Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVI. Zur Kenntnis des sogen. Formaldehyd- Natriumhydrosulfit;

von

E. v. Meyer.

Seit einiger Zeit mit Versuchen über die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Dinitrile beschäftigt, deren Reduktion ich schon lange erstrebe, stieß ich auf die merkwürdige, aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd neben Formaldehyd-Natriumbisulfit entstehende Verbindung, das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat. Über die mit Dinitrilen ausgeführten Versuche werde ich später berichten; jetzt seien einige Beobachtungen über das Produkt aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd mitgeteilt. Trotz zahlreicher Angaben¹⁾, welche kaum bezweifeln lassen, daß bei dieser Wechselwirkung das Formaldehyd-Sulfoxylat und -Bisulfit²⁾ entstehen, über deren Konstitution volle Klarheit bisher nicht herrscht, weiß man noch nicht, ob diese beiden Salze eine Doppelverbindung nach gleichen Molekülen bilden oder ob sie nebeneinander in Lösung bestehen. Die von mir angestellten Versuche beweisen, daß von der Bildung eines Doppelsalzes nicht die Rede sein kann.

Die beiden Formaldehyd-Verbindungen lassen sich leicht im Zustand fast chemischer Reinheit gewinnen; ihre Zusammensetzung kann durch Titration schnell und ziemlich sicher bestimmt werden. Das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat:³⁾

(Mol.-Gew. 154) verbraucht in kalter wäßriger Lösung pro Mol. 4 At. Jod und entfärbt kochende Indigocarmin-Lösung⁴⁾ (1 Mol.). Das Formaldehyd-Natriumbisulfit:

¹⁾ Vergl. Baumann, Thesmar, Frossard, Chem. Ztg. 1904, 1208; Reinking, Dahnel, Labhardt, Ber. 38, 1069; Bucherer, Schwalbe, Ber. 39, 2814.

²⁾ Entstehungsgleichung:

³⁾ Die Konstitution des Salzes ist noch nicht sichergestellt.

⁴⁾ Diese Titration gibt etwas geringere Werte, als die mit Jod.

(Mol.-Gew. 152) läßt sich erst nach Zusatz von Natriumbicarbonat titrieren und verbraucht pro Mol. 2 At. Jod. Ohne die Einzelwerte der zahlreichen Analysen mitzuteilen, sei nur erwähnt, daß die zu den Versuchen benutzten Salze gut kristallisiert und rein waren (99%—100%).

Um zu entscheiden, ob in dem Produkt der Vereinigung von Formaldehyd und Natriumhydrosulfit die beiden obigen Salze molekular zu einem Doppelsalze vereinigt sind, wurden mehrere Wege eingeschlagen: die teilweise Fällung, sowie fraktionierte Kristallisation aus wäßriger Lösung und die van't Hoff'sche Methode zur Ermittlung des Umwandlungspunktes.

I. Versuche mit einer aus Natriumhydrosulfit (1 Mol.) und Formaldehyd (etwas mehr, als 2 Mol.) hergestellten konzentrierten Lösung (A).

a) 500 ccm derselben wurden mit 1500 ccm Methylalkohol¹⁾ vermischt; in großer Menge fiel ein Salz aus, das fast nur aus dem Bisulfit bestand (mit Jod titriert: 90%). Nachdem noch eine kleine Menge (etwa 20 g) des gleichen Gemisches ausgeschieden war, setzten sich nach längerem Stehen im evakuierten Kolben Kristalle ab, die vorwiegend die Prismen des Sulfoxyلات neben Tafeln des Bisulfits erkennen ließen, und aus 77% des ersteren und 23% Bisulfit bestanden.

b) Je 150 ccm der Lösung (A) wurden sofort nach ihrer Herstellung bei 0° und bei 25° im Vakuum-Exsikkator der Kristallisation überlassen.

bei 0°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	18 g	92,0 %	8,4 %	Prismat. Nadeln sechsseitige Tafeln ebenso —
II	8 g	4,1 %	98,0 %	
III	4 g	—	98,8 %	
IV	2 g	29,0 %	73,5 %	

¹⁾ Wurde Äthylalkohol zur Fällung einer solchen Lösung angewandt, so schied sich fast alles gelöste Salz aus, die Fällung enthielt daher annähernd gleiche Teile Bisulfit und Sulfoxylat.

bei 25°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	2 g	96,3 %	—	} Prismen beide Formen
II	7 g	92,0 %	9,1 %	
III	2 g	27,0 %	75,3 %	
IV	17 g	49,2 %	50,2 %	

Durch Fällung, sowie durch fraktionierte Kristallisation der Lösung des sogen. Formaldehyd-Natriumhydrosulfits lassen sich also — je nach den Bedingungen — die beiden Komponenten, Sulfoxylat und Bisulfit, mehr oder weniger scharf voneinander trennen.

