

Bei dieser Aufstellung ist in der Rentabilitätsberechnung ein Kapital von 3 600 000 Kr. angenommen, das aber nach Ansicht Rhodins sicherlich zu hoch gegriffen ist, so daß also bei niedrigerem Anlagekapital die Rentabilität eine bedeutend höhere sein wird. Der im ersten Moment auffällige Umstand, daß die Kosten für das Ausgangsmaterial des gesamten Prozesses, für das Salz, nur den verhältnismäßig geringen Betrag von 8,2% der gesamten Ausgaben betragen, ist damit zu erklären, daß die Anlage als eine sehr große mit Verwendung von über 2000 HP projektiert ist. Bei Annahme einer kleineren Anlage würde der Prozentsatz der Kosten für das Salz, berechnet aus den gesamten Ausgaben, natürlich ein höherer sein.

(Schluß folgt.)

## Die Ausstrahlung und zugleich die Leistung von Bleikammern kann durch einen zweckmäßigen Anstrich wesentlich erhöht werden.

Von Direktor BAKEMA. Zwyndrecht (Holland).  
(Eingeg. d. 29.7. 1904.)

Es ist Tatsache, daß die Schwefelsäurefabrikation in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gemacht hat. Jeder versucht, seinen Betrieb möglichst „intensiv“ arbeiten zu lassen. Exhaustoren, Wasserzerstäubung, Kühlung durch „Intensifier“ usw. haben alle zusammen die Leistung des disponiblen Kammerraums bedeutend erhöht.

Je intensiver aber der Betrieb, desto schwieriger wird es, die Temperatur (hauptsächlich die der ersten Kammer) genügend niedrig zu halten. Berieselung der ersten Kammer durch Wasser hat sich praktisch nicht gut bewährt.

Seit längerer Zeit nun habe ich durch eine lange Reihe von Versuchen ausprobiert, ob die Ausstrahlung, oder Abkühlung von Bleikammern durch einen zweckmäßigen schwarzen Anstrich nicht zu vergrößern wäre.

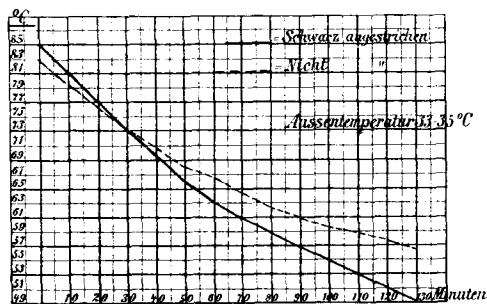
Die Versuche von Leslie, Rumford und Belloni haben, wie bekannt, gezeigt, daß, die von „Ruß“ ausgestrahlte Wärme mit 100 angenommen, mattes Blei 45 und glänzendes Blei 19 Wärmeinheiten abgibt, bei gleichen Verhältnissen.

Für meine Versuche habe ich nun zwei kleine Kammern von je 1 cbm Inhalt in einem abgeschlossenen Raume aufgestellt, damit der Einfluß der Außentemperatur auf beide Kammern derselbe wäre. Beide Kammern wurden zu gleicher Zeit mit Wasser von ca. 85° gefüllt.

Der einen Kammer gab ich keinen Anstrich, der anderen bei jedem Versuch einen schwarzen Anstrich von verschiedener Zusammenstellung und Dicke. (Dies spielt nämlich eine große Rolle. Man kann sogar durch den schwarzen Anstrich die Ausstrahlung vermindern.) Der Temperaturrückgang beider Kammern wurde alle zehn Minuten notiert.

Aus den nach diesen Zahlen zusammengestellten Kurven ergab sich, welcher Anstrich am zweckmäßigsten war.

Wie aus den hier abgedruckten Kurven hervorgeht, ist der Verlauf der Abkühlung eine



regelmäßige gewesen und zweifellos zugunsten der schwarz angestrichenen Kammer.

Speziell im Sommer wäre dieses Verfahren für Fabriken mit intensivem Betriebe empfehlenswert.

