

187. Max Bazlen: Zur Kenntniss der hydroschwefligen Säure¹⁾.

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

I. Salze der hydroschwefligen Säure.

Durch die Auffindung der Aussalzbarkeit der Hydrosulfite in reiner Form aus ihren wässrigen Lösungen durch Kochsalz²⁾ war es möglich geworden, für die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, der hydroschwefligen Säure, welche Bernthsen seiner Zeit aufgestellt hatte, durch directe Analysen einen Beweis zu erbringen³⁾. Es wurde schon damals festgestellt, dass sowohl aus nicht entzinkten Natriumhydrosulfitlösungen (sogen. Rohlösungen), als auch aus zinkfreien, reinen, neutralen Natriumhydrosulfitlösungen nur ein und dasselbe Salz von der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden konnte. Ich habe nun die Salze der hydroschwefligen Säure im Laufe der letzten Jahre weiter untersucht und gebe hier einige bezügliche Resultate. Es bedarf dabei wohl keines Hinweises darauf, dass alle maassgebenden Versuche unter peinlichster Fernhaltung des Luftsauerstoffs ausgeführt worden sind, der ja insbesondere feuchte Hydrosulfite überaus rasch verändert.

Natriumsalz.

Das feste Natriumhydrosulfit lässt sich, ausser durch Kochsalz noch durch andere Mittel zur Abscheidung bringen, u. a. auch durch

¹⁾ Die verschiedenen Abkömmlinge der hydroschwefligen Säure haben als Reductionsmittel (für Indigo, Indanthren etc.) und als Aetzmittel für Azofarbstoffe für die Textilindustrie bereits heute eine eminente Bedeutung erlangt. Andere Industrien fangen an, sich dieser bequemen und ausserordentlich wirksamen Reductionsmittel zu bedienen, sodass die technische Bedeutung des Hydrosulfits sich anscheinend noch im Beginn ihrer Entwicklung befindet.

In der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sind von den Hrn. Bazlen, Wolf, Reinking, Labhard, Dehnel etc. eine Reihe von an der Luft haltbaren und deshalb für viele technische und wissenschaftliche Zwecke brauchbaren Verbindungen hergestellt worden, welche den Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen und Patenten bilden. Da inzwischen von anderer Seite neue Arbeiten, namentlich auch über die Frage der Constitution bekannt geworden sind, möchten wir nicht länger zögern, einige der in unserer Fabrik festgestellten Unterlagen für die verschiedenen Verfahren und die wissenschaftlichen Folgerungen aus denselben zu veröffentlichen, die uns, gestützt auf Bernthsen's grundlegende Formel der hydroschwefligen Säure, bereits vor geraumer Zeit zu bestimmten Anschauungen über die Constitution dieser interessanten Verbindungen geführt haben. Knietzsch.

²⁾ D. R.-P. No. 112483, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

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

Aussalzen mit festem Natriumbisulfit und durch Fällen mit starker Natronlauge¹⁾. Wenn es, wie Schützenberger²⁾ und später Grossmann³⁾ annahmen, in der That saure und neutrale Salze der hydroschwefligen Säure gäbe, so müsste man bei der Fällung mit einerseits Bisulfit, andererseits Natronlauge verschiedene Salze erwarten. Die Analysen der erhaltenen Salze zeigten aber, dass man in beiden Fällen das gleiche Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bekommt.

I. Mit Bisulfit ausgesalzenes Natriumhydrosulfit.

Ber. Na 21,90, S 30.47.

Gef. » 22.15, » 30.81.

II. Mit Natronlauge gefälltes Natriumhydrosulfit.

Gef. Na 22.24, S 29.99.

