

die Natriumsalze der Camphocarbonsäureester, so wird die obnedem mögliche Annahme ausgeschlossen, dass Letztere sich wegen der Grösse und des Kohlenstoffreichthums ihres Säureradicals ähnlich abnorm verhalten könnten, wie dies für die hochmolekularen fettsauren Salze in manchen Punkten gilt. Und da bei den von Brühl untersuchten Salzen das Kation (Na), und bei dem Meinigen das Anion (Cl) elementar ist, so darf hieraus wohl auch für die aus zwei derartigen elementaren Ionen gebildeten Salze, also nicht nur für den Salmiak, sondern auch für die Salze der Alkalimetalle im allgemeinen, das Gleiche gefolgert werden. Alle diese Salze würden also, wenn sie in indifferente Lösung gebracht werden könnten, sich zweifellos ebenso stark associirt erweisen. Und da schon in geringer Concentration vierfache Molekular-Associationen bestehen und mit wachsender Concentration die Molekular Association wächst, so werden Salze wie Chlornatrium und Chlorkalium im »concentrirtesten«, d. i. festen Zustand mindestens das vierfache, wahrscheinlich aber, entsprechend ihrer Schwerflüchtigkeit, ein noch höheres Multiplum des einfachen Molekulargewichtes besitzen. Dies ist auch deshalb zu betonen, weil danach gegenüber der neuerdings mehrfach vertretenen Ansicht, dass Salze im festen Zustand höchstens bimolekular, schwerlich aber polymolekular seien, die ältere Anschauung entschieden richtiger ist, dass feste Salze, mindestens so schwerflüchtige wie die Alkalisalze, bei mittleren Temperaturen Associationsproducte zahlreicher Einzelmoleküle sind. Die kürzlich von Rügheimer¹⁾ aufgefundene interessante Thatsache, dass Chloride von Alkali- und Erdalkali-Metallen in siedendem Wismuthchlorid monomolekular auftreten, steht natürlich hiermit durchaus nicht in Widerspruch.

186. A. Bernthsen: Zur Formel der hydroschwefligen Säure.

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

Im Decemberheft der »Revue Générale des Matières Colorantes«²⁾ veröffentlichen die Herren Baumann, Thesmar und Frossard, Coloristen der Firma Zündel in Moskau, eine Arbeit über das Formylaldehyd-Natriumhydrosulfit. Sie verbreiten sich in derselben zugleich über die Formel der hydroschwefligen Säure und stellen sich scheinbar zu den Ergebnissen der seitherigen Forschungen auf diesem Gebiet in völligen Gegensatz. Sie behaupten nämlich, die (vor ca. 24 Jahren) zwischen Schützenberger und mir stattgehabte Discussion

¹⁾ Diese Berichte 36, 3030 [1903].

²⁾ Bd. 8, 353 ff.

über die Formel der hydroschwefligen Säure¹⁾ sei unentschieden geblieben, und glauben aus ihren Arbeiten nunmehr folgern zu können, dass die alte Formel NaHSO_2 nicht nur nicht widerlegt sei, sondern »im Gegentheil alle Rechte zurückgewinne«; sie sei »die einzige Formel, welche man mit gutem Recht der hydroschwefligen Säure (Natrium-Salz) zuertheilen könne«.

Auch Hr. M. Prud'homme²⁾ glaubt sich in einer im Januarheft der gleichen Zeitschrift erschienenen Notiz dieser Ansicht des Moskauer Autoren anschliessen zu sollen.

Nun kann schon an sich nicht zugegeben werden, dass die frühere Discussion zwischen Schützenberger und mir über die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ der hydroschwefligen Säure unentschieden geblieben sei. Denn auf meine letzte diesbezügliche Publication in Ann. d. Chem. hin hat Schützenberger nicht etwa »formell die Richtigkeit seiner Manipulationen aufrecht erhalten«, vielmehr überhaupt nicht mehr erwidert, obschon er vorher neue Untersuchungen angekündigt hatte. Er hat weder gegen die von mir benutzten analytischen Methoden (Oxydation des Hydrosulfitschwefels mit 3 Atomen Jod zu Schwefelsäure, mit 1 Mol. ammoniakalischem Kupfersulfat zu schwefliger Säure) einen Einwand erhoben, noch hat er meinen rechnungsmässigen Nachweis widerlegen können, dass sein »argument le plus décisif« für die Formel NaHSO_2 (die Zunahme des Reduktionsvermögens von Bisulfit durch Zink um ein Drittel) genau so gut zu Gunsten der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als der ersteren verwendbar sei. So ist es denn bei seinem Zugeständniss geblieben, er bestreite »nullement l'exactitude des résultats de Mr. Bernthsen«. In der That sind diese ja neuerdings, zumal nach der Darstellung des reinen festen Natriumsalzes durch M. Bazlen³⁾, allgemein angenommen und von Moissan⁴⁾ durch synthetische Darstellung der Natrium- und Kalium-Salze aufs neue bestätigt worden.