## Beiträge zur Kenntniss der Hydrosulfite.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Farben-Chemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule Dresden.)

Von HANS BUCHERER und ARTHUR SCHWALBE.

(Eingeg. am 19.8. 1904.)

Auf Grund ihres hervorragenden Reduktionsvermögens haben die Hydrosulfite besonders in den letzten Jahren eine große Bedeutung für die Zwecke sowohl der Küpenfärberei wie auch des Blau- und Ätzdruckes erlangt, nachdem man, vor allem seit der Einführung des künstlichen Indigos, der Anwendung der Hydrosulfitküpe wegen der geringen damit verbundenen Indigoverluste sein Augenmerk zugewandt hatte. Die Erkenntnis von der Wichtigkeit dieser eigenartigen Schwefelverbindungen hat einen sehr bereicherten Ausdruck gefunden in den angestrebten Bemühungen der Technik, die Hydrosulfite nicht nur durch Verbesserung der Ausbeuten billig darzustellen, sondern sie auch in einer solchen Form in den Handel zu bringen, die geeignet wäre, den Verbraucher vor den beträchtlichen Verlusten zu schützen, die infolge der außerordentlichen Unbeständigkeit auch der festen Verbindungen bisher unvermeidlich schienen. Diese Bemühungen sind vor nicht langer Zeit von glücklichem Erfolge gekrönt worden, indem es gelungen ist, in den Additionsprodukten aus Hydrosulfiten und Aldehyden (besonders Formaldehyd) und Ketonen Salze darzustellen, die den weitestgehenden Anforderungen an Beständigkeit zu genügen vermögen.

Auffallenderweise hat die wissenschaftliche Erkenntnis der Konstitution der Hydrosulfite mit diesen technischen Erfolgen nicht gleichen Schritt gehalten, so daß auch heute noch eine Reihe von ungelösten Fragen der endgültigen Entscheidung harren. Bekannt ist, daß die Meinungen der Fachgenossen geteilt sind einer-

seits zwischen der alten Schützenberger'schen Formel für das Natriumhydrosulfit,  $\text{NaHSO}_2$ , und der von Bernthsen aufgestellten Formel  $\text{NaSO}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Nachdem es der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelungen war, auf einfache Weise dieses vielumstrittene Salz in fester Form rein darzustellen, hat auch Bernthsen<sup>1)</sup> Anlaß genommen, sich erneut mit der Frage nach der Konstitution der Hydrosulfite zu beschäftigen. Es dürfte im Hinblick auf diese neueren Untersuchungen wohl keinem Zweifel unterliegen, daß Bernthsen Recht hat, wenn er annimmt, daß den Hydrosulfiten das Verhältnis  $\text{S}_2$  zu  $\text{O}_3$ , nicht aber gemäß Schützenberger das Verhältnis  $\text{S}_2$  zu  $\text{O}_2$ , zugrunde liegt. Trotzdem aber sind auch dadurch, abgesehen von allem anderen, zwei wesentliche Fragen nicht bis zur erwünschten Klarheit gefördert worden, nämlich 1. die Frage nach der Konstitution der Hydrosulfite und 2. die Frage nach der Existenzfähigkeit von sogenannten „sauren“ und „neutralen“ Salzen der hydroschwefligen Säure. Beide Fragen stehen, wie aus den nachstehenden Darlegungen ersichtlich werden wird, im engsten Zusammenhang. Bernthsen ist geneigt, dem ausgesalzenen Natriumhydrosulfit die Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zu erteilen und die beiden Moleküle Wasser, die bei der Analyse gefunden wurden, lediglich als Kristallwasser anzusehen. Im Zusammenhang damit betrachtet er die Verbindung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  als das allein existenzfähige neutrale Salz, gestützt auf das experimentelle Ergebnis, daß Natriumhydrosulfit einerseits auf Zusatz geringer Mengen Alkali alkalisch reagiert, andererseits schon durch die ersten Tropfen Schwefelsäure unter Rotfärbung und Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird. Diesen letzteren Tatsachen gegenüber vertritt insbesondere Großmann den Standpunkt, daß es neben den neutralen Salzen von der Formel  $\text{Me}_2\text{SO}_2$  ( $=\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) auch noch saure von der Formel  $\text{MeHSO}_2$  ( $=\text{Me}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) gebe. Wir sind der Meinung, daß eine zwischen beiden vermittelnde Anschauung der Wahrheit einen Schritt näher kommen dürfte. Wir sind nämlich auf Grund der unten mitgeteilten Tatsachen zu der Annahme gelangt, daß die zwei im ausgesalzenen Natriumhydrosulfit enthaltenen Moleküle Wasser nicht lediglich die Rolle des Kristallwassers spielen, sondern daß mindestens ein Molekül Wasser als Konstitutionswasser anzusehen ist. Darnach käme dem Natriumhydrosulfit die Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  zu. Diese Verbindung wäre nur insofern ein neutrales Salz, als sie tatsächlich neutral reagiert, dagegen ein saures Salz insofern, als sie noch zwei Atome Wasserstoff enthält und mit zwei Äquivalenten Alkali Verbindungen einzugehen vermag (von der allgemeinen Formel  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , nicht  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$  nach Grossmann), in denen sämtlicher Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist und deren Reaktion sich als alkalisch erweist. Es lägen,