Da Schützenberger seiner Zeit das feste Natriumsalz durch Fällen mit Alkohol erhalten hatte, könnte der Einwand gemacht werden, dass durch Alkohol ein anderes Salz abgeschieden werde, als durch Kochsalz, Bisulfit oder Natronlauge. Ich habe daher das reine Natriumhydrosulfit auch durch Alkoholfällung dargestellt, und zwar möglichst genau nach dem Vorgang Schützenberger's. Ich setzte zu einer reinen Natriumhydrosulfitlösung Alkohol, bis eine reichliche Abscheidung stattfand; diese wurde abfiltrirt und das Filtrat bei 0° (selbstverständlich unter Luftabschluss) zur Krystallisation stehen gelassen. Am anderen Tage waren die charakteristischen, glänzenden Prismen, welche theilweise zu sternförmigen Gruppen vereinigt waren, an den Glaswänden und am Boden des Gefässes auskrystallisirt. Ihre Analyse ergab ebenfalls für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe:

Gef. Na 21.5, S 29.9.

Dauach kann auch Schützenberger, abgesehen von starken Verunreinigungen, kein anderes Salz in Händen gehabt haben, als dasjenige von der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Kaliumsalz.

Das feste Kaliumhydrosulfit erhält man durch Alkoholfällung aus einer reinen, concentrirten, wässrigen Kaliumhydrosulfitlösung, welche man nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 119676 aus Kaliumbisulfit, schwefliger Säure und Zinkstaub durch Behandeln des theilweise festen Reaktionsgemisches mit Kalkmilch und Filtriren darstellt. Zunächst fällt auf Zusatz von Alkohol eine hochconcentrirte Lösung des Kaliumsalzes aus. Eine solche Lösung enthält z. B. 550 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$

¹⁾ Oesterr. Patent No. 5975, Badische Anilin- und Soda Fabrik.

²⁾ Compt. rend. 69, 196.

³⁾ Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1898, 1109; 1899, 452.

im Liter und ist wenig haltbar; unter Selbsterwärmung zersetzt sie sich rasch. Wird diese Lösung alsdann mit eisgekühltem Alkohol geschüttelt, so setzt sie das feste Kaliumsalz in schwefelgelben Nadeln ab. Seine Analyse gab auf die Formel $K_2S_2O_4 + 3 H_2O$ stimmende Werthe:

Ber. K 30.07, S 24.62.

Gef. » 30.58, » 24.58.

Das Salz ist ausserordentlich zersetzlich und kann nur kurze Zeit aufbewahrt werden.

Calciumsalz.

Das Calciumhydrosulfit soll nach den Angaben von Grossmann in zwei Formen existiren, in einer leicht und in einer schwer löslichen. Das leicht lösliche Calciumsalz soll in der Rohlösung enthalten sein und die Formel $CaH_2(SO_2)_2$ besitzen; das schwer lösliche Salz dagegen soll durch Neutralisiren des sauren Salzes oder durch Fällen mittels Chlorcalciumlösung aus neutraler Natriumhydrosulfitlösung erhalten werden und die Formel $CaSO_2$ haben¹⁾. Bucherer und Schwalbe²⁾ vermuthen, »dass zwar die alkalischen Erden, nicht aber alle Schwermetalle normale Salze vom Typus $Me_4S_2O_5$ zu bilden vermögen.« Keiner dieser Autoren hat seine Annahme durch Analysen gestützt.

Das schwer lösliche Calciumsalz wird dargestellt aus Natriumhydrosulfitlösungen durch Versetzen mit Chlorcalciumlösung oder aber, da in der Lösung etwa vorhandenes Sulfit hierbei als Calciumsulfit mit ausfällt, durch Aussalzen von neutralen oder alkalischen, technischen Natriumhydrosulfitlösungen, Auflösen des ausgeschiedenen Natriumhydrosulfits unter Luftabschluss in Wasser und Versetzen dieser Lösung mit Chlorcalciumlösung. Das Calciumsalz scheidet sich in feinen, schwer löslichen Nadeln aus³⁾. Es hat die Formel $CaS_2O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$:

Ber. Ca 20.5, S 32.9.

Gef. » 20.1, » 32.8.

Das Krystallwasser geht bei 120° noch nicht vollständig weg. Der Reductionswerth des Salzes, welcher mittels Indigocarminlösung bestimmt wurde, entspricht ohne weiteres der Theorie. Ein zweites Calciumsalz konnte nicht (etwa aus alkalischen oder sauren Lösungen) erhalten werden; die Angaben von Grossmann im D. R. P. No. 113949 über die Zusammensetzung der Calciumsalze sind also nicht richtig (s. f. S.).

