

lichem Druck ging das Product grösstentheils bei 180° über. Das Destillat roch ätherisch und wirkte nicht mehr auf Jodkalium ein.

Als bei Wiederholung des Versuches das Reaktionsgemisch drei Stunden stehen gelassen war, wurde nur ein indifferentes Oel erhalten, welches unter 8.5 mm Druck bei $82-98^{\circ}$ siedete. Das Oel hat offenbar die Zusammensetzung eines Diäthylketonsuperoxyds, $C_5H_{10}O_2$, ist aber jedenfalls wegen des hohen Siedepunktes ein Polymeres.

0.2600 g Subst.: 0.5453 g CO_2 , 0.2181 H_2O .
 $C_5H_{10}O_2$. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 57.20, » 9.32.

Nachdem so die Eigenschaften des primär entstehenden Oxydationsproductes der Ketone ermittelt waren, konnte auch die Spaltung der polymeren Superoxyde bewerkstelligt werden. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt nämlich die Spaltung sowohl des polymeren Aceton-, als auch des polymeren Diäthylketon-Superoxyds. Wenn man einige Körnchen Acetonsuperoxyd auf einem Uhrglas mit conc. Schwefelsäure zusammenbringt, so bräunt sich ein darüber gelegtes, angefeuchtetes Jodkaliumpapier, und man nimmt zuerst den Geruch von Ozon, dann einen stechenden Geruch wahr. Beim Superoxyd des Diäthylketons entstand unter denselben Umständen derselbe stechende Geruch, den das primäre Oxydationsproduct zeigt, und ebenso wurde auch Jodkaliumpapier gebräunt. Wir schliessen daraus, dass bei der Einwirkung der Caro'schen Säure auf Ketone mit offener Kette in erster Linie die einfachen, auf Jodkalium wirkenden Superoxyde entstehen, die sich dann mehr oder weniger leicht in polymere Formen verwandeln. Diese polymeren Superoxyde werden durch concentrirte Schwefelsäure anscheinend wieder in die einfachen zurückgeführt.

14. A. Bernthsen und M. Bazlen: Zur Kenntniss der hydro-schwefligen Säure.

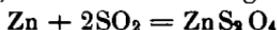
(Eingegangen am 8. Januar.)

Wie der Eine von uns vor längeren Jahren eingehend dargelegt hat¹⁾, entbehrt die ältere Formel des hydroschwefligsauren Natriums, $NaHSO_2$, welche Schützenberger²⁾ aufgestellt hat, nicht nur einer zuverlässigen analytischen Grundlage, sondern sie entspricht über-

¹⁾ A. Bernthsen, diese Berichte 13, 2277, desgl. Ann. d. Chem. 208, 142; 211, 285.

²⁾ Die frühere Litteratur ist in Ann. d. Chem. 208, 142 etc. zusammengestellt.

haupt nicht den thatsächlichen Verhältnissen. Vielmehr liess sich, obschon es damals nicht gelang, Natriumhydrosulfit in fester und reiner Form zu isoliren und demgemäss zu analysiren, doch durch die Untersuchung seiner Lösungen feststellen, dass darin der Schwefel in der Oxydationsstufe S_2O_3 (und nicht SO , welche der Formel $NaHSO_2$ entsprechen würde) enthalten ist. Denn es waren zur Oxydation zu Schwefelsäure (mittels Jodlösung) drei, zur Ueberführung in schweflige Säure (durch ammoniakalische Cuprisulfatlösung) ein Atom Sauerstoff auf zwei Atome Schwefel erforderlich. Da ferner auf ein Atom Schwefel je ein Atom Natrium in den Lösungen vorhanden war, so ergab sich aus diesen Zahlen das Atomverhältniss im Natriumhydrosulfit: $Na:S:O = 1:1:2$, entsprechend der Formel $NaSO_2$ bzw. $Na_2S_2O_4$. In Uebereinstimmung hiermit liess sich nachweisen, dass die Reaction zwischen einer wässrigen Lösung von freier schwefliger Säure und Zink, einen genügenden Ueberschuss des Letzteren vorausgesetzt, nach der Gleichung



verläuft und zu — gelöst bleibendem — Zinkhydrosulfit führt.

