

Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure

von
Arnold Nabl.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Wie die Angaben von E. Schär¹ zeigen, war Schönbein nicht allein der Entdecker dieser Säure, sondern hat auch schon über deren Verhalten, hauptsächlich über das zu Indigblau, viel gearbeitet.² Trotzdem finden wir in den meisten Handbüchern seinen Namen nicht genannt. Seine Arbeiten fallen in das Jahr 1852 und wurden von Schützenberger erst 1869 wiederholt. Er fand für das Natriumsalz dieser von Schönbein entdeckten »eigenthümlichen Säure« die Formel NaHSO_2 und gab ihr den Namen hydroschweflige Säure — ihren Salzen den der Hydrosulfite. So berechtigt nun auch diese Nomenclatur Herrn Schützenberger geschienen haben mag, war sie doch nicht am Platze, weil schon damals saure Salze der schwefligen Säure (wie NaHSO_3) bekannt waren, die bereits diesen Namen führten. Ich will daher, wie dies Bernthsen schon 1881 vorgeschlagen hat,³ Schützenberger's hydroschweflige Säure »unterschweflige Säure« und

¹ B., J. 1894., Bd. III, S. 2714.

² I. Über den entfärbenden Einfluss einer eigenthümlichen Säure des Schwefels und deren Salze auf das in Schwefelsäure gelöste Indigblau. Verh. der Basler Nat.-forsch. Gesellschaft 17. November und 19. December 1852.

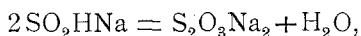
II. Über die Farbenänderungen. Diese Berichte, 11. S. 464 (1853).

III. Über die Entbläuung der Indigolösung durch saure Sulfite. Verh. der Basler Nat.-forsch. Gesellschaft II. S. 15 (1858).

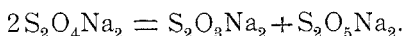
³ A., Bd. 208, S. 142—181; Bd. 211, S. 285—305. — R. v. Wagner, Dingler's pol. Journal, 225, S. 383.

die Hydrosulfite »Hyposulfite« nennen. Die bis dahin »unterschweflige« genannte Säure wurde von Roscoe-Schorlemer als Thioschwefelsäure bezeichnet.

Das Natriumhyposulfit stellte Bernthsen, wie auch später Schützenberger durch Einwirkung von Zink auf saures schwefligsaures Natrium her. Bei dieser Darstellung befand sich aber das Salz anfangs in einer ganz wässerigen Lösung; erst nachdem es behufs Entfernung von Zink- und Natriumsulfit in Kolben mit Alkohol gegossen worden war, befand es sich in weingeistiger Lösung. Zugegeben nun, dass sich das Salz in derselben nicht mehr viel verändert, war es doch genügend lange der Einwirkung des Wassers ausgesetzt, für welche beide Forscher Gleichungen angeben. Schützenberger:



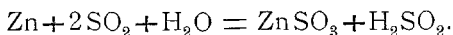
und Bernthsen:



Diese Zersetzung nun gepaart mit dem unvollständigen Ausfällen des Zink- und Natriumsulfites in weingeistiger Lösung, hatte zur Folge, dass es Bernthsen trotz vorsichtigster Operation nicht gelang, mehr als 40% Natriumhyposulfit in seiner zur Analyse angewandten Substanz zu erhalten; und deshalb musste er auch davon absehen, den vielfach vermutheten Zusammenhang dieser unterschwefligen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit den Sulfinsäuren RSO_2H und den Sulfonen R_2SO_2 zu studiren.

Trotzdem gelang es ihm, durch peinliche und langwierige Untersuchungen¹ auf indirectem Wege, wohl nicht Herrn Schützenberger,² aber doch die Mehrzahl der Chemiker zu überzeugen, dass die Formel des Natriumhyposulfites nicht NaHSO_2 lauten könne, sondern vielmehr als $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aufzufassen sei.

Schützenberger stellte für die Bildung der Säure die Gleichung auf:

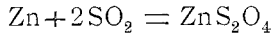


Dieselbe entbehrt jedoch jeder quantitativen Controle.