¹⁾ D. R.-P. No. 113949.

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1904, 1447.

³⁾ Insbesondere an den mit einem Glasstabe geriebenen Stellen.

Zinksalz.

Das Zinkhydrosulfit wurde zuerst von Bernthsen in Lösung dargestellt durch Einwirkung von Zink auf wässrige schweflige Säure¹⁾, dann in fester Form von Nabl durch Einwirkung von Zinkstaub auf alkoholische schweflige Säure²⁾. Die von Bernthsen durch Analyse der Lösungen ermittelte Formel ZnS_2O_4 wurde von Nabl durch Analyse des festen Salzes bestätigt. Es ist leicht löslich in Wasser (ungefähr 1:7) und hat grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Zur Darstellung eines festen Salzes aus wässriger Lösung kann man auch derart verfahren, dass man beispielsweise Zinkstaub mit wenig Wasser anrührt und bei 30—40° unter Kühlung einen starken Strom von Schwefligsäure einleitet, bis der Zinkstaub gelöst ist³⁾. Nach längerem Stehen erstarrt die ölige Flüssigkeit zu festem, krystallisiertem Zinkhydrosulfit, das aber noch durch Sulfit verunreinigt ist.

Zinkdoppelsalze.

Ausser den einfachen Salzen der hydroschwefligen Säure wurde noch eine Reihe von Doppelsalzen aus Zinkhydrosulfitlösungen durch Aussalzen mit leicht löslichen Salzen der Alkalien oder der alkalischen Erden dargestellt⁴⁾. Die gewonnenen Producte enthalten ausser Zink noch Alkali bezw. eine alkalische Erde in sehr fester Bindung, sodass sie durch Wasser nicht zerlegt werden⁵⁾. Aus Natriumhydrosulfitlösungen und Chlorzink gewinnt man anscheinend das Salz $ZnNa_2(S_2O_4)_2$ (plus Krystallwasser), dasselbe wurde indess nicht analysenrein erhalten, da es sich leicht, vielleicht unter Bildung eines basischen Salzes, verändert. Bei der Darstellung aus technischen Lösungen bilden sich Producte von einer Zusammensetzung, welche etwa einer Mischung von Zinksulfit mit Zinknatriumhydrosulfit entspricht. Solche Doppelsalze sind theilweise (Zinknatrium-, Zinkkalium-, Zinkammonium-Salze) schwerer löslich als die einfachen Salze, theilweise auch leichter; zu der letzteren Kategorie gehört das Zinkcalciumsalz. Wegen der leichten Löslichkeit dieses letzteren Salzes erhält man auch aus zinkhaltigen Hydrosulfitlösungen, also z. B. aus den sogenannten Rohlösungen, mit Chlorcalciumlösung keine Fällung etwa von schwer löslichem Calciumsalz. eine Thatsache, welche

1) Ann. d. Chem. 208, 177.

2) Wiener Monatsh. 20, 679 [1899].

3) Franz. Patent No. 331095.

4) D. R.-P. 125303 und 144632, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

5) Dieses merkwürdige Verhalten des Zinkhydrosulfits gegen die Aussalzmittel gab mir schon vor Jahren Veranlassung zu der Vermuthung, dass die hydroschweflige Säure unsymmetrisch constituirt sei.

Grossmann zu der irrigen Annahme eines sauren, leicht löslichen Calciumsalzes verleitet.

Die Reaktionsmasse aus Bisulfit, schwefliger Säure und Zinkstaub besteht in der Hauptsache aus einem Zinknatriumhydrosulfit, das sich in fester Form schon während der Reaction abscheidet. Ebenso ist das nach dem D. R.-P. 130403 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst) dargestellte, »schwer lösliches Zinkhydrosulfit« genannte Product ein solches Zinknatriumhydrosulfit. Die Zinkdoppelsalze zeichnen sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus.