Nun ergibt sich aber bei genauerer Durchsicht der Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard einerseits und Prud'homme andererseits, dass auch ihr Widerspruch sich in Wirklichkeit garnicht gegen die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ für das hydroschwefligsaure Natrium richtet. Denn das von den ersteren Chemikern zur Darstellung der Formaldehydverbindung verwendete Natriumhydrosulfit

¹⁾ A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 208, 142; 211, 255; dort auch die weitere Literatur.

²⁾ Revue Générale des Mat. Col. 9, 1: vergl. auch Bull. soc. chim. (3), 33 34, 129.

³⁾ A. Bernthsen und M. Bazlen, diese Berichte 33, 126 [1900].

⁴⁾ Compt. rend. 135, 647 ff. [1902].

ist von ihnen genau in gleicher Weise wie von M. Bazlen und mir¹⁾ durch Aussalzen der in gleichartiger Weise gewonnenen wässrigen Lösungen mittels Kochsalz dargestellt worden, und sie benutzen nicht nur für dies Salz die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (plus Krystallwasser) und den Namen »Natriumhydrosulfit«, sondern sie bezeichnen diese Formel sogar direct als »incontestable«. In Uebereinstimmung damit führt Hr. Prud'homme²⁾ selbst Gründe an, welche ihn zu der Annahme führen, das Salz des Hrn. Bernthsen (soll heissen »Bernthsen und Bazlen«), also die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, müsse nothwendig »sous le premier état« bei der Einwirkung von Zink auf Bisulfit entstehen.

Fragt man nach der Aufklärung für diesen so auffälligen Widerspruch in den betreffenden Ausführungen, so ergibt sich dieselbe darin, dass das Verhalten des Formaldehyds gegen Lösungen von Natriumhydrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, zur Auffindung eines Salzes von der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{NaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, empirisch gleich $\text{CH}_2\text{O}, \text{NaHSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, geführt hat. Die genannten Autoren schliessen hieraus auf die hypothetische Existenz eines Salzes NaHSO_2 , erachten dies als durch Spaltung des Hydrosulfits entstanden und geben ihm nun gleichfalls den Namen Natriumhydrosulfit, weil Schützenberger jene Formel früher, vor ihrer Widerlegung, für dieses Salz aufgestellt hatte.

Es ist aber selbstredend unthunlich und würde zu den grössten Uebelständen führen, zwei verschiedene Verbindungen mit dem gleichen Namen zu bezeichnen. Es kann sich daher nur fragen welche von ihnen diesen Namen mit Recht führen kann.

Da ist nun festzustellen, dass der Name Hydrosulfit durch die Literatur viel zu eindeutig für bestimmte Substanzen festgelegt ist, als dass er noch für weitere Verbindungen verfügbar wäre. Als »hydroschwefligsaures« Natrium hat Schützenberger bekanntlich diejenige Verbindung bezeichnet, welche sich durch Einwirkung von Zink auf Natriumbisulfit in der wässrigen Lösung bildet, während sich ein weisses krystallinisches Salz (»Zinknatriumsulfit«) theilweise von selbst, theilweise nach Alkoholzusatz abscheidet. Er glaubte, dies Salz durch weiteren Alkoholzusatz fest und rein gewonnen zu haben, was aber nicht der Fall war³⁾. »Hydrosulfitlösungen« heissen in der Technik weiter die wässrigen Lösungen, welche man z. B. aus der oben erwähnten Reactionsflüssigkeit nach Entfernung des Zinks mit Kalkmilch, auch wohl Soda, erhält. Das »feste Natriumhydrosulfit« ist aus solchen Lösungen durch Aussalzen gewonnen und von M.

1) A. Bernthsen und M. Bazlen, diese Berichte 33, 126 [1900].

2) l. c.

3) Vergl. Ann. d. Chem. 208, 164 ff.