Obschon gegen diese Versuchsergebnisse von keiner Seite Widerspruch erhoben worden ist, so haben dieselben sonderbarer Weise doch keine allgemeine Berücksichtigung gefunden, insbesondere nicht in den Hand- und Lehr-Büchern der anorganischen Chemie, welche die festgestellte Formel $Na_2S_2O_4$ (bzw. $NaSO_2$) meist entweder gänzlich oder nur neben der früheren Formel aufführen. Hierauf mag möglicherweise von Einfluss gewesen sein, dass A. Bernthsen die genannte Säure damals mit Roscoe und R. v. Wagner als »unterschweflige« Säure (im Gegensatz zur Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$) bezeichnet hat, welchen Namen noch neuerdings Divers und Nabl an unten zu citirender Stelle empfehlen. (Mit Rücksicht auf die hierdurch anscheinend eingetretene Verwirrung und auf die Bedürfnisse des Technikers wird im Nachfolgenden die vorliegende Säure mit ihrem alten Namen versehen, obschon principiell der früher eingenommene Standpunkt¹⁾ nach wie vor für berechtigt erachtet wird). Auch eine in der allerletzten Zeit erschienene Arbeit von Prud'homme²⁾ über Ammoniumhydrosulfit bewegt sich ganz in dem irrthümlichen alten Vorstellungskreise Schützenberger's. Einige 1898 und 1899 erschienene Arbeiten von Grossmann³⁾ suchen sogar neues Material zu Gunsten der Formel $NaHSO_2$ zu erbringen. Dieser Autor kann aber, abgesehen von Bequemlichkeits- und Analogie-Gründen, kaum

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 163.

²⁾ Prud'homme, Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse, 1899, 216.

³⁾ Grossmann, Journ. of the Soc. of Chem. Industry, 1898, 1109, 1899, 452 und 453.

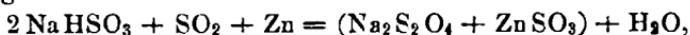
Weiteres zur Entkräftung der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ vorbringen als gewisse Wahrnehmungen, welche zu Gunsten der Existenz zweier Reihen hydroschwefligsaurer Salze sprechen sollen¹⁾, und die originelle Vermuthung, A. Bernthsen, der damals wohl noch nicht als »Technologe« habe gelten wollen, könne das eine Atom Wasserstoff (das doch im Mittelpunkt seiner ganzen Untersuchung stand) leicht »übersehen« haben.

Immerhin war es seither ein unerfüllter Wunsch geblieben, die früheren Resultate durch die Darstellung festen Natriumhydrosulfits in reiner Form und durch directe Analysen desselben weiter als richtig nachzuweisen.

Dieser Wunsch ist nun neuerdings in erfreulicher Weise verwirklicht worden, indem es im hiesigen Laboratorium gelungen ist, reines Natriumhydrosulfit in schön krystallisirter Form darzustellen. Dieses Ziel wurde erreicht einerseits durch ein besonderes neues Verfahren zur Darstellung concentrirter und sehr reiner Lösungen des genannten Salzes und andererseits durch die Auffindung seiner Ausfällbarkeit durch Kochsalz aus diesen Lösungen.

Bei der seitherigen Darstellung von Natriumhydrosulfitlösungen aus Natriumbisulfit mittels Zinkstaub entgeht bekanntlich ein wesentlicher Bruchtheil der angewandten schwefligen Säure der Reduction dadurch, dass neutrales Natriumsulfit und Sulfit des Zinks gebildet werden. Dieser Bruchtheil beträgt nach den früheren Ermittlungen des Einen von uns²⁾ fast die Hälfte. Demgemäss enthält das Reactionsgemisch mehr Natrium, als dem gebildeten Natriumhydrosulfit entspricht. Es sind daher mehrfache Versuche gemacht worden, die Ausbeute an hydroschwefliger Säure durch successiven Zusatz von Säuren [Salzsäure³⁾, Essigsäure, Schwefelsäure⁴⁾] zu verbessern, aber nur mit theilweisem Erfolg.

