

### 374. A. Binz und Th. Marx: Aldehyd-sulfoxylate und Cyankallium.

(8. Mitteilung über Hydrosulfit.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

In der vorletzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde dargelegt, daß aus dem ungesättigten Charakter des Sulfoxylschwefels auf eine große Festigkeit der Sauerstoffbrücken im Hydrosulfit,  $\text{NaSO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO Na}$ , und Rongalit,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO Na}$ , geschlossen werden kann. Aus dieser Festigkeit läßt es sich weiter erklären, weshalb es nicht<sup>2)</sup> gelungen ist, Rongalit nach der Gleichung  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO Na} + \text{KCN} = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CN} + \text{SO}_2 \cdot \text{NaK}$  zu spalten, während die entsprechende Umsetzung mit Benzaldehydbisulfit quantitativ zum Nitril führt<sup>3)</sup>.

Bei dem großen Interesse, das eine derartige Loslösung von freiem Sulfoxylat haben würde, versuchten wir, ob sich nicht wenigstens Spuren davon mit Indigcarmin als Indicator nachweisen ließen. Bei geeigneter Verdünnung und in der Kälte wird Indigcarmin weder durch Rongalit oder Benzaldehyd-sulfoxylat, noch auch durch Cyankalium reduziert. Dagegen wäre sofortige Reduktion zu erwarten, wenn auch nur sehr kleine Mengen von freiem Sulfoxylat unter der Einwirkung von Cyankalium entstehen sollten. Diese qualitative Prüfung wurde quantitativ durch Bestimmung derjenigen Indigomengen ergänzt, welche von Aldehyd-sulfoxylaten mit und ohne Cyankalium verküpt werden.

Die Versuche ergaben, daß Formaldehyd-sulfoxylat zusammen mit Cyankalium tatsächlich Indigcarmin schon in der Kälte reduziert, und in entsprechender Weise ließ sich beim Indigo durch Zusatz von Cyankalium zu Rongalit eine beschleunigte Verküpfung konstatieren.

Hieraus würde sich also auf eine wirklich eintretende Sulfoxylat-Bildung schließen lassen. Indessen wird diese Folgerung dadurch hinfällig, daß beim Benzaldehyd-sulfoxylat durch Cyankalium-Zusatz keine Beschleunigung der Verküpfung erfolgt, und die Reduktion von Indigcarmin verlangsamt wird.

Somit sind es wahrscheinlich katalytische Vorgänge, mit denen man es hier zu tun hat, und wie sie gerade beim Rongalit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 381 [1909].

<sup>2)</sup> Reinking, Dehnel und Labhardt, diese Berichte **38**, 1077 [1905].

<sup>3)</sup> Chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack, diese Berichte **29**, Ref. 252 [1896].

auch in anderen Fällen, insbesondere beim Zusatz organischer Ammoniumsalze<sup>1)</sup> eintreten.

Abgesehen von der eingangs aufgeworfenen Frage, bietet die Reduktion von Indigcarmin durch Rongalit bei Gegenwart von Cyankalium noch ein Interesse: sie gehört zu jenen nicht eben häufigen Reaktionen, die nach einer bestimmten Zeit eintreten. Zwar läßt sich dieselbe nicht mit der gleichen Schärfe bemessen, wie in dem klassischen, von Landolt studierten Fall<sup>2)</sup>. Immerhin aber ist der Einfluß der Zeit hinreichend bemerkenswert, um die Mitteilung einiger Messungen zu rechtfertigen.

### Experimentelles.

Die Versuchsanordnung bestand darin, daß Rongalit, Cyankalium und Indigcarmin in Wasser in länglichen Gefäßen unter Ligroin zur Fernhaltung der Luft gelöst und ohne Erwärmen stehen gelassen wurden. Die tiefblauen Anfangsfärbungen gingen nach einer gewissen Anzahl von Minuten in das Hellgelb des indigweißdisulfosauren Natriums über. Die nachstehenden Resultate enthalten die Gewichtsmengen in Gramm-Molekülen pro Liter.