falls sich unsere Auffassung bestätigen sollte, Verhältnisse vor, die in gewisser Beziehung vollkommen analog wären denen, wie sie z. B. beim Natriumbicarbonat obwalten. Diese Verbindung wird als „saures“ Salz der Kohlensäure betrachtet, obwohl sie an sich neutral, dagegen auf Zusatz von Alkali alkalisch reagiert; auch erleidet sie durch Säuren Zersetzung. Ähnliche Beispiele lassen sich aus der anorganischen und organischen Chemie in Hülle und Fülle anführen. Man denke nur an die sogenannten „neutralen“ Salze der schwefligen Säure, der Phosphorsäure, der Essigsäure, an die Metallverbindungen des Acetessig- und Malonsäureesters usw. Die Bezeichnung der Salze als „sauer“ und „neutral“, die nur dann den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, wenn es sich um Salze aus starken Säuren und starken Basen handelt, aber nicht, wenn Verbindungen starker Basen mit schwachen Säuren oder von starken Säuren mit schwachen Basen vorliegen, ist daher u. E. bei den Erörterungen über die Konstitution der Hydrosulfite wenig geeignet.

Nimmt man das Verhältnis  $\text{S}_2$  zu  $\text{O}_3$  als erwiesen an, so dreht sich die Entscheidung um folgende Hauptfrage: Ist dem ausgesalzenen Hydrosulfit die Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  zuzuschreiben, und ist diese Verbindung imstande, Salze von der allgemeinen Formel  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$  zu bilden, oder ist im Sinne von Bernthsen die Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  vorzuziehen, und sind Verbindungen vom Typus  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$  nicht existenzfähig? Wie man sieht, läuft diese Frage hinaus auf die Entscheidung zwischen der Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  für die hydroschweflige Säure (entsprechend der Pyrophosphorsäure) auf der einen und der Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (entsprechend der Dimetaphosphorsäure) auf der anderen Seite.

Es seien in kürze die Gründe für und wider erörtert. Für die Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  könnte sprechen die Darstellbarkeit von  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  durch Einwirkung von schwefliger Säure auf granuliertes Zink in absolutem Alkohol<sup>2)</sup> und von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  durch Einwirkung von schwefliger Säure auf metallisches Natrium in ätherischer Suspension<sup>3)</sup>. Doch beweist dieser Umstand nicht, daß die unter Ausschluß von Wasser dargestellten Salze nicht bei Anwesenheit von Wasser mehr oder minder rasch in die Konstitutionswasser haltigen Verbindungen vom Typus  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  übergehen. Auffällig ist in dieser Beziehung die Angabe von Bernthsen und Bazlen<sup>4)</sup>, daß das Kristallwasser des Natriumhydrosulfits bestimmt wurde durch Erhitzen des Salzes auf  $120^\circ$ . Sollten niedrigere Temperaturen sich nicht als ausreichend erweisen, um zwei Moleküle Wasser auszutreiben, so spräche das für eine besonders feste Haftung, wie sie bei konstitutiv gebundenem Wasser gemäß der Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , entsprechend den Erfahrungen z. B. bei Phosphaten, zu er-

