

150. E. Abel: Notiz über das Altern von Thiosulfat-Lösungen.

[Aus d. Laborat. f. physikal. Chemie an d. Techn. Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 5. März 1923.)

Zu dem in der Überschrift genannten Thema veröffentlichten die HHrn. F. L. Hahn und H. Windisch¹⁾ kürzlich eine Mitteilung, die zu diesem wiederholt erörterten Gegenstande wohl einige, wie es scheint, sehr genaue Versuchsreihen beibrachte, ihn aber einer Klärung nicht zuzuführen vermochte. Ja, es hat den Anschein, als ob mit der Mehrung der Beobachtungen die Unsicherheit über die Ursache dieser analytisch gewiß nicht unwichtigen Erscheinung gradezu zunehmen wollte.

Die Mehrzahl der Beobachter findet in alternden Thiosulfat-Lösungen eine Titer-Abnahme, einzelne hinwiederum, darunter auch die Verfasser der genannten Mitteilung, eine Titer-Zunahme²⁾; mancherseits wird die Titer-Unbeständigkeit überhaupt in Abrede gestellt³⁾, während auch Fälle ganz überraschend großer Veränderlichkeit vorkommen⁴⁾. Da eine kritische Durchsicht der Literatur keinen Anlaß gibt, den verschiedenen Publikationen ungleiches Gewicht zuzuschreiben, so wird wohl vorerst zu schließen sein, daß hier zwei einander entgegenlaufende Vorgänge im Spiele sind oder wenigstens im Spiele sein können, von denen der titer-verringemde Vorgang gewöhnlich der überwiegende, vielleicht auch der häufigere sein dürfte.

Mittel, diese Titer-Veränderung auszuschalten, sind vielfach vorgeschlagen: Herstellung der Lösungen aus ausgekochtem destilliertem⁵⁾ und zwar möglichst frisch destilliertem Wasser, Aufbewahrung in vollständig gefüllten, sonst aber beliebig justierten, andernfalls in braunen Flaschen⁶⁾, in sorgfältig gereinigten, gut verschlossenen Behältern im Dunkeln oder in diffusum Licht⁷⁾, geschützt vor Licht- und Luftzutritt⁸⁾, überschichtet mit Petroläther⁹⁾. An chemischen Zusätzen zur

¹⁾ B. 55, 3161 [1922].

²⁾ Letztere Art der Titer-Unbeständigkeit wird insbesondere von Treadwell in seinem bekannten Lehrbuche der analytischen Chemie (10. Aufl. [1922], Bd. II, S. 551) hervorgehoben, auf welche Stelle in der Literatur mehrfach verwiesen wird; vergl. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. [1921], Bd. I, S. 167; ferner A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse, 1912. Einzelne Autoren sprechen lediglich von einer Gehaltsänderung, ohne deren Vorzeichen zu kennzeichnen. G. Topf (Fr. 26, 137 [1887]), der diese Verhältnisse wohl am eingehendsten untersucht hat, fand stets eine Abnahme des Titers, ebenso S. U. Pickering (Chem. N. 44, 277 [1881]), von dem diese Angelegenheit gleichfalls sehr genau verfolgt wurde, G. Bruhns (Ch. Z. 40, 985 [1916; 41, 162 [1917]) (mindestens in zusatzfreien Thiosulfat-Lösungen), J. Milbauer und B. Pivnička (Fr. 53, 345 [1914]). Auch ich selbst erinnere mich nicht, bei meinen vielfachen Arbeiten mit Thiosulfat jemals eine ausgesprochene Zunahme des Titers konstatiert zu haben.

³⁾ z. B. C. Hampshire und W. R. Pratt, Pharm. Journ. [4] 37, 142 [1913].

⁴⁾ vergl. H. J. Waterman, Chem. Weekblad 15, 1098 [1918].

⁵⁾ G. Topf, l. c.; P. Bohrisch, Pharm. Ztg. 59, 360 [1914].

⁶⁾ P. Bohrisch, l. c.

⁷⁾ J. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad 56, 878 [1919]; R. Banco, Ch. Z. 41, 162 [1917].

⁸⁾ G. Topf, l. c.; S. U. Pickering, l. c.

⁹⁾ G. Topf, l. c.

Erhöhung der Haltbarkeit (sofern solche überhaupt als erforderlich gelten) werden $\text{NaOH}^{10)}$, $\text{KOH}^{11)}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3^{12)}$, $\text{K}_2\text{CO}_3^{13)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^{14)}$, $\text{KCl}^{15)}$, $\text{HgI}_2^{16)}$ empfohlen.

