

dem hier beschriebenen Verfahren lassen sich aus den Imidazolcarbonsäuren leicht Derivate ungesättigter Diaminosäuren bereiten; ob letztere als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche brauchbar sein könnten, habe ich nicht geprüft.

77. M. Bazlen und A. Bernthsen: Zur Kenntnis der Natriumhydrosulfite. (Antwort an Hrn. Orloff.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.]

(Eingegangen am 4. Februar 1910.)

In seinem Buche über Formaldehyd, das kürzlich ins Deutsche übersetzt worden ist¹⁾, bespricht Hr. Orloff den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über hydroschweflige Säure, Hydrosulfite und Formaldehyd(-usw.-)sulfoxylate in einer den Tatsachen nicht gerecht werdenden Weise und knüpft daran eine Reihe hypothetischer bezw. theoretischer Betrachtungen über die Konstitution der genannten Verbindungen.

Die diesen zugrunde gelegten vermeintlichen Tatsachen entsprechen indes nicht der Wirklichkeit.

Vor allem ist irrtümlich die Meinung des Hrn. Orloff, daß sich in jeder Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium saure und neutrale Produkte finden und die sauren ca. $\frac{2}{3}$, die neutralen ca. $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge betragen, wie sich durch Titration der 1-prozentigen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge feststellen lasse. Diese Behauptung läßt erkennen, daß Hr. Orloff der leichten Veränderlichkeit des Hydrosulfits in wäßrigen Lösungen und an der Luft bei seinen analytischen Versuchen nicht Rechnung getragen hat. Er löst 10 g Natriumhydrosulfit BASF in 1 l Wasser und verwendet die Lösungen »nurs« in der ersten Stunde nach ihrer Bereitung. Nun weiß man aber, daß sich ohne die bekannten Kautelen (Arbeiten unter Luftabschluß, Alkalisigmachen der Lösungen) verdünnte Lösungen von Hydrosulfit rapid zersetzen. Löst man z. B. 10 g wasserfreies Hydrosulfit mit ca. 90% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 1 l Wasser, so findet man bei der Titration mit Indigocarmin zwar sofort nach erfolgter Auflösung noch annähernd die gelöste Menge Hydrosulfit, nach einer halben Stunde

¹⁾ Formaldehyd, der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und der technischen Verwendung. Ins Deutsche übersetzt von Dr. Carl Kietzbl, Leipzig, Barth, 1909; vergl. die Kritik dieses Buches in der Chem.-Ztg., 1909, II, S. 1306.

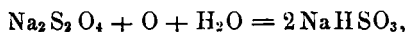
aber nur mehr 3 g und nach einer Stunde nur mehr 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in der Lösung. Der Rest hat sich zersetzt.

Hr. Orloff titriert nun die wie oben bereiteten Lösungen mit Natronlauge und verbraucht zum Neutralisieren von 25 ccm 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, also für 100 ccm 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge; hierauf gründet er seine oben wiedergegebene Meinung.

Demgegenüber ist folgende Tatsache festzustellen.

Wiegt man 1 g frisch dargestelltes Natriumhydrosulfit (mit 95% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) genau ab, bringt es in einen trockenen Erlenmeyer-Kolben mit 250 ccm Inhalt, verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung sofort ein indifferentes Gas eingeleitet wird, läßt durch die andere Bohrung 100 ccm frisch ausgekochtes, unter Luftabschluß erkaltetes Wasser und einige Tropfen Phenolphthalein zufließen, wobei das Hydrosulfit sofort gelöst ist, führt dann durch die zweite Bohrung die Spitze einer mit n-Natronlauge gefüllten Bürette ein und titriert mit letzterer, so genügt schon der erste Tropfen, um bleibende Rotfärbung zu erzeugen. Von der Existenz eines sauren Natriumhydrosulfits — die im übrigen durch unsere früheren Veröffentlichungen bereits zur Genüge als ausgeschlossen gelten dürfte — kann somit gar keine Rede sein.

Selbstredend erhält man andere Resultate, wenn man das Hydrosulfit in Wasser ohne Luftausschluß bezw. ohne Anwendung ausgekochten Wassers löst und gar noch Teile der Lösung abpipetiert. Wenn man z. B. mittelst Saugpipette 100 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 10 g Hydrosulfit mit 90% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 1 l frisch ausgekochtem, unter Luftabschluß erkaltetem Wasser abmaß und unter Leuchtgasabschluß mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titrierte, so waren bereits 2.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zur Neutralisation erforderlich. Da die Oxydation des neutralen Hydrosulfits das saure Natriumbisulfit liefert:

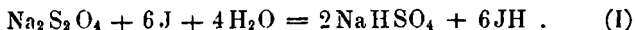


so ist es nicht weiter verwunderlich, daß Orloff sogar 40 ccm bis zur bleibenden Rotfärbung gebraucht hat. Daß Orloff tatsächlich mit schon zersetzten Hydrosulfitlösungen gearbeitet hat, beweisen auch die von ihm S. 278 angegebenen Jodzahlen, aus denen sich ergibt, daß in seiner verdünnten Hydrosulfitlösung (aus 10 g Hydrosulfit BASF und 1 l Wasser dargestellt) nur mehr 6 g (!) unzersetztes Salz vorhanden waren.

Ist somit das Zurückgreifen Orloffs auf die längst widerlegten Anschauungen Schützenbergers und auf diejenigen Großmanns, daß es saure und neutrale Hydrosulfite gebe, ganz ungerechtfertigt, so ist nicht minder verfehlt seine Kritik der auf der Verwendung von

Jod beruhenden analytischen Bestimmungsmethoden von Hydrosulfit und von Sulfoxylat.