<sup>1)</sup> A. Bernthsen und M. Bazlen, Berl. Berichte **33**, 126 ff.

<sup>2)</sup> Nabl, Wiener Monatshefte 1899. 679 ff.

<sup>3)</sup> Deutsche Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, B. 33803 vom 18. Nov. 1902.

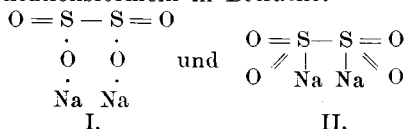
<sup>4)</sup> Berl. Berichte **33**, 129.

warten ist. Auch ist das Fehlen von 0,34% Wasser (gefunden 16,8%, statt berechnet 17,14%) vielleicht ein Hinweis auf die Schwierigkeit, das Konstitutionswasser völlig auszutreiben.

Was nun die Frage nach der Existenz zweier Reihen von Salzen der hydroschwefligen Säure anlangt, so faßt Bernthsen nur die Verbindungen  $\text{MeOS}_2\text{O}_4$  und  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ins Auge, wo er von sauren und neutralen Salzen der hydroschwefligen Säure redet, und läßt, wie man sieht, die Möglichkeit,  $\text{Me}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_5$  als „saures“ und  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$  als „neutrales“ Salz aufzufassen, außer Betracht. Daherversteht Bernthsen in seiner Fußnote auf Seite 131 a.a.O. unter dem neutralen Calciumsalz, dem Großmann Schwerlöslichkeit zuschreibt, die Verbindung  $\text{CaS}_2\text{O}_4$ , während es sich wohl in Zukunft erweisen dürfte, daß diese Eigenschaft auf das Salz  $\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_5$  zu beziehen ist. Auf jener irrigen Auffassung beruhen wohl auch zum großen Teil die Schwierigkeiten einer Verständigung zwischen beiden Forschern. Daß diese Fragen übrigens nicht auf dem von Bernthsen eingeschlagenen Wege entschieden werden kann, wurde oben bereits angedeutet. Insbesondere sei hier noch darauf hingewiesen, daß u. E. die von Bernthsen auf Seite 131 angeführte Erscheinung, daß nämlich schon durch Zusatz weniger Tropfen Alkali ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) abgeschieden wurde, ebenso wenig wie die alkalische Reaktion als Argument gegen die Existenzfähigkeit der Salze vom Typus  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_5$  angeführt werden könnte. Man wird in Gegenwart von Zinksalzen eine ganze Reihe von Natriumverbindungen (nämlich solche mit sehr schwachen Säuren) nicht darzustellen vermögen, die bei Abwesenheit von Zinksalzen sehr wohl existenzfähig sind, wie z. B. die Natriumsalze der aromatischen Alkohole oder die Natriumverbindungen des Acetessigesters u. dgl.