II. Kristallisationsversuche mit einer konzentrierten Lösung, die aus gleichen Molekülen der einzelnen Salze (Sulfoxylat und Bisulfit) hergestellt war.

77 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Sulfoxylat, sowie 76 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Bisulfit wurden, jedes Salz für sich, in je 70 g Wasser gelöst. Die beiden auf 20° eingestellten Lösungen zeigten beim Vermischen nicht die geringste Temperaturänderung; auch bleibt ihre an sich gleiche Viskosität nach dem Vermischen unverändert. Die eine Hälfte der Lösung wurde bei 0°, die andere bei 25° im Vakuum-Exsikkator stehen gelassen; um Übersättigung zu vermeiden, wurden beide Lösungen mit einem kleinen Kristall Sulfoxylat geimpft.

bei 0°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	4 g	100 %	—	} Prismen beide Formen
II	5 g	89,0 %	8,4 %	
III	7 g	52,0 %	46,4 %	

bei 25°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	6 g	100 %	—	} Prismen beide Formen
II	2 g	92,4 %	—	
III	10 g	39,2 %	63,0 %	
IV	10 g	42,3 %	57,8 %	

Aus einer gleich hergestellten, durch 8tägiges Stehen stark übersättigten (nicht geimpften) Lösung der beiden Salze schied sich bei 0° zuerst vorwiegend Bisulfit (87 %), bei 25° Gemische beider Salze im annähernden Verhältnis 1:1 aus.

III. Die folgenden Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit beider Salze in Wasser für sich und gemischt können zum Aufschluß ihres Verhaltens beim Auskristallisieren dienen.

Die Ermittlung der Löslichkeit erfolgte bei 25,5° (im Thermostaten) unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln;

durch Titration wurde der Gehalt gewogener Mengen von Lösungen der einzelnen, bzw. gemischten Salze bestimmt; die Ergebnisse sind, nach dem Beispiel van't Hoffs, so umgerechnet, daß die Menge der gelösten Salze in Molekülen auf 1000 Mol. Wasser (18000 g) angegeben ist.

1000 Mol. Wasser lösen: 120 Mol. Sulfoxylat

1000 Mol. Wasser lösen: 146 Mol. Bisulfit

1000 Mol. Wasser lösen { 93 Mol. Sulfoxylat

von dem Salzgemisch { 114 Mol. Bisulfit.

Stellt man die Löslichkeitsverhältnisse graphisch dar, so bedeutet AC die Sättigungslinie des Sulfoxylats, BC die des Bisulfits. Da bei den Krystallisationsversuchen gleichmolekulare, auch nahezu gleiche Mengen beider Salze angewandt wurden, so bedeutet P den Anfangszustand des Lösungsgemisches; beim Eindunsten wird zunächst die Sättigungslinie des Sulfoxylats bei D geschnitten, dieses wird sich daher zuerst ausscheiden usw.

Obwohl alle Beobachtungen gegen das Bestehen eines Doppelsalzes von Sulfoxylat und Bisulfit sprechen, ist nach dem Vorbild van't Hoffs¹⁾ versucht worden, einen etwaigen „Umwandlungspunkt“ zu bestimmen, der auf das Vorhandensein eines Doppelsalzes hinweisen würde. Sowohl bei der sogen. thermometrischen, wie nach der dilatometrischen Methode fand sich absolut kein Punkt zwischen -14° und $+55^{\circ}$, der eine sprunghafte Änderung des Volums anzeigte.

Aus allen Versuchen kann man daher sicher folgern, daß ein „Formaldehyd-Natriumhydrosulfit“, das zuweilen noch als Individuum genannt wird, als chemische Verbindung nicht besteht, und daß die beiden Komponenten desselben, das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat und -bisulfit, weder in Lösung noch in festem Zustande zu einem aus gleichen Molekülen beider zusammengesetzten Doppelsalze vereinigt sind.

Dresden, im Dezember 1907.

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. 1, 165; 17, 51.