

Na } CO<sup>3</sup>. — 100 Theile dieser Salmiaklösung mit dem Gehalte von  
 H }  
 25.89 Theilen Salmiak enthielten demnach bei gewöhnlicher Tempera-  
 tur und unter gewöhnlichem Druck 5.742 Theile Natriumbicarbonat  
 in Lösung. Der Schwerpunkt des ganzen Ammoniaksoadaprocesses  
 liegt daher in Löslichkeitsverhältnissen, mit deren Ermittlung ich  
 eben beschäftigt bin.

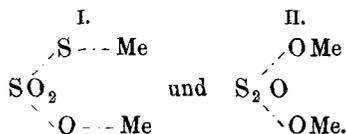
K. K. techn. Akademie in Lemberg, den 20. April 1874.

### 189. Hans Bunte: Zur Constitution der unterschwefligen Säure.

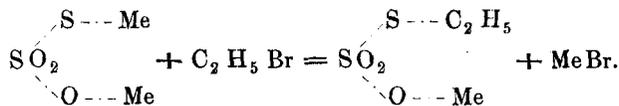
(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Constitution der unterschwefligen Säure ist in den letzten  
 Jahren mehrfach Gegenstand der Besprechung gewesen<sup>1)</sup>.

Es handelt sich im Wesentlichen um die Frage, ob die hypothe-  
 tische unterschweflige Säure, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, zwei Hydroxylgruppen, oder  
 eine OH- und eine SH-Gruppe enthalte, sodass die unterschweflig-  
 sauren Salze durch eine der folgenden Formeln auszudrücken wären:



Wenn den unterschwefligsauren Salzen die Formel I. zukommt  
 (Odling), so war zu erwarten, dass sich das an Schwefel gebundene  
 Metallatom bei der Behandlung mit Aethylbromür relativ leicht gegen  
 Aethyl würde auswechseln lassen:



Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Erwärmt man Aethylbromür (1 Mgw.) mit einer wässrigen Lö-  
 sung von unterschwefligsaurem Natron (1 Mgw.) am Rückflusskühler,  
 so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man ver-  
 dampft die klare wässrige Lösung in gelinder Wärme zur Trockne  
 und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Der

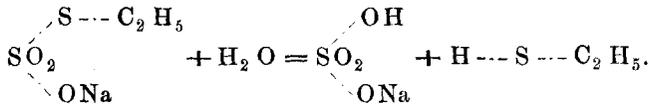
<sup>1)</sup> Buchanan, diese Ber. III, 485.  
 Mendelejeff, diese Ber. III, 870.  
 Blomstrand, diese Ber. III, 957.  
 Spring, diese Ber. VI, 1108.  
 Michaelis, Ann. d. Chem. u. Ph. 170, 86.

grösste Theil des Bromnatriums und wenig unzersetztes unterschwefligsaures Natron bleibt zurück, während die Lösung beim Erkalten zu einem Brei dünner, seidenglänzender, sechseckiger Blättchen erstarrt, die durch abermaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen rein erhalten werden.

Die Analyse dieser Blättchen ergab die Zusammensetzung des äthylunterschwefligsauren Natrons  $C_2 H_5 S_2 O_3 Na$ .

Die neutrale wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich selbst beim Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad nur wenig; versetzt man dieselbe aber mit einer geringen Menge Salzsäure, so tritt rasch Zersetzung ein, der Geruch nach Mercaptan wird bemerkbar, und es lässt sich Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisen.

Kocht man eine angesäuerte Lösung von äthylunterschwefligsaurem Natron so lange, bis der Geruch nach Mercaptan nicht mehr wahrzunehmen ist und versetzt die vollkommen klare Lösung mit Chlorbarium, so erhält man die Hälfte des in dem Salz vorhandenen Schwefels als schwefelsauren Baryt; die Zersetzung vollzieht sich also glatt nach folgender Gleichung:



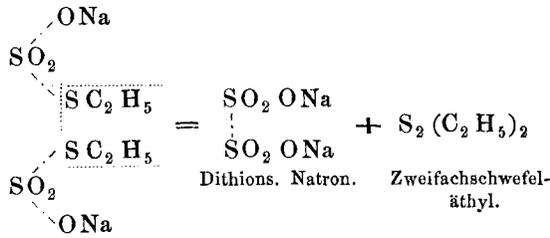
Die Aethylunterschwefligsäure verhält sich demnach der Aetherschwefelsäure vollkommen analog, sie steht zu dem Aethylmercaptan in derselben Beziehung, wie Aetherschwefelsäure zum Aethylalkohol <sup>1)</sup>.

Erhitzt man das trockene Salz längere Zeit bei 100°, so verliert es nahezu 37 pCt. an Gewicht; der Rückstand besteht, wie aus seinem Natriumgehalt zu schliessen ist, aus dithionsaurem Natron, was durch sein Verhalten bei stärkerem Erhitzen bestätigt wird. Es entwickelt sich Schwefligsäureanhydrid, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Natron.

Unterwirft man das Salz im Schwefelsäurebad der Destillation, so beginnt bei 100° die Zersetzung, und man erhält bei gesteigerter Temperatur unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure ein vollkommen klares, farbloses Destillat von Zweifachschwefeläthyl. Der Rückstand löst sich klar in Wasser.

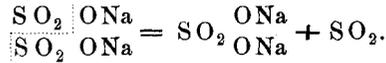
Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

<sup>1)</sup> Erlenneyer u. Lisenko, Zeitschr. f. Chem. 1861, 660.



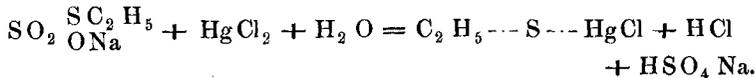
Aethylunterschwefligs. Natron.

und weiter:



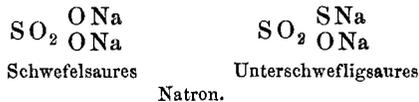
Mit salpetersaurem Silber und Blei, sowie mit Quecksilberchlorid erhält man schwer lösliche Niederschläge; bemerkenswerth ist das Verhalten gegen das letztere Reagens:

Versetzt man eine wässrig-alkoholische Lösung des Natronsalzes mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen rasch in die bekannte Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{---S---Hg---Cl}$  übergeht, die in weissen glänzenden Blättchen erscheint, während sich Schwefelsäure in Lösung befindet:



Von Salpetersäure wird das Salz leicht oxydirt, indem sich Schwefelsäure und Aethylsulfosäure bilden.

Es kann nach dem Mitgetheilten wohl kaum die oben gegebene Formel für das äthylunterschwefligsaure Natron in Zweifel gezogen werden, und es ist sonach wohl der Schluss berechtigt, dass das unterschwefligsaure Natron zu dem schwefelsauren Natron in sehr naher Beziehung steht, wie es die folgenden Formeln versinnlichen:



Erlenmeyer's Laboratorium. München, 28. April 1874.