Ein Umstand nun, der u. E. stark zugunsten der Annahme spricht, daß in dem aus wässriger Lösung ausgesalzenen Hydrosulfit mindestens ein Molekül Wasser als Konstitutionswasser vorhanden ist, und daß ferner das Salz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält, also sauren Charakter (sauer im Sinne des Acetessigesters) besitzt, ist das Verhalten des Hydrosulfits gegen Aldehyde und Ketone, insbesondere gegen Formaldehyd. Das Hydrosulfit zeigt darin vollkommene Analogie mit dem Bisulfit. Letzteres bildet bekanntlich, im Gegensatz zum neutralen Sulfit, mit Formaldehyd eine sehr beständige Verbindung von der Formel  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ . Diese Verbindung kommt dadurch zustande, daß der unmittelbar an Schwefel gebundene Wasserstoff an den Sauerstoff des Formaldehyds wandert, wodurch je eine Valenz des Kohlenstoffs und Schwefels frei und für die gegenseitige Verkettung verfügbar wird. Sehen wir nun zu, inwiefern das Salz  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  sich zur Reaktion mit Formaldehyd eignet. Für eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  kämen unter der Annahme einer symmetrischen Konfiguration, wie sie auf

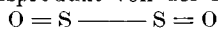
Grund der Entstehungsweise aus zwei Molekülen Bisulfit sowie der Reaktionsfähigkeit mit zwei Molekülen Formaldehyd als wahrscheinlich gelten darf, vornehmlich die folgenden zwei Konstitutionsformeln in Betracht:



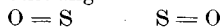
Von diesen beiden Formeln ist die erstere in Anbetracht der nahen Beziehungen zwischen Hydrosulfit und Bisulfit, sowie der Darstellbarkeit, gemäß den Angaben Nabls und der deutschen Patentanmeldung B. 33 803, aus  $2\text{SO}_2 + \text{Zn}$  und  $\text{Na}_2$  (s. o.) die nächstliegende, läßt sich aber auf der anderen Seite schwer in Einklang bringen mit dem Verhalten des Hydrosulfits gegen Formaldehyd. Es würde bei der Einwirkung von Formaldehyd auf eine Verbindung von der Konstitution



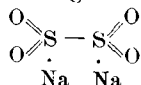
ein Additionsprodukt von der Formel



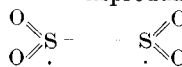
zu erwarten sein, das aber, als solches nicht existenzfähig, sofort durch hydrolytische Dissoziation unter Abspaltung von  $2\text{NaOH}$  in die Hydroxylverbindung



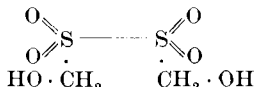
übergehen müßte. In ganz analoger Weise würde eine Verbindung von der Konstitution



zunächst ein Additionsprodukt von der Formel

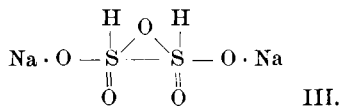


alsdann aber durch Dissoziation die Hydroxylverbindung

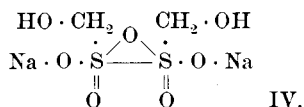


liefern. Beiden Annahmen widersprechen aber die titrimetrischen Ergebnisse. Zwar reagierte das von Höchst bezogene Hydrosulfit NF, wohl infolge einer geringfügigen Verunreinigung, gegen Phenolphthaleinpapier schwach alkalisch; auf Zusatz von einem Tropfen n. Schwefelsäure trat jedoch schon neutrale Reaktion ein. Die weitere Titration mit n. Schwefelsäure ergab folgende Werte: 1 g Hydrosulfit NF erforderte bis zur sauren Reaktion auf Kongo 0,7 ccm; 2 g erforderten 1,5 ccm; 10 g 7,4 ccm, oder im Mittel: 10 g Hydrosulfit NF erforderten 7,3 ccm n. Schwefelsäure. Hieraus ergibt sich für das

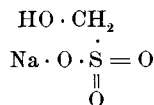
von uns untersuchte Additionsprodukt aus Natriumhydrosulfit und Formaldehydzweierlei: 1. daß es ein neutral reagierender Körper ist und 2. daß seine Molekulargröße ca. 274 beträgt. (Für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  berechnet sich 270. Dieser Zahl entspricht der oben angegebene Wert: 7,4 ccm n. Schwefelsäure auf 10 g Hydrosulfit sogar ganz genau.) Es ist nun leicht, die neutrale Reaktion des Formaldehydhydrosulfits zu erklären, wenn man annimmt, daß für die Konstitution des Natriumhydrosulfits der Gehalt von mindestens 1 Molekül Wasser wesentlich ist, d. h. wenn man statt der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  die Formel  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5 =$



