

schieden, das Filtrat unter Hinzufügen von etwas Kaliumnitrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Platintiegel verschmolzen und in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Gef. 0.1011 g BaSO₄, d. h. 20.1 % des angewandten Natriumsulfites sind in Dithionat übergegangen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

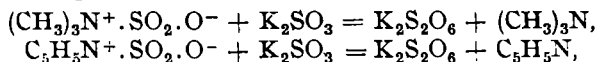
322. Paul Baumgarten: Über die Darstellung von Dithionaten durch Sulfonierung von Sulfiten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1932.)

Nach der allgemein angenommenen, von Mendeleejeff¹⁾ aufgestellten Konstitutionsformel kann man die Dithionsäure als sulfonierte, bei der Sulfonierung in ihrer asymmetrischen Form reagierende schweflige Säure auffassen: $\text{H} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{SO}_3 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Diese Anschauung wird durch die Möglichkeit der Überführung von Alkali-sulfit in Alkali-dithionat durch bestimmte Sulfonierungsmittel bestens gestützt. Die in dieser Richtung ausgeführten und hier beschriebenen Sulfonierungs-Reaktionen wurden in wäßriger Lösung von Kaliumsulfit unter Verwendung von Kalium-pyrosulfat oder trisubstituierten Sulfamidsäuren als Sulfonierungsmittel vorgenommen. Kalium-pyrosulfat, das nach der Gleichung: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ reagiert, gibt schlechte Ausbeuten an Dithionat. Fast quantitativ hingegen reagieren die trisubstituierten Sulfamidsäuren, wie z. B. die Trimethylsulfamidsäure — $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}^-$ — oder die *N*-Pyridinium-sulfonsäure — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}^-$ —, Verbindungen, die z. B. aus tertiärem Amin und Schwefeltrioxyd oder solches abspaltenden Mitteln, wie Chlor-sulfonsäure, leicht dargestellt werden können. Ihre Reaktion mit Sulfit verläuft nach den Gleichungen:



und führt nur zu tertiärem Amin als weiterem Reaktionsprodukt — die Hydrolyse der trisubstituierten Sulfamidsäuren zu tertiärem Amin und Schwefelsäure ist nur unbedeutend —, so daß die Hauptmenge des entstandenen Dithionates, wie im Falle des ziemlich schwer löslichen Kaliumdithionates, sofort in größter Reinheit gewonnen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Kalium-dithionat aus Kaliumsulfit und Kalium-pyrosulfat: In eine bicarbonat-alkalische Lösung von Kaliumsulfit (1.5 Mol.), dargestellt durch Lösen von 6.6 g Kalium-metabisulfit und 18 g Kaliumbicarbonat in 75 ccm Wasser, wurden bei einer Temperatur von 10° 17 g gepulvertes, ungefähr 60-proz. Kalium-pyrosulfat (1 Mol.) unter Rühren eingetragen. Man beließ unter weiterem Rühren zuerst ½ Stde. bei 10°, dann 5 Stdn. bei ungefähr 20°. Danach löste man das ausgeschiedene

¹⁾ B. 3, 871 [1870].

Salz (im wesentlichen Sulfat neben wenig Dithionat) in der Reaktionsflüssigkeit unter Zugabe der genügenden Menge Wasser in der Hitze auf und fällte aus der Lösung Sulfat- und Sulfit-Ionen durch eine heiße, wäßrige Lösung von 65 g Ätzbaryt aus. Man filtrierte, fällte aus dem Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure die im Überschuß vorhandenen Barium-Ionen aus und engte das Filtrat vom Bariumcarbonat bis zur Krystallisation ein. Das hierbei neben Dithionat ausgeschiedene Kaliumcarbonat wurde durch Zugabe der gerade genügenden Menge Eiswasser herausgelöst, das zurückgebliebene Kalium-dithionat abgesaugt und 3-mal mit wenig Eiswasser ausgedeckt. Ausbeute an getrockneter Substanz: 1.1 g, d. s. 12 % d. Th., bezogen auf Kalium-pyrosulfat.

0.1163 g Sbst.: 0.2285 g BaSO₄. — 0.1982 g Sbst.: 0.1448 g K₂SO₄.

K₂S₂O₄. Ber. S 26.90, K 32.81. Gef. S 26.98, K 32.79.

Darstellung von Kalium-dithionat aus Kaliumsulfid und *N*-Pyridinium-sulfonsäure: In eine bicarbonat-alkalische Lösung von Kaliumsulfid (1 Mol.), durch Lösen von 4.4 g Kalium-metabisulfid und 8 g Kaliumbicarbonat in 70 ccm Wasser gewonnen, wurden 7.2 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure²⁾ (1 Mol.) bei einer Temperatur von 12° eingetragen. Die Reaktion war nach 2½-stdg. Rühren beendet, wobei die Temperatur der Lösung allmählich bis auf 20° anstieg. Nach kurzem Erwärmen zur hydrolytischen Zersetzung etwa unumgesetzter *N*-Pyridinium-sulfonsäure ließ man die Reaktionsflüssigkeit 1 Stde. auf Eis stehen und saugte dann das auskrystallisierte Kalium-dithionat ab, das 2-mal mit Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Ausbeute an analysenreiner Substanz: 6.7 g. Aus der Mutterlauge ließ sich in gleicher Weise, wie beim vorigen Versuch mit Pyrosulfat beschrieben, durch Versetzen mit Barytlauge und die sich daran anschließenden Operationen noch 1 g Kalium-dithionat gewinnen, so daß die Gesamtausbeute rund 80 % der theoretisch errechneten betrug.

0.1321 g Sbst.: 0.2613 g BaSO₄. — 0.2634 g Sbst.: 0.1909 g K₂SO₄.

K₂S₂O₄. Ber. S 26.90, K 32.81. Gef. S 27.17, K 32.53.

Darstellung von Kalium-dithionat aus Kaliumsulfid und Trimethyl-sulfamidsäure: In einer wäßrigen Lösung von Kaliumsulfid (1.2 Mol.), aus 1.35 g Kalium-metabisulfid und 1.2 g Kaliumbicarbonat bereitet, wurden 1.4 g Trimethyl-sulfamidsäure³⁾ (1 Mol.) unter Umschütteln und Erwärmen aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Dann ließ man einige Zeit auf Eis stehen, saugte das auskrystallisierte Kalium-dithionat ab und deckte es 2-mal mit Eiswasser aus. Ausbeute an analysenreiner Substanz: 2 g. Auch hier ließ sich aus der Mutterlauge durch Behandeln mit Barytlauge usw. noch eine kleine Menge (0.2 g) Dithionat gewinnen. Gesamtausbeute 92 % d. Th., bezogen auf Trimethyl-sulfamidsäure.

0.1939 g Sbst.: 0.1407 g K₂SO₄. — K₂S₂O₄. Ber. K 32.81. Gef. K 32.56.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft spreche ich für die Unterstützung vorstehender Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

²⁾ Dargestellt aus Pyridin und Chlor-sulfonsäure-äthylester (B. 59, 1169 [1926]). Kurze Zeit auf Ton an der Luft getrocknet, enthält die Verbindung gegen 10 % Wasser.

³⁾ Dargestellt nach B. 59, 1981 [1926].