Wasserfreie Salze.

Als erstes wasserfreies Salz wurde das Zinkhydrosulfit ZnS_2O_4 von Nabl dargestellt¹⁾. Dann hat Moissan eine Reihe von wasserfreien Salzen erhalten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Hydrüre der Metalle Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Calcium und ihnen die allgemeine Formel $Me_2S_2O_4$ gegeben²⁾. Ferner entstehen die wasserfreien Salze auch durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Metalle Natrium und Kalium und deren Legierungen mit Blei, Quecksilber in alkoholischer oder ätherischer Suspension³⁾. Die auf wässrigem Wege dargestellten Hydrosulfite enthalten zumeist Krystallwasser und sind nicht beständig. An die Luft gebracht, oxydiren sie sich, insbesondere die Alkalisalze, wie oben erwähnt, sehr heftig, und selbst unter Luftabschluss erleiden sie eine innere Umlagerung unter Thiosulfatbildung, indem gleichzeitig ihre Reduktionskraft verschwindet⁴⁾. Die vollkommene Entfernung des Krystallwassers auf gewöhnlichem Wege, z. B. durch Trocknen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme unter Luftabschluss, gelingt nicht ohne gleichzeitige beträchtliche Zersetzung der Salze.

In ausgezeichneter Weise und ohne jede Zersetzung gelingt die Entwässerung der Hydrosulfite auf folgende Weise:

Man erhitzt unter gutem Rühren das feste Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ (oder direct seine concentrirte Lösung) mit hochprocentigem Spiritus. Bei etwa 52° tritt unter starker Contraction der Flüssigkeit und Absorption von Wärme die Entwässerung ein. Nach 1—2-stündigem Erhitzen auf 65—70° filtrirt man, wäscht mit hochprocentigem Spiritus nach und trocknet das Salz im Vacuum bei 50—60°. Man erhält dann das krystallwasserfreie Natrium-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Compt. rend. 135, 647 [1902].

³⁾ D. R.-P. 148125, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

⁴⁾ D. R.-P. 138315, Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

hydrosulfit als staubtrocknes Pulver, welches an trockner Luft in hohem Grade beständig ist. Die Analyse des reinen Salzes gab, wie zu erwarten, auf die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ stimmende Werte:

Ber. Na 26.46, S 36.80

Gef. » 26.07, » 36.59.

Sehr einfach gestaltet sich die Operation, wenn man die alkoholische Paste von Natriumhydrosulfit mit siedendem Alkohol im Soxhlet'schen Extractionsapparat einige Stunden extrahirt und den Alkohol mittels gebranntem Kalk dauernd wasserfrei hält. Nach diesem Verfahren, welches der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durch Patente geschützt ist, wird z. Z. das Natriumhydrosulfit technisch in trockner Form dargestellt und als ausserordentlich haltbares Product in den Handel gebracht¹⁾.

Das wasserfreie Kaliumhydrosulfit stellt man dar, indem man das krystallisirte Kaliumhydrosulfit erst mit siedendem Aceton, dann mit siedendem Methylalkohol extrahirt und schliesslich im Vacuum bei 40—60° trocknet. Die schwefelgelbe Farbe des Salzes verschwindet bei der Entwässerung, und man erhält das wasserfreie Salz als weisses Pulver von ausgezeichnete Haltbarkeit.

In derselben Weise wie das Natriumsalz werden das Calciumsalz, das Zinksalz etc. entwässert und getrocknet.

Aus den vorstehenden Mittheilungen ergibt sich, dass es auf keine Weise bisher gelungen ist, ein Salz der hydroschwefligen Säure herzustellen, welches in reiner Form eine andere Zusammensetzung