als wahrscheinlich ansieht. Wird eine derartige Verbindung mit zwei Molekülen Formaldehyd kondensiert, so gestaltet sich der Vorgang ganz analog wie beim Bisulfit (Wanderung des Wasserstoffs von dem Schwefel an den Sauerstoff des Formaldehyds und alsdann direkte Verkettung zwischen Kohlenstoff und Schwefel), wobei das Additionsprodukt



entsteht, von dem vorauszusehen ist, daß es ebenso wie das vom sauer reagierenden Bisulfit sich ableitende oxymethylensulfosaure Natrium

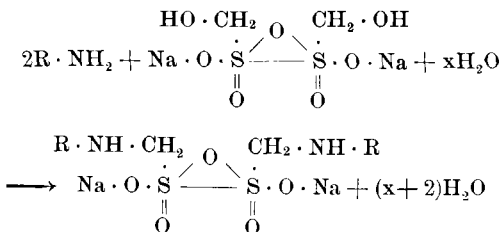


neutral reagiert.

Es liegt nahe, die Analogie zwischen Bisulfit und Hydrosulfit weiter zu verfolgen, wenn man sich der Kondensationsfähigkeit der oxymethylensulfosauren Salze gegenüber Aminen, besonders aromatischen Aminen, erinnert, wobei bekanntlich sehr leicht die sogen.  $\omega$ -Sulfosäuren erhalten werden, wie z. B. die Monomethylanilin- $\omega$ -sulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ , aus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ . Falls eine analoge Kondensation auch des Formaldehydhydrosulfits mit Aminen stattfände, könnte mit einiger Sicherheit auf die oben von uns angeführte Formel (IV) geschlossen und gleichzeitig ein weiterer Anhaltspunkt für die Molekulargröße jener Verbindung gewonnen werden. Die vorläufig von uns angestellten Versuche haben unsere Erwartungen bezüglich eines analogen Reaktionsverlaufes bestätigt, wenn auch die Ergebnisse einer Ergänzung durch weitere Untersuchungen, die wir uns vorbehalten, bedürfen.

Wir verfahren in der Weise, daß wir konzentrierte Lösungen des Formaldehydhydrosulfits von bekanntem Gehalt mit einem geringen Überschuß von Anilin, o-Toluidin und Mono-

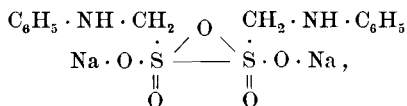
methylanilin bei gewöhnlicher Temperatur kondensierten, das nicht kondensierte Amin bestimmten und daraus das mit dem Formaldehydhydrosulfit in Reaktion getretene Amin berechneten. Unter der Voraussetzung, daß die Kondensation nach dem Schema:



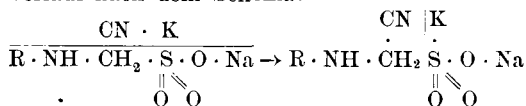
verläuft, könnte aus dem Verbrauch an Amin auf die Molekulargröße des Formaldehydhydrosulfits geschlossen werden. Bei unseren dahin gerichteten Versuchen machte sich ähnlich wie bei den oxymethylensulfosauren Salzen, die eigentümliche Erscheinung bemerkbar, daß nach der Vermischung der Komponenten die Kondensation zu ihrem Beginne einer gewissen Zeit bedarf, dann plötzlich einsetzt und zum Schluß wieder sehr langsam verläuft, so daß der Endpunkt sich nicht ganz scharf erkennen läßt. Infolgedessen stimmen die auf diesem Wege erhaltenen Molekulargrößen weder unter sich, noch mit der durch Titration erhaltenen ganz genau überein. Bei der Kondensation mit Anilin ergab sich der Wert  $M = 282,4$  (Mittel aus zwei Versuchen: 282 und 282,7), mit Toluidin  $M = 288,1$ , mit Monomethylanilin  $M = 332$ . Legt man den durch Titration mit Schwefelsäure gefundenen mittleren Wert  $M = 274$  der Berechnung zugrunde, so ergibt sich: 1 Molekül Formaldehydhydrosulfit kondensiert sich bei gewöhnlicher Temperatur mit 1,94 Molekülen Anilin, mit 1,9 Molekülen o-Toluidin und mit 1,65 Molekülen Monomethylanilin. Unsere weiteren Versuche werden sich u. a. auch darauf richten, festzustellen, ob bei einem (für die verschiedenen Amine wahrscheinlich bei verschiedenen Temperaturen liegenden) Optimum Kondensationen im genauen molekularen Verhältnis 1:2 herbeigeführt werden können. Die Kondensationsprodukte aus Formaldehydhydrosulfit und Anilin, sowie o-Toluidin sind sehr leicht in Wasser löslich, das mit Monomethylanilin erhaltene Produkt hingegen ist etwas schwerer löslich und schied sich in kristallisierter Form (in feinen Blättchen) aus der Reaktionsflüssigkeit aus. Die Elementaranalysen dieser und der aus anderen Aminen darstellbaren Kondensationsprodukte, für die wir die Benennung  $\omega$ -Hydrosulfonsäuren vorschlagen, also z. B. Monomethylanilin- $\omega$ -hydrosulfonsäure für die Verbindung aus Anilin und Formaldehydhydrosulfit, gedenken wir in einer späteren Veröffentlichung mitzuteilen.

Von besonderem Interesse erschien uns noch die Feststellung, ob durch die Einwirkung von Cyaniden auf die eben besprochenen Kondensationsprodukte die nämlichen Nitrile von Glycinen erhalten werden können, wie sie

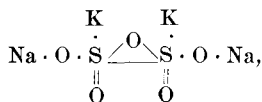
aus den  $\omega$ -Sulfosäuren darstellbar sind<sup>5)</sup>. Betrachtet man die Formel



die u. E. der Monomethylanilin- $\omega$ -hydrosulfonsäure, dem Kondensationsprodukt aus Anilin und Formaldehydhydrosulfit, mit großer Wahrscheinlichkeit zukommt, so erkennt man, daß bezügl. der Nitrilbildung die Verhältnisse hier etwas anders liegen als wie bei den  $\omega$ -Sulfosäuren. Bei diesen ist ein Reaktionsverlauf nach dem Schema:



leicht verständlich, weil einerseits die direkte Bindung des Metalles (im vorliegenden Falle des Kaliums) an den Schwefel bei der üblichen Auffassung von der Konstitution der Sulfite nichts Überraschendes an sich hat, und weil andererseits das in der Reaktion entstehende  $\text{KNaSO}_3$  so schwach alkalisch reagiert, daß eine Zersetzung der noch nicht umgesetzten  $\omega$ -Sulfonsäure durch die sofort zu Beginn der Nitrilbildung vorhandenen Anteile des sogen. „neutralen“ Sulfits nicht zu besorgen ist. Soll aber die Nitrilbildung aus Verbindungen von der Konstitution der  $\omega$ -Hydrosulfonsäuren vor sich gehen, so würde das zur Voraussetzung haben die (wenn auch nur vorübergehende) Existenzfähigkeit eines Hydrosulfits von der Formel



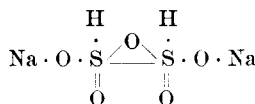
dessen basische Eigenschaften nicht so stark sein dürfen, daß es eine anderweitige Zersetzung der  $\omega$ -Hydrosulfonsäuren herbeizuführen vermag, ehe das Cyankalium Zeit gefunden hat, die Nitrilbildung zu bewirken.