Bazlen und mir beschrieben worden¹⁾; es bildet schöne Krystalle von der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und besitzt die unzweifelhaften Merkmale eines chemischen Individuums. In ähnlicher Weise sind andere Hydrosulfite, z. B. das Zinkhydrosulfid, ZnS_2O_4 , durch Bildung und Eigenschaften²⁾ bestimmt charakterisirt.

Als hydroschwefligsaures Natrium ist schliesslich von Schützenberger noch das oben erwähnte, durch Alkohol gefällte, weisse Salz bezeichnet worden. Auch dieses Präparat kann, abgesehen vom Reinheitsgrad, kein von der vorbesprochenen Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ verschiedenes Product gewesen sein, denn wie Hr. Bazlen³⁾ besonders constatirt, bleibt das Natriumhydrosulfid beim Ausfällen aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol unverändert.

Wenn man daher etwa heute eine Verbindung von der Formel NaHSO_2 oder ein Salz einer Säure H_2SO_2 oder dergl. auffinden würde, so wäre es unbedingt unzulässig, nun solche Verbindungen auch Hydrosulfite bezw. hydroschweflige Säure zu nennen. Man müsste sie vielmehr nothwendig mit einem anderen Namen bezeichnen, wie denn die Moskauer Herren gelegentlich auch von einem »bihydrosulfite de soude« sprechen. Statt dessen umgekehrt das von Moissan dargestellte wasserfreie Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Salz einer »neuen Säure des Schwefels« aufzufassen, wie Hr. Prudhomme will, ist mit der Sachlage unbedingt nicht vereinbar. Dazu kommt noch, dass nicht etwa ein Salz NaHSO_2 , vielmehr nur die oben erwähnte Formaldehydverbindung wirklich dargestellt ist, welcher die HHrn. Baumann, Thesmar und Frossard die Formel $\text{CH}_2\text{O} + \text{NaHSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ geben. Obschon diese dualistische Formel gemäss den Eigenschaften der Verbindung durch eine atomistische zu ersetzen ist — worüber sich die HHrn. Bazlen einerseits, Reinking, Dehnel und Labhardt andererseits an anderer Stelle⁴⁾ näher aussprechen —, so hat sie doch aus Zweckmässigkeitsgründen in den bezüglichen Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik den empirischen Namen Formaldehyd-sulfoxylsäure (Natriumsalz: Formaldehyd-Natriumsulfoxylat) erhalten, und es ist damit der Name Sulfoxylsäure für die hypothetische oder in Aussicht stehende neue Säure

¹⁾ l. c.

²⁾ A. Bernthsen, Ann. d. Chem. 208, 178; A. Nabl, Monatshefte für Chem. 20, 679 etc. [1899].

³⁾ Vergl. dessen Mittheilung in diesem Hefte der Berichte (S. 1057), die zugleich erneut die Haltlosigkeit der bezüglichen Bemerkungen des Hrn. Prudhomme (Bull. soc. chim. l. c.) darthut.

⁴⁾ Vergl. deren Mittheilungen im gleichen Hefte dieser Zeitschrift (S. 1057, 1069).

des Schwefels, deren Formel man H_2SO_2 schreibt, und welche der Oxydationsstufe SO entspricht, vorgemerkt.

Liegen nun thatsächlich schon Anhaltspunkte für die Existenz eines solchen sulfoxylsauren Natriums, NaHSO_2 , vor?

Die obengenannten Moskauer Autoren haben zunächst durch Vereinigung von Formaldehyd mit Natriumhydrosulfit das sogenannte Formaldehydhydrosulfit, $2\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, dargestellt, welches als Aetzmittel in der Kattundruckerei u. s. w. von grosser Bedeutung ist. Sie haben dann — wie auch Reinking, Dehnel und Labhardt andererseits — gefunden, dass dieses sich durch fractionirte Krystallisation zerlegen lässt in die zwei Substanzen: Formaldehydbisulfit, CH_2O , $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und die neue, oben als Formaldehydnatriumsulfoxylat bezeichnete Verbindung CH_2O , $\text{NaHSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Man kann also sagen, es trete bei der Einwirkung des Formaldehyds gleichsam eine Spaltung des Salzes



ein, dessen zwei Componenten sich dann mit dem Aldehyd vereinigen würden.

