

Über Einwirkungen von Hydroperoxyd

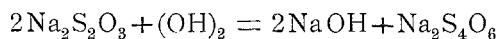
von

Arnold Nabl.

Mittheilung aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium des Prof.
E. Lippmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung,¹ die sich mit der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat beschäftigte, und in welcher von mir eine basisch reagierende Verbindung besprochen wurde. In kurzer Zeit sah ich mich jedoch veranlasst, diese Mittheilung dahin zu berichtigen,² dass die basisch reagierende Verbindung Natronhydrat war, und die Reaction vielmehr nach:



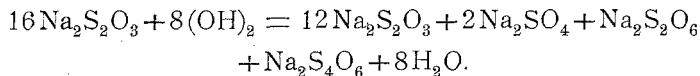
verläuft; allerdings gilt dies nur für den Fall, dass das beim allmählichen Versetzen mit Peroxyd entstehende Alkali immer gleich neutralisiert wird. Neutralisiert man mit Säuren von bestimmtem Gehalte, so kann man sich davon überzeugen, dass die Menge der entstehenden Lauge der angeführten Gleichung annähernd entspricht. Schwefelsäure ist bei vorsichtiger Operation nur in Spuren nachweisbar.

Ausgehend vom Bariumthiosulfat gelang es mir auch, durch Neutralisation mit Schwefelsäure Bariumtetrathionat zu erhalten und mich von dessen Reinheit durch Analysen zu überzeugen. Neutralisiert man bei Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat, im Verhältnisse 1:2, das sich

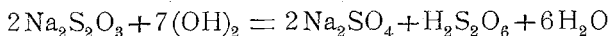
¹ B., 33, S. 3093.

² B., 33, S. 3554.

bildende Alkali nicht, so verläuft die Reaction ganz anders. Es bleiben dann, wie ich analytisch festgestellt, 75% des angewandten Thiosulfates unverändert; ferner bildet sich Natriumsulfat, Tetrathionat und Dithionat, und die Resultate der Analyse lassen sich in folgende Gleichung einkleiden:

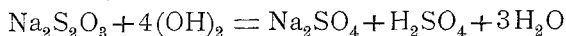


Der hier festgehaltene Verlauf der Reaction gilt jedoch nur dann, wenn das Thiosulfat im Überschusse zugegen ist und wenn man nicht erwärmt; aus diesem Grunde wurde die Gleichung auch nicht gekürzt. Da auch hier Natriumtetrathionat als Reactionsproduct auftritt, scheint es außer aller Frage, dass zuerst zwei Molekeln Natriumthiosulfat mit einer Molekel Peroxyd unter Bildung von Natriumtetrathionat und Natronhydrat reagieren; nachdem aber gemäß der angeführten Gleichung im ganzen vier Molekeln Thiosulfat mit acht Peroxyd in Reaction treten, so sollte die Reaction weiter nach:

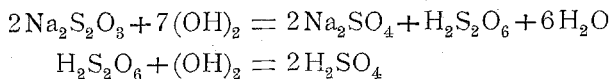


verlaufen, wobei das vorher gebildete Natronhydrat durch die Dithionsäure neutralisiert wird. Analysen bestätigten, dass in dem eben angeführten Molecularverhältnisse das Thiosulfat gänzlich verschwindet, und es konnte auch festgestellt werden, dass annähernd gleichviel Schwefel als Natriumsulfat und Dithionsäure zugegen ist.

Eliasberg,¹ der für die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat die Gleichung:



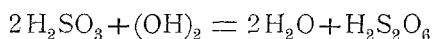
angab, hat wohl stets mit überschüssigem Peroxyd gearbeitet und daher übersehen, dass die Reaction in zwei Phasen nach:



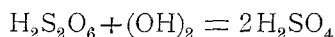
verlaufen dürfte.

¹ B., 33, S. 3093.