Ein ausgezeichnetes Resultat wird dagegen erzielt, wenn man bei der Reaction mit Zinkstaub die im Natriumbisulfit enthaltene Menge schwefliger Säure noch um ein weiteres Quantum freier Säure vermehrt, und zwar zweckmässig um die Hälfte. Alsdann erreicht man eine praktisch vollständige Umwandlung des angewandten Natriumbisulfits in Natriumhydrosulfit und zugleich gerade das richtige Atomverhältniss zwischen Natrium und hydroschwefliger Säure. Die Reaction lässt sich nunmehr schematisch durch die Gleichung wiedergeben:



1) Auf diese soll weiter unten zurückgekommen werden.

2) A. Bernthsen, Ann. d. Chemie 211, 292 ff.

3) 1, c. Bd. 208, 170.

4) C. Grossmann, D. R.-P. Nr. 84507 vom 18. Juli 1894 (erloschen).

wobei indess zunächst noch die beiden Metalle auf die beiden Säuren vertheilt, also auch Zinkhydrosulfit (bezw. ein Zinknatriumhydrosulfit) und Natriumsulfit (bezw. Zinknatriumsulfit) gebildet sind.

Versetzt man dann das Reaktionsgemisch mit der hinreichenden Menge Kalkmilch, so gehen Zink, Calcium und die schweflige Säure in den Niederschlag, und die Lösung enthält nunmehr das gesammte Natrium und alle gebildete hydroschweflige Säure in Form von Natriumhydrosulfit. Man kann auf diese Weise, zumal wenn man die schweflige Säure gasförmig verwendet, technische Hydrosulfitlösungen von 15—16° Bé. herstellen, von denen 10 kg fast 2 kg Indigo zu reduciren vermögen.

Werden diese oder überhaupt nicht zu verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich ersteres Salz in fester Form ab. Es kann schön krystallisirt erhalten werden, wenn man die geeignete Menge Kochsalz in der warmen Flüssigkeit auflöst und diese dann langsam erkalten lässt. Um es in haltbarer Form zu gewinnen, wird nach dem Filtriren unter Luftabschluss die anhängende Mutterlauge zweckmässig durch erst wässriges, dann reines Aceton verdrängt und dann das Salz im Vacuum getrocknet.

In ähnlicher Weise geben Hydrosulfitlösungen bei Zusatz überschüssiger Natronlauge eine krystallisirte Salzausscheidung.

Schon die Gewichtsmenge des hydroschwefligsauren Natriums, welches in vorbeschriebener Weise durch Kochsalz ausgesalzen werden kann, spricht für die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, indem sie ca. doppelt so gross ist, als sie gemäss der Formel NaHSO_2 sein könnte.

Mit jener Formel stimmen nun auch die directen Analysen des festen Salzes auf's beste überein, wobei sich zugleich ergibt, dass es zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

Bei diesen Analysen wurde der Schwefel bestimmt als Schwefelsäure nach Oxydation durch Brom, und das Krystallwasser durch Erhitzen des Salzes auf 120° in einem trocknen (durch Passiren concentrirter, alkalischer Hydrosulfitlösung sauerstofffrei gemachten) Strom von Leuchtgas und Absorption des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohr.

Man erhielt so:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: Ber. S 30.47, Na 21.90, H_2O 17.14.
Gef. » 30.13, » 21.83, » 16.80.

Desgleichen ergab die Bestimmung des Reactionswerthes des Salzes gegenüber Indigo in sulfirter Form — welche selbstredend mit allen Cautelen unter völligem Luftabschluss auszuführen ist — einen Gehalt des Salzes von 99.5 qCt. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Molekül Indigo) = 262 Thln. entspricht einem Molekül $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ = 210 Theilen).