hätte, als der allgemeinen Formel $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entspricht. Wie beschrieben, wurde sowohl aus den sogenannten Rohlösungen, aus den neutralen und alkalischen Natriumhydrosulfitlösungen mit Kochsalz, als auch bei Verwendung anderer Abscheidungsmittel wie Bisulfit, Natronlauge, Alkohol an Stelle von Kochsalz immer ein und dasselbe Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Ferner gaben auch die anderen Salze der hydroschwefligen Säure, Kaliumsalz, Calciumsalz, Zinksalz, wie sie von mir und von anderer Seite untersucht wurden, ebenso wie die wasserfreien Salze Analysenresultate, welche mit der Formel $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$, abgesehen vom Wassergehalt, gut vereinbar sind. Demnach sind die Hydrosulfite wohldefinirte, einheitliche, gut charakterisirte Salze, in welchen die hydroschweflige Säure die Rolle einer zweibasischen Säure spielt. An der Einheitlichkeit der Salze der hydroschwefligen Säure ändert auch nichts die in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (siehe die Arbeiten von Reinking, Dehnel und Labhardt), sowie von Baumann, Thesmar und Frossard auf-

¹⁾ Franz. Patent No. 341718.

gefundene Thatsache¹⁾, dass aus dem bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrosulfit entstehenden Formaldehyd-Hydrosulfit durch fractionirte Krystallisation zwei verschiedene Salze erhalten werden (vergl. auch die nachfolgenden Mittheilungen S. 1039). Den Schlussfolgerungen von Baumann, Thesmar und Frossard, dass Natriumhydrosulfit, dem auf Grund dieser und der früheren Arbeit²⁾ die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ beigelegt werden muss, nun $\text{NaHSO}_2 + \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben sei, kann nicht zugestimmt werden³⁾. Ebenso wenig kann man das eine (hypothetische) Spaltungsstück NaHSO_2 des Hydrosulfits zur Stammsubstanz erheben und behaupten, Schützenberger habe schon erkannt, dass die hydroschweflige Säure in reiner Form die Formel H_2SO_2 habe. Schützenberger hätte nach seiner Arbeitsweise (Alkoholfällung) bei reinen Materialien nur das Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten können, welches identisch ist mit dem durch Kochsalz, Bisulfit oder Natronlauge ausgeschiedenen Salz. Ebenso entspricht auch die von Prud'homme⁴⁾ aufgestellte Annahme der Zerlegung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durch Wasser in Na(K)HSO_2 und Na(K)HSO_3 nicht den Thatsachen. Die ersten Tropfen Natronlauge machen eine Kalium- oder Natrium-Hydrosulfitlösung stark alkalisch. Zinkstaub wirkt nicht ein, die Lösung giebt aber mit Chlorcalcium das bekannte, schwer lösliche Calciumsalz ($\text{CaS}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), was bei einem Zerfallen von Natriumhydrosulfit in NaHSO_2 und Natriumbisulfit sicher nicht der Fall sein könnte.

II. Verhalten der Hydrosulfite gegen Aldehyde bei Anwesenheit von Alkali.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden, und zwar von Formaldehyd, auf Hydroschweflige Säure Salze liegen bereits Angaben im engl. Patent 5867 1903 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, sowie von Baumann, Thesmar und Frossard⁵⁾ vor. Diese Arbeiten behandeln die Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit in neutraler und saurer Lösung zum Zwecke der Haltbarmachung des Hydrosulfits für Aetzzwecke. Es ist in dieser Beziehung constatirt worden, dass eine derartige Haltbarmachung eintritt, wenn man Natriumhydrosulfit mit so viel Formaldehyd behandelt,

¹⁾ Revue Générale des Mat. Col., Dec.-Heft 1904.

²⁾ Diese Berichte 33, 126 [1900].

³⁾ Dies wäre etwa gerade so, als wenn man behaupten wollte, die Uberschwefelsäure existire nicht, da sie aus der Caro'schen Säure und Schwefelsäure bestehe.

⁴⁾ Revue Générale des Mat. Col., Jan.-Heft 1905.