In Anbetracht der Analogie, welche in der besprochenen Einwirkung von Hydroperoxyd auf Natriumthiosulfat unter Neutralisation mit Säuren, mit der Einwirkung von Jod auf Thiosulfat besteht, und mit Berücksichtigung der Arbeit von Sokolow und Malcewsky,¹ die fanden, dass saures Natriumsulfit durch verdünnte Jodlösung in Dithionsäure übergeführt wird, wandte ich mich nun dem Bariumsulfit zu und suchte die Frage zu beantworten, ob man nicht auch dieses durch Behandeln mit berechneten Mengen Peroxyd und unter Neutralisation mit Schwefelsäure zum Ausgangsmaterial für die Darstellung von Bariumdithionat wählen könnte. Es gelang auch, durch sehr geringe Mengen Peroxyd bei großem Überschusse von Bariumsulfit stets geringe Mengen von Dithionat zu erhalten, die nach einer Anzahl von Operationen zur Ausführung der Analyse genügten. Die Ausbeuten sind hier sehr geringe, da die Reactionen



und



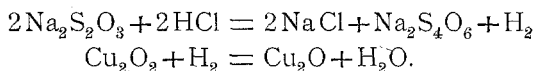
fast zu gleicher Zeit verlaufen.

Da ich aus der Einwirkung des Hydroperoxydes auf Natriumthiosulfat und -Sulfit Schlüsse auf die Wirkungsweise desselben ziehen wollte, musste ich mir Gewissheit verschaffen, ob die hier stattgehabten Reactionen nicht etwa von der Constitution der Salze selbst abhängig sind. Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, dass neben anderen Reactionen der Thiosulfate und -Sulfite, die bimolecular verlaufen könnten, die Zersetzung des Natriumthiosulfates durch Säuren nicht gegen das doppelte Moleculargewicht des genannten Salzes sprechen würde. Vortmann,² der neben Vaubel über die Zersetzung von Natriumthiosulfat durch Säuren gearbeitet hat, findet, dass Tetrathionsäure hauptsächlich dann entsteht, wenn im Reactionssystem ein reductionsfähiges Oxyd zugegen ist. Die Gleichung, welche Vortmann angibt, bringt diese Erscheinung nicht zum Ausdrucke. Wohl aber lässt sich die Bildung von

¹ B., 14, S. 2058.

² B., 22, S. 2309.

Tetrathionsäure leichterklären, wenn wir zwei Molekeln Natriumthiosulfat in Rechnung ziehen. Dieselben reagieren dann mit zwei Molekeln Salzsäure so, dass Natriumtetrathionat, Natriumchlorid und Wasserstoff entsteht. Ist nun ein reductionsfähiges Oxyd vorhanden, so werden die zwei nascierenden Wasserstoffatome zur Reduction desselben verbraucht, während sie in Abwesenheit eines solchen Oxydes unter Bildung von Thioschwefelsäure auf das Natriumtetrathionat zurückwirken, worauf die freie Säure zerfällt. Schematisch verliefte die Gleichung nach:



Da es mir bisher nicht gelang, einen Dialkylester der Thioschwefelsäure herzustellen und diesen zur Moleculargewichtsbestimmung zu verwenden, wandte ich mich den Salzen der genannten Säure zu, um durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung Sicherheit bezüglich des Moleculargewichtes zu erhalten. Es handelt sich hier um sehr genaue Messungen; denn wenn wir uns das Molecül des Natriumthiosulfates vergegenwärtigen und annehmen, dass dasselbe vollständig dissociiert sei, so muss für das Moleculargewicht der Wert

$\frac{158}{3} = 52.66$ gefunden werden, bei doppeltem Moleculargewichte jedoch der Wert $\frac{316}{5} = 63.2$. Die einzigen Messungen,

die mir bezüglich des Natriumthiosulfates zur Verfügung standen, stammen von Raoult.¹ Derselbe findet für 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 cm^3 Wasser eine Gefrierpunkterniedrigung von 0.252° . Dies entspräche einem Moleculargewichte von 47.3. Dieser Wert ist aber um 5.3 von der Theorie für das einfache Moleculargewicht entfernt, und da ich annahm, dass ein solcher Fehler auch positiv sein könnte, ein Moleculargewicht dann aber von 57.9 resultieren würde, das gerade das Mittel der beiden Werte der einfachen und doppelten Formel darstellt, sah ich ein, dass man mit Thermometerablesung kaum genügend genaue Werte erhalten dürfte und kam auf die Idee, ob man solche Gefrierpunktsbestimmungen auf thermoelektrischem

¹ C. r., 98, S. 510.

