfite- cellulose⁶⁾ erhalten wird, und dabei in geeigneter Weise das schon im Jahre 1854 von Kraut⁷⁾ entdeckte 2.6-Dinitro-cymol (I.),

¹⁾ Jul. Meyer, B. 34, 3606 [1901]; 35, 3429 [1902]; Anthony, G. 32, I 514. ²⁾ v. Heeren, A. 7, 181. ³⁾ Carpenter, P. Ch. S. 17, 212.

⁴⁾ Finska Kemistsamfundets Meddelanden 25, 122 [1916].

⁵⁾ Klason, B. 33, 2343 [1900].

⁶⁾ Nach Kaustinen (Tekniska Föreningens i Finland Förhandlingar 35, 147 [1915]) erhält man in den hiesigen Fabriken etwa 1 kg Cymol pro Tonne Cellulose. Bei einer Jahresproduktion von rund 150000 t in Finnland wären somit 150 t Cymol erhältlich. ⁷⁾ A. 92, 70 [1854].