Die Moskauer Herren glauben aber aus ihren Resultaten die Folgerung ziehen zu können, dass eine solche Spaltung wirklich und dass sie auch ohne Mitwirkung des Formaldehyds eintrete, wenn Natriumhydrosulfit in Wasser gelöst werde, dass es also in wässriger Lösung in Bisulfit und das hypothetische Salz NaHSO_2 »disociirt« sei. Sie nehmen damit eine alte Hypothese Schützenberger's¹⁾ — der ich damals alsbald widersprochen hatte — wieder auf; das Natriumhydrosulfit erscheint ihnen als ein Doppelsalz von Bisulfit und Sulfoxylat, welches die bezeichnete grosse Neigung zeige, sich zu spalten. Herr Prud'homme glaubt sogar, auf den thatsächlichen Eintritt der Dissociation daraus schliessen zu können, dass sich beim Verdunsten der wässrigen Lösungen von Kalium- wie Natrium-Hydrosulfit zweierlei Krystallformen beobachten lassen, und sagt, es sei durch die Moskauer Autoren »nettement établi«, dass »das Salz des Hrn. Bernthsen« »un mélange« von 1 Mol. Bisulfit mit 1 Mol. des »veritablen sauren Hydrosulfits« des Hrn. Schützenberger sei²⁾.

Es handelt sich hierbei aber nur um speculative Betrachtungen, die der erforderlichen thatsächlichen Unterlagen durchaus entbehren.

Einerseits vermag das Entstehen der zwei verschiedenen Formaldehydderivate natürlich nichts dafür zu beweisen, dass das Hydrosulfit

¹⁾ Compt. rend. 93, 151.

²⁾ Bull. soc. chim. [3], 33-34, 130.

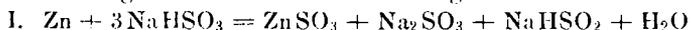
selbst nun auch aus den zwei obengenannten Verbindungen bestehe¹⁾.

Andererseits sind auch die oben wiedergegebenen Beobachtungen des Hrn. Prud'homme über das Auftreten zweier Krystallformen beim Verdunsten einer Kalium- oder Natrium-Hydrosulfatlösung ohne jede Beweiskraft, da derartige Lösungen -- ganz abgesehen von ihrer enormen Oxydirbarkeit an der Luft -- bekanntlich, zumal bei Abwesenheit von Alkali, sehr unbeständig sind und der Nichteintritt einer theilweisen Zersetzung durchaus nicht (etwa durch Bestimmung der Reduktionskraft der betreffenden Krystalle) controllirt worden ist²⁾.

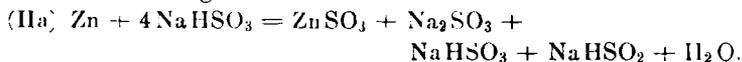
Endlich giebt das über die Darstellungs- und Abscheidungs-Weisen der Hydrosulfite bekannte Beobachtungsmaterial, unterstützt durch die weiteren Mittheilungen des Hrn. Bazlen in diesem Heft der Berichte, auch die directen Beweise gegen die Hypothese an die Hand, dass diese Verbindungen in wässriger Lösung in Bisulfit und Sulfoxylat gespalten oder dass sie gar ein Gemisch dieser Salze seien.

Ich wende mich diesbezüglich zunächst zur Betrachtung der Darstellungsweisen der Hydrosulfite in Lösung und zwar sowohl des Natrium-, wie des Zink-Hydrosulfits.

a) Die Einwirkung von Zink auf Natrium-Bisulfit sucht Schützenberger s. Z. durch die Gleichung:



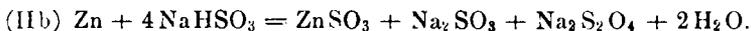
zu formuliren. Als dann aber nachgewiesen wurde, dass die wässrigen Hydrosulfatlösungen den Hydrosulfitschwefel in der Oxydationsstufe S_2O_3 , nicht SO , enthalten, griff er zu der bereits erwähnten Annahme, in der Lösung sei ein Doppelsalz von Sulfit und dem Salz NaHSO_2 vorhanden, dessen Formel $\text{S}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ sei. Dabei übersah er aber einen überaus wichtigen Umstand. Zu einer Verbindung letzterer Formel können ja nur Natriumbisulfit und ein Salz NaHSO_2 zusammentreten, ($\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2$ zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$), während die rechte Seite seiner Gleichung das dazu erforderliche Bisulfit gar nicht enthält. Man müsste also, um die Doppelsalziidee aufrecht zu erhalten, beiderseits noch ein Molekül NaHSO_3 addiren und käme so zu der Gleichung:



¹⁾ Aus dem Verhalten der Quecksilboroxydulsalze gegen überschüssiges Jodkalium, mit welchem sie Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber bilden, folgert man ja z. B. auch nicht, dass die Mercurosalze in Lösung etwa in Mercurisalze und (sagen wir colloidales, gelöst bleibendes) Quecksilber dissociirt seien.