Unsere Versuche, zunächst mit der Monomethylanilin- $\omega$ -hydrosulfonsäure, haben gezeigt, daß die  $\omega$ -Hydrosulfonsäuren in analoger Weise wie die  $\omega$ -Sulfosäuren zur Nitrilbildung befähigt sind, und wir sind geneigt, diese Tatsache, wenn auch nicht als Beweis, so doch als eine weitere Stütze unserer Auffassung von der Konstitution der Hydrosulfite anzusehen. Die Ausbeuten an Nitril bei der Einwirkung von 2 Mol. Cyankalium auf 1 Mol. hydrosulfonsaures Salz (beide Komponenten in konz. wässriger Lösung) haben zwar zunächst noch nicht die mittels der  $\omega$ -Sulfosäuren erzielten erreicht, was vornehmlich wohl auf die oben angedeutete alkalische Reaktion des Kaliumnatriumhydrosulfits zurückzuführen sein dürfte; durch Abänderung der Reaktionsbedingungen wird sich diesem Übelstande jedoch abhelfen lassen.

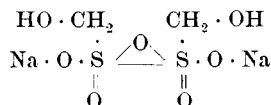
Die Schlußfolgerungen, die wir vorbehalt-

lich weiterer Untersuchungen aus den mitgeteilten Ergebnissen glauben ziehen zu dürfen, sind die folgenden:

Das Natriumhydrosulfit, wie es auf bekanntem Wege, z. B. durch Aussalzen aus seiner wässrigen Lösung erhalten wird, enthält mindestens 1 Mol. Konstitutionswasser, und es kommt ihm, da nach seiner Entstehungsweise aus 2 Mol. Bisulfit eine symmetrische Konfiguration sehr wahrscheinlich ist, die Konstitutionsformel



zu. Darnach besitzt es zwei durch Metalle vertretbare, an Schwefel gebundene Wasserstoffatome, ist also trotz seiner neutralen Reaktion ein „saurer“ Salz. Das normale Salz hat, abgesehen von etwaigem Kristallwasser, die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und reagiert alkalisch. Das Dinatriumsalz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  kondensiert sich mit Formaldehyd (2 Mol.) zu einem Additionsprodukt, dem eine den oxymethylensulfonsauren Salzen analoge Konstitution zuzuschreiben ist:



Dieses in der Technik als Hydrosulfit NF bezeichnete Additionsprodukt ist Aminem gegenüber zu Kondensationen befähigt. Die dabei entstehenden als  $\omega$ -Hydrosulfonsäuren zu bezeichnenden Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den mittels der oxymethylensulfonsauren Salze erhältlichen  $\omega$ -Sulfonsäuren. Mit diesen teilen sie die Eigenschaft, daß sie sich durch Behandeln mit Cyaniden in Nitrile von Glycinen überführen lassen, die mit den aus  $\omega$ -Sulfonsäuren entstehenden Nitrilen identisch sind. Was die Hydrosulfite der alkalischen Erden (z. B. des Calciums) und der Schwermetalle (z. B. des Zinks) anlangt, so ist anzunehmen, daß ihre Konstitution dem Typus des Natriumsalzes  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  entspricht; dagegen dürfte auf Grund analoger Fälle die Vermutung gerechtfertigt sein, daß zwar die alkalischen Erden, nicht aber alle Schwermetalle normale Salze vom Typus  $\text{Me}_4\text{S}_2\text{O}_5$  zu bilden vermögen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, im August 1904.

### Berichtigung.

✓ Von Prof. Dr. W. Fahrion.

Herr Prof. Dr. Kreis macht mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß bei der Stearinsäurebestimmung nach Kreis und Hafner<sup>1)</sup> nicht ein 94,4 volumenprozentiger Me-

<sup>1)</sup> Vgl. meinen Jahresbericht: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903, diese Z. 1904, 867. Derselbe Irrtum findet sich übrigens auch im Benedikt-Ulzer, S. 228.

<sup>5)</sup> vgl. Bucherer, Z. f. Farben- u. Textilchem., 1902, Heft 3. Berl. Berichte 37, 2825.