Wege nicht genauer und sicherer bestimmen könnte. Ich theilte diesen Plan Herrn Privatdocenten A. Lampa mit, der eine Versuchsanordnung vorschlug, welche auf der Grundidee beruht, die Temperaturdifferenz der Gefrierpunkte der Lösung und des Lösungsmittels zu messen. Das Thermoelement wurde aus Kupfer und Constantan verfertigt. Durch genaue Aichung wurde festgestellt, dass 1° C. Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen einen Ausschlag von 30 Theilstrichen des Galvanometers hervorruft. Zehnteltheilstriche konnten noch gut geschätzt werden.

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung wird nun folgendermaßen ausgeführt. Die eine Löthstelle des Thermoelementes kommt in das Lösungsmittel, das sich in einer Eprouvette befindet, die andere Löthstelle in die ebenso bewahrte Salzlösung. Beide kommen in dieselbe Kältemischung. Kühlt man nun beide gleichmäßig ab, so kann das Galvanometer keinen Ausschlag geben, sobald jedoch das Lösungsmittel zu gefrieren beginnt, sinkt die Temperatur der Salzlösung unter die des Lösungsmittels und die Nadel des Galvanometers beginnt zu wandern. Die Lösung unterkühlt sich und sowie sie zu gefrieren beginnt, schnellst das Galvanometer zurück und erreicht bald einen constanten Stand, den es ziemlich lange beibehält. Die Ablesung dieses Standes zeigt direct die Temperaturerniedrigung an. Die von Dr. A. Lampa und mir ausgeführten Messungen zeigen, dass die Bestimmungen auf diesem Wege großer Exactheit fähig sind. Betreffs der Details der Methode verweise ich auf die später erfolgende Publication von Dr. A. Lampa, welcher noch mit der weiteren Ausarbeitung der Methode beschäftigt ist.

Was die Messungen selbst anlangt, so ergaben $1.4392\text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ohne Krystallwasser) eine Erniedrigung von 0.512° ; ¹ dies entspricht ($E = 18.7$) einem Moleculargewichte von 52.50 gegen 52.66 der Theorie für $\text{NaNaS}_2\text{O}_3'$;

und $1.3172\text{ g Na}_2\text{SO}_3$, gelöst in 100 cm^3 Wasser, zeigten eine Erniedrigung von 0.537° ; dies entspricht einem Moleculargewichte von 45.8° gegen 42 der Theorie für NaNaSO_3' .

¹ Diese Angaben sind das Mittel mehrerer Messungen.

Dass dieses Resultat etwas zu hoch gefunden wurde, hat seinen Grund darin, dass die Dissociation keine vollständige war. Im übrigen nähert sich auch diese Bestimmung mehr dem einfachen Moleculargewichte und es erübrigt mir nichts anderes, als auf die eigenthümlichen bimolecularen Reactionen von Thio-sulfaten und Sulfiten mit Hydroperoxyd hinzuweisen, um in Zukunft diese Reactionen zu verallgemeinern; und dazu musste ich mir eben präzise die Frage beantworten, ob nicht in diesen beiden Fällen Factoren mitspielen, die bei anderen Salzen ausgeschlossen erscheinen, und die die Übertragung der hier stattgehabten Wirkungsweise des Hydroperoxydes nicht gestattet hätten.

Wir haben gesehen, dass in beiden Fällen das Peroxyd als Bihydroxyd reagierte, als welches es auch die Betrachtungen von Baeyer und Villinger,¹ welche anlässlich einer Arbeit über das Äthylperoxyd erfolgten, erscheinen lassen, im Gegensatz zu der Ansicht Brühls,² der keine Hydroxyle in demselben annimmt.

Das Hydroperoxyd hat in den beiden hier untersuchten Fällen so reagiert wie Jodionen, also wie $(OH)'$, und wird wie moleculares Jod als J_2 , bei Abwesenheit von Metallen und positiven Radicalen als $(OH)_2$ aufzufassen sein.