¹ L. c.

² C. r. 92, S. 875; 93, S. 151.

Bernthsen stellte dieser Ansicht die Gleichung



entgegen und weist auch nach, dass bei Einwirkung wässriger Lösungen von Schwefeldioxyd auf Zink »in der That nahezu aller Schwefel der schwefligen Säure in unterschwefligsaures Zinkoxyd ZnS_2O_4 übergeht und auf 2 Atome Schwefel 1 Atom Zink gelöst wird«.

Obwohl nun dieser Nachweis mit allem Scharfsinne und fast quantitativ geführt wurde — es geschah auf dem Wege der Titration —, fanden diese Resultate nicht Aufnahme in die Literatur, und wir finden in fast allen Büchern beide Formeln, die von Schützenberger und von Bernthsen, angeführt und dem Leser zur Auswahl überlassen.

Über die Herstellung reiner Hyposulfite ist aber seit Bernthsen nichts veröffentlicht worden, und erschien es deshalb wünschenswerth, dieselbe wieder aufzunehmen.

Löst man Zink bei niedriger Temperatur in wässriger schwefliger Säure, so bildet sich, wie Bernthsen nachgewiesen hat, fast quantitativ Zinkhyposulfit; dasselbe bleibt in Wasser gelöst. Gibt man Alkohol zu, so fällt es in grossen Mengen als Krystallbrei aus, da es, im Gegensatze zum Natriumsalz, in Alkohol schwer löslich ist. Doch hatte ich zu dieser Darstellung kein Vertrauen, weil ich, wie schon erwähnt, die Einwirkung des Wassers auf die Hyposulfite für eine raschere halte als Schützenberger und Bernthsen.

Ich wählte darum eine andere Methode, die bei der geringen Löslichkeit des Hyposulfits in Alkohol wohl geringere Ausbeute, aber wenigstens reines Material lieferte.

In einen Kolben, der mit absolutem, wiederholt über Natrium destillirten Alkohol und mit granulirtem Zink (etwa bis dasselbe den Boden bedeckt) gefüllt ist, leitet man unter Luftabschluss mit Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd. Der ganze Kolben wird, um möglichst viel Schwefeldioxyd zu absorbiren und eventuell Zersetzung des gebildeten Zinksalzes zu verhüten, gekühlt. Nachdem der Alkohol gesättigt ist, verkorkt man gut und lässt stehen; schon nach einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung eines weissen Niederschlages.

Man wiederholt nun öfters dieses Einleiten, unter Beobachtung derselben Cautelen, in Unterbrechungen von einem Tage, filtrirt dann den weissen Niederschlag von dem Alkohol ab und beobachtet bald im Filtrate die Ausscheidung eines watteähnlichen Niederschlages, den das Mikroskop zu langen Nadelchen auflöst.

Herr Hofrath Prof. V. v. Lang hatte die grosse Liebenswürdigkeit, sich der Aufgabe zu unterziehen, diese kleinen Krystalle zu messen, und ich lasse hier seine Mittheilung folgen, für welche ich ihm zugleich meinen ergebensten Dank ausspreche.

»Die Krystalle gehören in das rhombische System, obwohl die Flächen (111) meist in monoklinischer Ausbildung auftreten. Es spricht jedoch auch das optische Verhalten für den rhombischen Charakter. An den langen nadelförmigen Krystallen wurde noch das Prisma (110) und die Fläche (100) beobachtet, welche die stumpfen Seitenkanten des Prismas abschneidet. Die Messungen ergaben für die Axenlängen:

$$a : b : c = 1 : 0.9827 : 0.5596.$$

Lässt man nun diese watteähnliche Krystallmasse absitzen, so kann man den Alkohol durch Decantation entfernen und trocknet das noch feuchte Salz im Vacuum über Schwefelsäure. Bei dieser Operation verliert es leider gewaltig an Volumen und büsst auch sein ausgesprochen krystallinisches Aussehen ein.