Vielmehr ist zunächst die alte Gleichung des einen von uns



durchaus zutreffend.

Es wurden die Bestimmungen von Hydrosulfit mittels Jod mehrfach wiederholt, nach der Titration mit Jod wurde einerseits mit Natronlauge titriert, andererseits mit Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt.

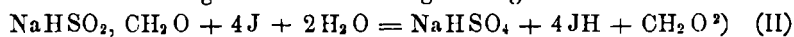
2.262 g Hydrosulfit von 92.5 % Gehalt an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wurden unter Ausschluß von Luft in frisch ausgekochtem Wasser zu 500 ccm gelöst. 100 ccm dieser Hydrosulfitlösung verbrauchten 143.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Zur Neutralisation waren alsdann 19.325 ccm n-Lösung nötig. Andererseits gaben 100 ccm Hydrosulfitlösung nach der Titration mittels Jod bei der Fällung mit Chlorbarium 1.1674 g Bariumsulfat. Für die 2.262 g des 92.5-proz. Hydrosulfits sind also

Ber. Jod 9.15 g, NaOH 3.84 g, BaSO_4 1) 5.61 g.

Gef. » 9.116 », » 3.865 », » 5.837 ».

Es entfallen also auf 1 Mol. Hydrosulfit zur Oxydation nicht drei, sondern 6 Atome Jod, und man braucht entsprechend zur Neutralisation der entstandenen Säure 8 und nicht 3 Mol. Natronlauge.

Nicht anders steht es mit den Untersuchungen Orloffs betr. Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit). Zunächst sucht er wieder die Richtigkeit der Reaktionsgleichung



anzuzweifeln und ersetzt sie durch eine neue, allen Tatsachen widersprechende Gleichung (S. 285). Er gelangt hierzu durch die vermeintliche Beobachtung, daß man nach der Titration der Rongalitlösung mit Jod zur Neutralisation des gebildeten Natriumbisulfats weniger Kubikzentimeter n-Natronlauge brauche als n-Jodlösung, während man nach Gleichung (II) eine um ein Viertel größere Menge habe verbrauchen müssen. Die Beobachtung selbst ist aber ebenfalls total irrig.

Löst man 5 g frisch dargestellte, geschleuderte Rongalitkrystalle (mit 98.25 % $\text{NaHSO}_2, \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$) in Wasser genau zu 1 l auf und titriert, so hat man z. B. folgende Zahlen:

1. 25 ccm verbrauchten 31.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

2. 100 ccm der mit Jod titrierten Lösung verbrauchten 16 ccm n-Natronlauge.

1) Das geringe Plus an Schwefel erklärt sich dadurch, daß das hier verwendete technische Hydrosulfit geringe Mengen Sulfat enthält.

2) Vergl. Baumann, Thesmar und Frossards Abhandlung.

3. 50 ccm gaben nach dem Titrieren mit Jod bei der Fällung mit Chlorbarium 0.3687 g Bariumsulfat.

Den 5 g Rongalit von 98.25 % entsprechen also:

Ber. Jod 16.24 g, NaOH 6.4 g, BaSO₄ 7.45 g.

Gef. » 16.20 », » 6.4 », » 7.37 ».

Die Reaktionsgleichung (II) ist hiernach in jeder Beziehung richtig¹⁾.

Hiernach erübrigt es sich vollständig, auf die an die besprochenen Beobachtungen angeknüpften, unzutreffenden, theoretischen Betrachtungen Orloffs näher einzugehen. Es soll somit nur noch energisch zurückgewiesen werden, daß der genannte Verfasser auch noch auf eine irrige Nomenklatur zurückgreifen will. Was Schützenberger in Händen hatte und Natriumhydrosulfit genannt hat, war und ist Na₂S₂O₄ + 2H₂O. Erst spätere Forscher haben die Oxydationsstufe des Schwefels SO aufgefunden und die bis jetzt nur in Form ihrer Aldehydverbindungen existierende Säure H₂SO₂ Sulfoxylsäure genannt.

Ludwigshafen a. Rh., den 3. Februar 1910.

78. Hans Stobbe: Die Absorptionsspektren der Zimtsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Einar Biilmann²⁾ hat jüngst gezeigt, daß die in der Folge mit A, B und C bezeichneten Säuren,

A, die Isozimtsäure (Erlenmeyer sen.), Schmp. 42°,

B, die Isozimtsäure (Liebermann) . . » 58°,

C, die Allozimtsäure (Liebermann) . . » 68°,

durch freiwillige Krystallisation oder Impfung ihrer unterkühlten Schmelzflüsse und ihrer übersättigten Lösungen wechselseitig in einander verwandelt werden können. Wir erfahren, daß die Schmelzen der drei Säuren bei 0° oder bei einer darunter liegenden Temperatur freiwillig zu Säure A krystallisieren, daß sie bei 44° durch Impfen

¹⁾ Hr. Orloff hat übrigens mit einem angeblichen Handelsrongalit von einem Gehalt von 78 bis 82.5 % NaHSO₂, CH₂O + 2H₂O gearbeitet, d. i. mit einem vielleicht durch allzulanges Lagern oder Feuchtwerden zersetzten Produkt, da das gute Handelsprodukt bekanntlich einen Gehalt von 88—90 % hat.

²⁾ Diese Berichte 42, 182 und 1443 [1909].