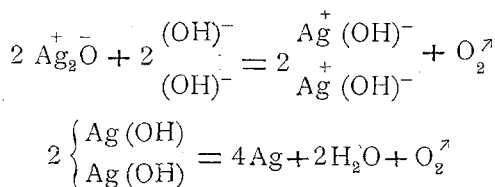
Zu Beginn einer Reaction beschränkt sich das Hydroperoxyd darauf, seine beiden Hydroxyle an ein Metall anzulagern, erst, wenn das System alkalisch ist, beginnt die Oxydation über die Hydroxyde weg. Bringen wir in eine Peroxydlösung Körper wie C, Ag, Hg, Au oder Pt, so lagert das Peroxyd seine Hydroxyle an dieselben an, doch müssen diese, ihrer unhaltbaren Position wegen, zerfallen, da diese Elemente keine bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren oder Hydroxyde mit sauren Eigenschaften bilden. Dieser Vorgang wiederholt sich, da diese Körper selbst nicht verändert werden, so lange, bis sich alle Hydroxyle im Ionenzustande zersetzt haben.

Ist eines dieser Elemente als Oxyd zugegen, so wird dasselbe reducirt. Die Hydroxyle verdrängen den Sauerstoff,

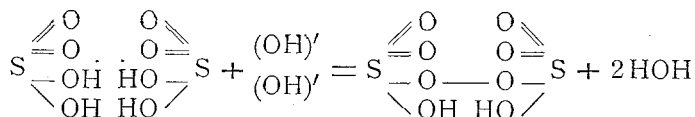
¹ B., 33, S. 3387.

² B., 28., S. 2847, 2866.

um selbst, wie eben dargethan, ihrer unhaltbaren Position wegen zu zerfallen. Die erst jüngst von Baeyer und Villinger¹ publicierte grundlegende Arbeit, die sich mit der Einwirkung von Peroxyd auf Silberoxyd beschäftigt, bestätigt die Thénard'sche Theorie, dass bei genügendem Überschusse von Peroxyd, wenn keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, alles Silberoxyd zu metallischem Silber reduciert wird, und es trägt die hier entwickelte Theorie diesem Satze vollauf Rechnung:



Ähnlich wie beim Thiosulfat würde Peroxyd auf concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von Peroxydschwefelsäure reagieren, indem dieselbe dann wie als primäres Product bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, durch Hydrolyse bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure in Caro'scher Säure und Schwefelsäure zerfällt.²



und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

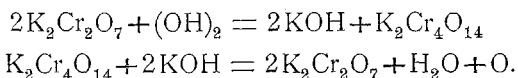
Auch die Katalyse von Hydroperoxyd mit Kaliumbichromat möchte ich hier erwähnt haben.

Wenn wir Peroxyd auf Kaliumbichromat einwirken lassen, so färbt sich die schön orangefarbene Lösung dunkel, und es beginnt alsbald Sauerstoffentwicklung. Es dürfte nun auch hier Kalihydrat entstehen und, wie beim Thiosulfat Tetrathionat, hier überchromsaures Kalium. Dieses überchromsaure Kalium wirkt jedoch unter Rückbildung von Bichromat auf das Alkali zurück, es bildet sich Wasser und Sauerstoff entweicht. Dieser

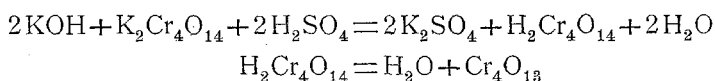
¹ B., 34, S. 745.

² Baeyer und Villinger, B., 34, S. 750.

Vorgang spielt sich so lange ab, bis alles Peroxyd aufgebraucht ist.



Falls aber diese Reaction in dem hier gezeichneten Sinne verläuft, müssen wir auch der freien Überchromsäure eine andere Zusammensetzung zuschreiben, und dieselbe müsste nach:



die Formel Cr_4O_{13} besitzen, und in der That würde auch gegen diese Annahme keine Beobachtung sprechen.

Der Endzweck dieser Untersuchungen über die Einwirkungen des Hydroperoxydes gestattet nicht, dieselben in ihrer Ausführlichkeit zu publicieren, und so musste ich mich denn beschränken, meine Beobachtungen und Betrachtungen möglichst gedrängt wiederzugeben, kann es jedoch hier nicht unterlassen, Herrn Prof. E. Lippmann, der mir während der Ausführung dieser Arbeit mit bestem Rathe zur Seite stand, meinen ergebensten und wärmsten Dank auszusprechen.