⁵⁾ l. c.

als gebunden werden kann. Das dargestellte Einwirkungsproduct besitzt, von Krystallwasser abgesehen, die Formel $2\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Ich habe nun gefunden, dass eine hiervon wesentlich verschiedene Reaction erfolgt, wenn man 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Hydrosulfit bei Anwesenheit von Natronlauge einwirken lässt. Schüttelt man nämlich 1 Mol. Natriumhydrosulfit-Lösung mit 1 Mol. Natronlauge und 1 Mol. Formaldehyd, so tritt unter Selbsterwärmung eine Reaction ein, und das Reductionsvermögen der Lösung gegenüber Indigocarminlösung in der Kälte ist nach einiger Zeit verschwunden. Versetzt man nun diese Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol unter Kühlung, so fällt neutrales Natriumsulfit aus. Die alkoholische Lösung dagegen giebt nach dem Eindampfen im Vacuum einen Syrup, der nach längerem Stehen zu einer meist schwach gelblich gefärbten Masse erstarrt¹⁾. Das so erhaltene Product wurde sowohl aus Wasser, in welchem es unter starker Abkühlung sehr leicht löslich ist, als auch aus heissem Aethylalkohol umkrystallisirt. Im ersten Falle erhält man derbe, prismatische Krystalle, im zweiten Falle grosse, silberglänzende Blätter.

Die Analyse derselben gab auf die Formel $\text{NaSCO}_3\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe.

	Ber.:	Na	14.95,	S	20.80,	C	7.79,	H	4.54,	Krystallw.	23.36.
I. aus Alkohol.	Gef.:	•	14.90,	»	20.99,	»	8.1,	»	4.6,	»	22.9.
II. » Wasser.	»	»	15.01,	»	20.24,	•	—	»	—	»	24.0.

Die Verbindung ist also identisch mit dem von Reinking, Dehnel und Labhardt²⁾ in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und dem von Baumann, Thesmar und Frossard auf anderem Wege isolirten »Formaldehyd-Natriumsulfoxylat«³⁾.

Die obige Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das Natriumhydrosulfit wird also durch Formaldehyd quasi zerlegt in Natriumsulfit einerseits und Formaldehyd-Natriumsulfoxylat andererseits, und es ist nach dieser Methode möglich, letztere Verbindung auf einfache Weise direct in reiner Form zu gewinnen. Es reducirt, wie schon bekannt, neutrale Indigocarminlösung erst in der Hitze, ist gegen Alkali beständig, (es bildet sich ja bei Gegenwart von freiem Alkali) und schmilzt bei ca. 62°. Seine Lösung giebt mit Chlorbaryum oder Chlorcalciumlösung keinen Niederschlag (im Gegen-

¹⁾ Das Verfahren ist von der Badischen Anilin- und Soda Fabrik zum Patent angemeldet.

²⁾ Vergl. deren Mittheilungen in diesem Hefte der Berichte, S. 1069.

³⁾ l. c.

satz zu Hydrosulfit und Formaldehydbisulfit), dagegen mit Baryhydratlösung oder Kalkmilch schwer lösliche Salze, welche 1 Atom eines alkalischen Erdmetalls auf 1 Atom Schwefel enthalten. Mit Natronlauge scheint sich ein Dinatriumsalz zu bilden und zwar von erheblich grösserer Löslichkeit als das Mononatriumsalz. Man erhält es aus dem festen Mononatriumsalz durch Versetzen mit Natronlauge als Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure allmählich fest wird. Selbstredend erhält man es auch, wenn man bei der Darstellung mehr als 1 Mol. Natronlauge verwendet.

Während das entsprechende Calciumsalz amorph ist, krystallisiert das Baryumsalz in büschelig oder sternförmig gruppirten Nadeln. Man erhält es entweder aus der Lösung des Mononatriumsalzes durch Zusatz von Baryhydratlösung oder durch Zusatz von Chlorbaryumlösung und der entsprechenden Menge Natronlauge.

Die Analyse gab auf die Formel $\text{BaSCO}_4\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe:

Ber. Ba 51.37, S 11.98.

Gef. » 51.10, » 11.75.

Im Vacuum verliert das Salz 6 pCt. Wasser (also 1 Mol.), bei 100—110° 9.4—9.9 pCt. H_2O , d. h. $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; dabei scheint sich das Salz in ein Anhydrid zu verwandeln, da es nun Indigo carminlösung nur mehr bei anhaltendem Kochen bzw. erst beim Ansäuern entfärbt.