Aus dieser Darstellungsweise ergeben sich zwei wichtige Folgerungen; dass

I. In eine solche Salzmolekel — bei vollständigem Fernhalten von Wasser und nicht stattgehabter Veränderung des Alkohols — auch kein Wasserstoffatom eintreten konnte; und dass

II. wenigstens als primäre Reaction — da beim Stehen keine Schwefelabscheidung zu bemerken ist — das Schwefeldioxyd als solches oder in einer multiplen Proportion zum Zink addirt erscheinen müsste.

Das in Alkohol unlösliche Salz, welches man reichlich erhält, ist kein einheitliches Product, es dürfte vielmehr, wie dies Bernthsen schon bei Einwirkung gasförmigen Schwefel-

dioxydes auf in Wasser suspendirtes Zink bemerkte, ein Gemenge von Zinksalzen sein, das auf dem Wege secundärer Reaction aus dem Zinkhyposulfit entstanden ist; umso mehr als die Analysen dieses zu Untersuchungen nicht besonders einladenden Gemenges annähernd dieselben Zahlen gaben als die hier folgenden des alkohollöslichen Zinksalzes.

Es ist selbstverständlich, dass das alkohollösliche Product weder Constitutions-, noch Krystallwasser enthalten kann, wohl aber scheint es Krystallalkohol zu besitzen, den es jedoch beim Trocknen im Vacuum verliert.

Das Zinksalz wurde in Säure gelöst, mit Soda gefällt, decantirt, gegläht.

- I. 0·3005 g Substanz gaben 0·1274 g Zinkoxyd.
 II. 0·3663 g Substanz gaben 0·1543 g Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ZnS_2O_4
	I.	II.	
Zn	34·05	33·84	33·80

Den Gesamtschwefel bestimmte ich nach Carius, wobei man jedoch die Salpetersäure auf die in einem Glasröhrchen befindliche Substanz erst nach erfolgtem Zuschmelzen des Rohres reagiren lassen darf, da das sich entwickelnde Schwefeldioxyd nicht proportional seiner Entwicklung oxydirt wird, entweicht und empfindliche Verluste am Gesamtschwefel nach sich zieht. Die quantitative Analyse ergab:

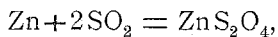
- I. 0·4528 g Substanz gaben 1·0921 g Bariumsulfat.
 II. 0·4231 g Substanz gaben 1·0213 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ZnS_2O_4
	I.	II.	
SO_2	66·12	66·27	66·20

Aus diesen Analysen geht nun hervor, dass die Bildung des Zinkhyposulfites in Wasser, wie Bernthsen durch Titration

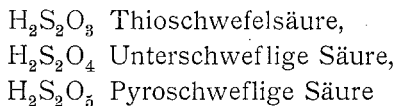
nachgewiesen hat, jetzt in Alkohol gewichtsanalytisch nachgewiesen erscheint,



wobei der Alkohol nur als Lösungsmittel in Action tritt.

Um nun auch bezüglich der noch in Frage gestellten Basicität der unterschwefligen Säure quantitative Belege zu bieten, wollte ich das Silbersalz herstellen; doch scheiterte dieses Unternehmen an der Lichtunbeständigkeit dieses Productes.

Da die Ausbeuten des Verfahrens, nach dem ich arbeitete, schlechte sind, werde ich jenes Zinkhyposulfit, welches man aus wässriger Lösung mit Alkohol fällt, analysiren und, wenn es — wie nach Bernthsen zu erwarten — auch rein oder annähernd rein ist, so wäre dies die weitaus angenehmere Methode, sich in Besitz grösserer Mengen von Zinkhyposulfit zu setzen, um dann den Zusammenhang der unterschwefligen Säure mit Sulbinsäuren und Sulfonen zu studiren, Ester derselben herzustellen und den bereits von Bernthsen vermutheten Zusammenhang der Reihe



näher zu beleuchten. Dies möge einer späteren Mittheilung hiermit vorbehalten sein.