²⁾ Es sei auf die gleichzeitige Mittheilung von M. Bazlen über die geringe Beständigkeit von Kaliumhydrosulfatlösungen besonders hingewiesen.

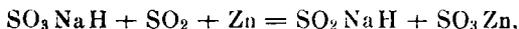
Diese Gleichung ist aber, bis auf die Auseinanderziehung der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 (+ \text{H}_2\text{O})$ in $\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2$, identisch mit der von mir 1881 aufgestellten primären¹⁾ Bildungsgleichung des Natriumhydrosulfits:



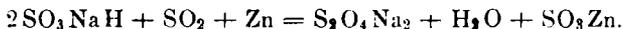
Während nun letztere Gleichung allen Thatsachen ohne weiteres Rechnung trägt, schliesst die Gleichung IIa eine unrichtige Annahme ein. Denn wenn, ihr entsprechend, Natriumhydrosulfit in der Lösung unter Natriumbisulfidbildung zerfallen wäre, so müsste dies ja mit dem stets überschüssig angewandten Zinkstaub noch reagirt haben. Es müsste somit als solches aus der Reactionslösung verschwunden sein, sodass das hypothetische NaHSO_2 beim Aussalzen auch kein Bisulfit mehr vorfinden könnte, um damit zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zusammenzutreten. Die Idee Prud'homme's, eine wässrige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ müsse, weil dissociirt und somit Bisulfit enthaltend, mit Zinkstaub weiteres NaHSO_2 bilden (eine Idee, die zu prüfen er die Moskauer Herren für berufen erachtet und daher seinerseits unterlassen hat), bedarf einer experimentellen Prüfung garnicht, weil sie schon aus den bei der Darstellung des Hydrosulfits obwaltenden, eben besprochenen Umständen als unzutreffend erkannt werden kann. Dem entsprechend erhält ja Prud'homme auch bei der Verfolgung der analogen Idee beim Zinkhydrosulfit ein negatives Resultat: die Lösungen desselben nehmen, wie er mittheilt, durch weitere Zinkwirkung an Reductionskraft nicht zu.

Gerade darin also, dass das hypothetisch zur Bildung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ erforderliche Molekül NaHSO_2 der Gleichung IIa mit dem vorhandenen Zink nicht zu reagiren vermag, liegt allein schon ein directer Beweis, dass es in der Reactionslösung garnicht als solches vorhanden, vielmehr quasi zum Aufbau des Moleküls $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ chemisch mit verbraucht ist, sodass die Lösung eben diese Verbindung und nicht etwa die Producte einer »Dissociation« derselben enthält.

Ganz richtig formulirt daher auch Hr. Prud'homme die Hydrosulfitbildung aus Bisulfit bei Anwesenheit freier schwefliger Säure²⁾ nicht etwa nach der — theoretisch ohne weiteres möglichen — Gleichung:



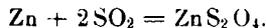
sondern in Uebereinstimmung mit Bazlen und mir wie folgt:



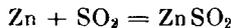
¹⁾ Dass die Reaction secundär wegen der Bildung basischen Zinkhydrosulfits noch etwas weiter geht (vergl. Ann. d. Chem. 211, 300), kann hier ausser Betracht bleiben.

²⁾ Vergl. Bazlen und Bernthsen, diese Berichte 33, 126 [1900].

b) Die Hypothese, die Hydrosulfite seien in wässriger Lösung dissociirt, widerspricht weiterhin den betreffs der Bildung der Zinkhydrosulfite bekannten Thatsachen. Wie ich schon 1881 gezeigt habe, entsteht Zinkhydrosulfit glatt aus schwefliger Säure und überschüssigem Zink. Die Reactionsflüssigkeit enthält auf 1 Atom Zink 2 Atome Schwefel, und die Letzteren verbrauchen drei Atome Sauerstoff zur Bildung von Schwefelsäure. Daher wurde die Reactions-gleichung wie folgt formulirt:



Entstände bei dieser Reaction das Salz einer Säure H_2SO_2 , so könnte die überaus einfache Reaction



eintreten, was aber nach den analytischen Ergebnissen eben nicht der Fall ist¹⁾ —

Lassen sich somit schon die Darstellungsweisen der Hydrosulfitlösungen nicht mit der Doppelsalz-Theorie vereinigen, so folgt deren Unhaltbarkeit erst recht aus einer Betrachtung ihrer Abscheidungsweisen.