Mit Bisulfit bildet Formaldehydsulfoxylat glatt Natriumhydrosulfit¹⁾. In schön krystallisirter Form erhält man dies Salz auf folgende Weise:

Man löst 1 Theil des reinen Formaldehydsulfoxylats in 1 Theil Wasser und setzt zu dieser Lösung etwa 3 Theile Natriumbisulfitlösung von 38—40° (unter schwachem Erwärmen). Nach $\frac{1}{2}$ —1-stündigen Stehen beginnt das Natriumhydrosulfit auszukrystallisiren. Es ist direct analysenrein und giebt auf die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe:

Ber. Na 21.9, S 30.4.

Gef. » 22.1, » 30.5.

Mit Chlorcalciumlösung giebt die Lösung dieses regenerirten Salzes das charakteristische Calciumsalz.

Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



¹⁾ Im englischen Patent 5867, 1903 ist angegeben, dass Bisulfit dem Formaldehydhydrosulfit den Formaldehyd entzieht und wieder Natriumhydrosulfit bildet.

Aus dieser Reaction geht hervor, dass Formaldehyd in saurer Lösung zum Bisulfit gewissermaassen eine grössere Verwandtschaft hat als zum hypothetischen Natriumsulfoxylat, während er in alkalischer Lösung sich mit den Elementen des Natriumsulfoxylats, nicht aber mit Sulfit, verbindet. Ferner geht aus dieser Reaction hervor, dass Bisulfit und Sulfoxylat, die hypothetischen Componenten des Hydrosulfits, in des letzteren Molekül chemisch mit einander verbunden sein müssen, da sie nach ihrer Vereinigung ein neutrales Salz, das Natriumhydrosulfit, gebildet haben.

Analog der Formaldehydverbindung stellt man auch die anderen Aldehyd-Natriumsulfoxylate dar. Während die Derivate der fetten Aldehyde leicht löslich in Wasser sind, ist das Benzaldehyd-derivat schwer löslich. Diese Verbindung wird dargestellt durch Schütteln einer 40° warmen Natriumhydrosulfitlösung mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, bis dieser gelöst ist. Beim Stehen krystallisirt die neue Verbindung in grossen, glänzenden Krystallen aus. Die Analyse derselben gab für die Formel $\text{NaSO}_3\text{C}_7\text{H}_7$ stimmende Werthe:

Ber. Na 11.88, S 16.51, C 43.3, H 3.6.

Gef. » 11.99, » 16.71, » 43.6, » 3.5.

Die Benzaldehydverbindung wird durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerlegt, zum Unterschied von der Benzaldehydbisulfitverbindung: sie löst sich glatt in einer 2 Mol. entsprechenden Menge Natronlauge auf zu einem leicht löslichen Salz und kann aus dieser Lösung durch Säure wieder ausgefällt werden. Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Hydrosulfit findet auch bei Gegenwart von mehr als 1 Mol.-Gew. Natronlauge statt. Wendet man 2 Mol.-Gew. an, so geht ebenso wie mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge der Benzaldehyd unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit in Lösung. Nach einiger Zeit krystallisirt dann ein Theil des Mononatriumsalzes (ca. die Hälfte derjenigen Menge, die man bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Natronlauge bekommt) aus. Die verbleibende Lösung entfärbt Indigocarminlösung in der Kälte ebenso schnell wie Hydrosulfit selbst. Nimmt man schliesslich 3 Mol.-Gew. Natronlauge, so geht ebenfalls der Aldehyd unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit in Lösung, es krystallisirt nun aber überhaupt nichts mehr aus¹⁾.

Die in beiden Fällen erhaltene Lösung enthält eine andere Benzaldehydverbindung (II), welche schon in der Kälte Indigocarmin reducirt, sich aber leicht in die erst in der Wärme entfärbende Modifica-

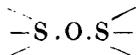
¹⁾ Ein Controllversuch mit Wasser (statt Hydrosulfitlösung) und Benzaldehyd und Natronlauge ergab das Resultat, dass Benzaldehyd hierbei, wie zu erwarten, nicht in Lösung geht.

tion (I) überführen lässt, z. B. durch vorsichtigen Zusatz von Säure zur Lösung oder durch geeignete wasserentziehende Mittel.