Wiederum im Einklang mit der durch die Analysen nunmehr festgestellten Formel des Salzes¹⁾ steht sein Verhalten bei der Oxydation an der Luft. Es wird dabei nach der Gleichung:



zunächst pyroschwefligsaures Natrium gebildet, welches an der Luft schweflige Säure abgibt und zur Bildung neutralen, schwefligsauren Natriums Alkalizusatz erfordert. Gemäss der Rechnung bedarf es hierzu zweier Mol.-Gew. Aetznatron, und das Experiment bestätigt diese Betrachtung: eine mit überschüssiger Normal-Natronlauge versetzte Hydrosulfitlösung hat nach dem Durchleiten von Luft bis zum Verschwinden des Reductionsvermögens gegenüber Indigo die zwei Molekülen entsprechende Menge Natrium gebunden.

Das krystallisirte Natriumhydrosulfit bildet dünne glasglänzende Prismen, welche bis zu 1½ cm gross erhalten wurden. Dieselben halten sich mehrere Tage lang an der Luft ziemlich unverändert, verwittern jedoch und oxydiren sich allmählich. In feuchtem Zustande geht die Oxydation des Salzes an der Luft heftig und unter starker Selbsterwärmung vor sich. In geschlossenen Gefässen verliert das trockene Salz bei monatelangem Aufbewahren nur wenig an Reductionswerth. Bei beginnender Rothgluth schmilzt das entwässerte Salz und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Das oben besprochene Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfitlösungen und von festem Hydrosulfit ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Patent angemeldet bezw. patentirt worden; die deutschen Anmeldungen tragen das Datum des 23. Mai 1899.

Seitdem ist im October v. Js. eine Arbeit von Arnold Nabl²⁾ über das Zinkhydrosulfit erschienen, welche mit dem Mitgetheilten in Einklang steht. Es gelang dem genannten Autor, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf granulirtes Zink in absolutem Alkohol das Zinkhydrosulfit in fester Form zu gewinnen und für dasselbe die seiner Zeit von Bernthsen durch Analyse der Lösung ermittelte Formel ZnS_2O_4 durch directe Analyse bestens zu bestätigen.

Die auf Schützenberger's — nunmehr wohl endgültig beseitigte — Formel gebauten Publicationen von Grossmann³⁾, welche bereits Divers⁴⁾ sehr zutreffend kritisirt hat — und neuerdings von Prud'homme⁵⁾ bedürfen begreiflicherweise jetzt einer Revision, die indess den genannten Autoren überlassen bleiben kann. Es soll

¹⁾ Uebrigens auch mit der früheren Formel.

²⁾ Wiener Monatshefte für Chemie, Augustheft, pag. 679 ff.

³⁾ Oben citirt.

⁴⁾ Ed. Divers, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1899, pag. 451.

daher hier lediglich auf diejenigen Angaben Grossmann's eingegangen werden, nach welchen zwei Reihen von Hydrosulfiten, neutrale und saure, existiren sollen (denen er die Formel MeHSO_2 und Me_2SO_2 zuschreibt). Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass auch die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ der hydroschwefligen Säure zwei Reihen von Salzen als möglich erscheinen liesse, welche, falls sie beide existirten, den Formeln MeHS_2O_4 und $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsprechen könnten. Jedoch haben wir keine Bestätigung dafür finden können, dass ausser den neutralen Natrium-, Calcium-, Zink- etc. -Salzen der hydroschwefligen Säure und entsprechenden Doppelsalzen thatsächlich auch saure Salze existiren¹⁾.

Zunächst sind die angeblichen Löslichkeitsdifferenzen zwischen den sogenannten »sauren« und »neutralen« Hydrosulfiten des Baryums, Calciums, Zinks etc. nicht mit reinen Hydrosulfit-Lösungen, sondern mit rohen, Sulfit und Zinksalze enthaltenden Laugen festgestellt (so dass Doppelsalze entstehen können); sie sind auch nicht mit maassgeblichen analytischen Daten belegt und dürfen daher ausser Betracht bleiben. Ferner ist es nicht zutreffend, dass die fertige Reaktionslösung von Zink auf Natriumbisulfit noch sauer sei und eine bestimmte Menge Alkali zur Neutralisation verbräuche, aus welcher Beobachtung Grossmann schliessen will, die Lösung enthalte ein saures Salz. Vielmehr wird aus der Lösung — selbstredend kann nur eine solche in Betracht kommen, welche unter völligem Luftabschluss hergestellt ist und untersucht wird — in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben von A. Bernthsen schon durch Zusatz weniger Tropfen Alkali ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) abgetrennt²⁾. Schliesslich kann man auch aus der directen Reaktionslösung ein Natriumhydrosulfit aussalzen, dessen Analyse zeigt, dass es kein saures, sondern das beschriebene neutrale Salz ist.