I. 9 Versuche mit je 0.04 Rongalit, 0.05 Cyankalium und 0.00002 Indigcarmin ergaben Reduktion nach 19, 15, 14, 13, 15, 14, 17, 15, 16 Minuten. Bei Abwesenheit von Cyankalium zeigte sich die Reduktion erst nach 18 Stunden.

II. Bei denselben Rongalit- und Cyankalium-Konzentrationen mit der zehnfachen Indigcarminmenge dauerte es bei 20 Versuchen: 12, 12, 15, 14, 13, 13, 13, 15, 14, 15, 14, 17, 16, 15, 15, 14, 17, 14, 14, 15 Minuten bis zur Reduktion.

III. Steigerung der Indigcarmin-Konzentration auf 0.0004, 0.006, 0.008, 0.011 ergab 20, 27, 34, 40 Minuten, also eine stetige Verlangsamung der Reduktion.

IV. Geht man mit der Cyankalium-Menge unter 0.01 herunter, so wird die Wirkung unsicher. Bei 0.0005 verschwindet sie ganz.

Da Cyankalium durch Hydrolyse Alkali abgibt und dieses bei hinreichender Konzentration Indigcarmin entfärbt<sup>3)</sup>, so war zu prüfen, ob etwa darauf die Cyankalium-Wirkung zurückzuführen sei. Tatsächlich bewirken 0.05—0.005 Kaliumhydroxyd mit Rongalit einen Farbumschlag nach Rotbraun, 0.05 Kaliumhydroxyd allein einen solchen nach Grün. Diese Veränderungen sind aber verschieden von denen,

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 184 381 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1317 [1886]; 20, 745 [1887].

<sup>3)</sup> Binz und Walter, Chem. Industrie 26, 248 [1903].

die Rongalit und Cyankalium verursachen, weil sie sofort eintreten und nicht an meßbare Zeiten gebunden sind.

Bei den Versuchen mit Indigo wurde je 1 g des Farbstoffes durch etwa halbstündiges Erwärmen bei 50—90° unter Zusatz von 0.6 g Natriumhydroxyd mit Rongalit und mit Benzaldehyd-sulfoxylat<sup>1)</sup> verküpt. Die Resultate, die vermittels einer schon beschriebenen Versuchsanordnung<sup>2)</sup> erhalten wurden, waren:

	Wasser <sup>m</sup>	Rongalit	Cyan- kalium	Verküpfter Indigo in 50 ccm
	ccm	g	g	g
1	123	—	0.5	—
2	123	0.9	—	0.0172
3	123	0.9	0.5	0.0428
4	111	—	5.0	—
5	111	9.0	—	0.1164
6	111	9.0	5.0	0.2384
7	108	9.0	—	0.0525
8	108	9.0	5.0	0.1280
		Benzaldehyd- sulfoxylat		
9	100	0.5	—	0.0382
10	100	0.5	5.0	0.0400

In dieser Tabelle sind die Versuche ein und derselben Horizontalspalte gleichzeitig angesetzt und daher exakt mit einander vergleichbar. Es ergibt sich:

Cyankalium ohne Rongalit ist ganz ohne verküpende Wirkung (1 und 4). Rongalit ohne Cyankalium hat schwach verküpende Kraft, die mit der Konzentration steigt (2, 5, 7). Durch Cyankalium wird die Wirkung des Rongalits mehr als verdoppelt (3, 6, 8). Cyankalium ist ohne Einfluß auf die Verküpfung durch Benzaldehyd-sulfoxylat (9, 10).

<sup>1)</sup> Bazlen, diese Berichte **42**, 4634 [1909].

<sup>2)</sup> A. Binz, Ztschr. f. angew. Chem. **11**, 959 [1898]; **21**, 529 [1908].