Das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird bekanntlich aus zu Folge ihrer Darstellung mindestens schwach alkalischen Hydrosulfitlösungen durch Aussalzen gewonnen, und zwar wird, woran schon erinnert wurde, das Alkali zum Zweck der Fällung des Zinks meist in Form von Kalkmilch oder Soda hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt und die Flüssigkeit alkalisch geworden ist²⁾.

Enthielte also die wässrige Lösung vor dem Alkalizusatz die Salze NaHSO_3 und NaHSO_2 , so würde nachher zum mindesten das Bisulfit mit Sicherheit in neutrales Sulfit verwandelt sein. Ausserdem aber würde wahrscheinlich auch das hypothetische (saure) Salz NaHSO_2 durch das Alkali in ein neutrales Salz Na_2SO_2 übergehen, welche Annahme ja auch sowohl Schützenberger³⁾, wie Baumann, Thesmar und Frossard⁴⁾ machen. Daher könnte Kochsalz aus alkalischen Lösungen nur ein Gemenge dieser Salze, empirisch z. B. $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$ oder $\text{Na}_3\text{HS}_2\text{O}_5$, oder eins derselben, nicht aber das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ abscheiden. Wollte man diesen — m. E. zwingenden — Schluss vermeiden, so müsste man zur Annahme seine Zuflucht

Wollte man andererseits versuchen, die Bildung eines hypothetischen Salzes $\text{Zn}(\text{HSO}_2)_2$ zu formuliren, so würden sich neue Widersprüche ergeben.

¹⁾ Ein weiterer Zusatz von Alkali erfolgt zur Erhöhung der Haltbarkeit.

²⁾ Compt. rend. 91, 196.

⁴⁾ l. c. 356.

nehmen, beim Aussalzen bildeten die genannten neutralen Salze wieder die sauren Salze neben freiem Aetznatron zurück! Aber selbst diese letzte Möglichkeit erscheint ausgeschlossen, wenn man bedenkt, dass, wie von Hrn. Hermann Wolf hier aufgefunden und in Patenten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ bereits mitgetheilt ist, das krystallisirte Natriumhydrosulfit, aus seinen Lösungen auch durch Natronlauge ausgesalzen wird und nach den Ermittlungen von M. Bazlen²⁾ dann in seiner Zusammensetzung nach wie vor der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Zum Ueberfluss mag noch darauf hingewiesen werden, dass ein Doppelsalz $\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nicht ohne tiefergreifende Veränderung in das wasserfreie Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ überführbar sein würde, während nach den Arbeiten von Bazlen²⁾ eine solche Ueberführung in an sich sehr leichter Operation zu bewerkstelligen ist.

Aus Vorstehendem ergibt sich:

1. Die Frage, ob das Natriumhydrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Existenz und Zusammensetzung eigentlich von keiner Seite bestritten sind, ein chemisches Individuum darstelle oder ein Doppelsalz $\text{NaHSO}_3 + \text{NaHSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das in wässriger Lösung in seine Bestandtheile zerfalle (oder gar ein Gemisch dieser Substanzen darstelle), ist zu Gunsten der erstgenannten Eventualität zu entscheiden.

2. Der Name »Hydrosulfite«, »hydroschweflige Säure« ist für die Verbindungen des Typus $\text{R}_2'\text{S}_2\text{O}_4$ bereits vergeben und kann daher nicht gleichfalls für andere Verbindungen gebraucht werden.

3. Speciell die zur Zeit noch unbekanntten Verbindungen des Typus $\text{R}'\text{HSO}_2$ (oder $\text{R}_2'\text{SO}_2$ etc.) sind nicht als Hydrosulfite zu benennen, sondern zweckmässig als Salze der »Sulfoxylsäure«; die ersten bekannten organischen Derivate dieser Säure liegen in den »Formaldehyd-Sulfoxylaten« vor.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen am Rhein.

¹⁾ Oesterr. Patent 5975 vom 8. November 1900.

²⁾ Vergl. dessen gleichzeitige Mittheilung.