Gef. » 21.74, » 30.16.

Selbstredend haben wir nicht unterlassen, zu untersuchen, ob aus dem reinen neutralen Natriumsalz etwa durch Zusatz der berechneten Menge einer Säure, speciell Schwefelsäure, ein saures Salz darstellbar sei. Es zeigte sich indess, dass gleich die ersten Tropfen zugesetzter Säure eine Rothfärbung der Flüssigkeit und beim Stehen die Ab-

¹⁾ Es kann nicht zugegeben werden, dass die von Grossmann beobachtete Schwerlöslichkeit des »neutralen« Calcium- und Baryum-Salzes einigen Angaben von Bernthsen widerspreche. Denn diese Salze waren löslich genug in den betreffenden Flüssigkeiten, um letzterem Autor die Analyse derselben zu gestatten, und nur hierum handelte es sich damals.

²⁾ Grossmann's widersprechende Beobachtung dürfte sich dadurch erklären, dass bei seiner Titration Luft zutreten und sich somit, wie oben besprochen, Pyrosulfit bezw. Bisulfit bilden konnte.

scheidung von Schwefel bewirken — eine Wahrnehmung, die für die sofortige Bildung freier hydroschwefliger Säure und somit gegen die Existenz eines sauren Natriumhydrosulfits (NaHS_2O_3) spricht.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass erneut, aber ohne Erfolg versucht worden ist, einen Zusammenhang zwischen dem Schwefelsesquioxid Weber's, welches nach der ihm beigelegten Formel S_2O_3 als das Anhydrid der hydroschwefligen Säure erscheinen könnte, und letzterer Säure selbst experimentell nachzuweisen.

Chemisches Laboratorium der

Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh.

15. J. A. Widtsoe und B. Tollens: Ueber Arabinose, Xylose und Fucose aus Traganth¹⁾.

(Eingegangen am 5. Januar.)

I. Einleitung und Uebersicht der Resultate.

Vor längerer Zeit hat v. Sandersleben²⁾ aus dem Traganthgummi durch Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure Arabinose, also eine der beiden bisher aus Naturproduction hergestellten Pentosen erhalten, und hiedurch ist erwiesen, dass im Traganth die Muttersubstanzen der Pentosen, die Pentosane, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, vertreten sind.

Auffällig war, dass v. Sandersleben nur wenig Arabinose gewonnen hat, und dass bei Versuchen, welche schon vor Jahren im hiesigen agricultur-chemischen Laboratorium³⁾ angestellt sind, ebenfalls, und zwar neben grösseren Quantitäten Syrup, welche nicht krystallisirten, nur geringe Mengen eines krystallisirten Zuckers⁴⁾ gewonnen werden konnten, denn nach der jetzt viel angewendeten Probe auf die Muttersubstanzen, welche bei dem Erhitzen mit Säuren hydrolytisch Pentosen liefern, d. h. auf die Pentosane, durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des hierbei entstandenen Furfurols, hat sich herausgestellt, dass der Traganth recht viel Pentosane⁵⁾ enthält, und es war deshalb zu vermuthen, dass die Pentosane des Traganths bei der Hydrolyse neben Arabinose auch andere, vielleicht weniger leicht als Arabinose krystallisirende Pentosen liefern.

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Dr. Widtsoe, Göttingen 1899.

²⁾ Sachse, phyto-chemische Untersuchungen S. 90.

³⁾ S. landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 39, 431.

⁴⁾ Ich weiss nicht, ob damals der Zucker polarisirt worden ist.

⁵⁾ Flint und Tollens fanden 32.8 pCt. Pentosan in der von ihnen untersuchten Traganthprobe. (Diese Berichte 25, 2917).