Ich halte es für möglich, dass die Benzaldehydverbindung I das Anhydrid von II ist.

Theoretisches.

Aus der von mir beschriebenen Einwirkung gleicher Moleküle Hydrosulfit, Formaldehyd und Natronlauge unter Bildung von Natriumsulfit und Natriumsulfoxylat, aus der Regeneration des Hydrosulfits aus Formaldehydsulfoxylat und Bisulfit, sowie aus der schon von Bernthsen constatirten Thatsache, dass bei der Oxydation von Natriumhydrosulfit mit Jod, wobei 6 Atome desselben verbraucht werden, Schwefelsäure (nicht Polythionsäure) gebildet wird, ist mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen (wie auch die HH. Labhardt, Dehnel und Reinking annehmen), dass die zwei Schwefelatome durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden sind:



Die hydroschweiflige Säure erscheint hiernach also als ein gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der hypothetischen Sulfoxylsäure.

Die Aldehydsulfoxylate sind relativ sehr beständige Verbindungen: in der Formaldehydverbindung ist z. B. der Formaldehyd entschieden fester gebunden als in Formaldehydbisulfit. Nachdem schon letzteres nicht als einfache Doppelverbindung, sondern als atomistische Verbindung, von der Formel



erscheint¹⁾, ist erst recht der Formaldehydsulfoxylsäure und damit überhaupt den Aldehydsulfoxylaten nicht die Formel $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2$ (vom Krystallwasser abgesehen), sondern eine atomistische Constitution zuzuertheilen. Wie Reinking, Dehnel und Labhardt in der nachfolgenden Abhandlung zeigen, liegt der Gedanke nahe, den Formaldehydsulfoxylaten, ihrer Entstehung aus den Formaldehydbisulfiten entsprechend, die Constitution



also im allgemeinen den Aldehydsulfoxylaten die Formel

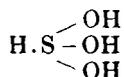


zuzuertheilen (wobei zunächst stets von etwa vorhandenem Krystall- oder Constitutions-Wasser abgesehen wird).

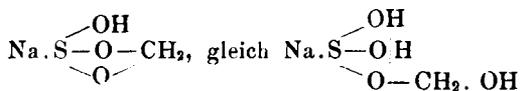
¹⁾ Vgl. Reinking, Dehnel u. Labhardt in diesem Heft der Berichte, S. 1069.

Es ist nicht zu leugnen, dass diese Auffassung vieles für sich hat, zumal damit die gleichfalls in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene Entstehung der correspondirenden stickstoffhaltigen Verbindungen auch eine einleuchtende Erklärung findet.

Meiner Ansicht nach ist aber neben der genannten noch eine andere theoretische Vorstellung bezügl. der Constitution der Aldehydsulfoxylate ernstlich in Erwägung zu ziehen, wonach diese sich von einer (»Ortho«-)Sulfoxylsäure, $H_4SO_3 = H_2SO_2 + H_2O$, gleich



ableiten. Die Formaldehyd-Sulfoxylsäure würde hiernach als ein inneres Anhydrid,



erscheinen, falls die Anhydridbildung intramolekular erfolgte. Jedoch wäre auch eine Anhydridbildung zwischen zwei (oder mehr) Molekülen nicht ausgeschlossen.

Eine solche Anhydridformel wäre meines Erachtens für diejenigen Aldehydsulfoxylate speciell in Betracht zu ziehen, welche neutrale Indigocarminlösungen erst in der Wärme zu reduciren vermögen, also z. B. dem Formaldehydsulfoxylat und der Benzaldehydverbindung I.

Zu Gunsten der Orthosäureformel spricht meines Erachtens die Existenz des Salzes,



und das Verhalten der Benzaldehydverbindung I gegenüber Natronlauge.

Die Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Ludwigshafen a. Rh. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.