Nicht so mannigfaltig wie diese einander vielfach widersprechenden Angaben über die Haltbarkeit von Thiosulfat-Lösungen sind die Ansichten über die Faktoren, welche auf diese Veränderlichkeit Einfluß nehmen, sowie die Beobachtungen über deren zeitlichen Verlauf. In ersterer Hinsicht dürfte sich wohl alles Bekanntgewordene dahin zusammenfassen lassen, daß, soweit sich das Altern in einer Wirkungswert-Verminderung ausdrückt, eine gemeinsame Einwirkung von Luft-Sauerstoff und Kohlensäure im Spiele ist, der durch eine gewisse Alkaleszenz der Lösung entgegengewirkt wird, während andererseits ein Abklingen der Veränderungen wahrzunehmen ist, so daß gealterten Lösungen in der Regel eine fast unbegrenzte Lebensdauer bei (praktisch) konstantem Wirkungswerte zukommt¹⁷⁾. Dies ungefähr dürften die Merkmale sein, die das Gesamtbild aufweist; im übrigen wird man aber wohl kaum fehlgehen, seine Einzelheiten mannigfachen Zufälligkeiten und unkontrollierbaren Begleitumständen unterworfen zu sehen.

Bei dieser Sachlage ist es vielleicht nicht unangebracht, auf eine in der Tat durchaus variable Oxydationsmöglichkeit von Thiosulfat hinzuweisen, auf die ich gelegentlich bereits in anderem Zusammenhange¹⁸⁾ aufmerksam gemacht habe, und die, soweit ich sehe, allen Erfahrungen über das Altern dieser Maßflüssigkeit in der Richtung von Titer-Rückgang¹⁹⁾ Rechnung zu tragen scheint. Enthalten nämlich Thiosulfat-Lösungen auch nur eine Spur Kupfer, so muß dieses die Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat²⁰⁾

¹⁰⁾ Harcourt und Esson, Phil. Trans. 156, 193 [1866]; G. Bruhns, l. c.; F. L. Hahn und H. Windisch, l. c.

¹¹⁾ S. U. Pickering, l. c.

¹²⁾ Ch. Winkler, Maßanalyse [1883] S. 56; J. Pinnow, Fr. 41, 185 [1902]; J. M. Kolthoff, l. c.; F. L. Hahn und H. Windisch, l. c.; Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, 3. Aufl. [1910], S. 521; vergl. aber Eckstein, Z. a. Ch. 59, 55 [1902].

¹³⁾ G. Topf, l. c.

¹⁴⁾ Mohr, Fr. 12, 29 [1873]; Th. Salzer, ebenda, 31, 376 [1892]; vergl. dagegen G. Topf, l. c.; S. U. Pickering, l. c.; Treadwell, l. c.

¹⁵⁾ J. Pinnow, l. c.

¹⁶⁾ J. M. Kolthoff, l. c.; dieser Zusatz dürfte wohl insbesondere dem Schutz vor der schädlichen Einwirkung von Mikroorganismen gelten.

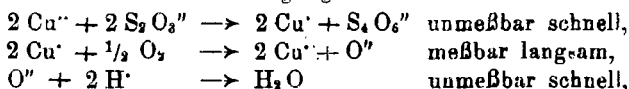
¹⁷⁾ Treadwell, l. c.; F. Dupré, Z. Ang. 17, 815 [1904]; A. Siebenschuh, Stahl und Eisen 29, 1692 [1909]; M. Holliger, Fr. 49, 84 [1910]; F. L. Hahn und H. Windisch, l. c., u. a.; vergl. auch Anm. 22.

¹⁸⁾ E. Abel, Z. El. Ch. 19, 477 [1913].

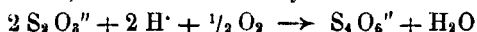
¹⁹⁾ Ist diese Art der Titerveränderung zweifellos auf Oxydation zurückzuführen, so ist der Chemismus der entgegengesetzten, in bezug auf Jod mit (scheinbarer) Gehaltszunahme verknüpften Titerveränderung nunmehr wieder unklar geworden, da die eingangs erwähnte Mitteilung der beiden Verfasser einer Sulfid-Bildung keinen Raum gibt; vergl. auch G. Topf, l. c.

²⁰⁾ Wie ich schon in meiner früheren Mitteilung erwähnt habe und nun ergänzend hinzufüge, habe ich allerdings in der Literatur einen Hinweis auf Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat durch Luft-Sauerstoff nicht finden können, es würde aber ein solcher Nachweis — abgesehen eben von einem Minderverbrauch an Jod ohne gleichzeitige Sulfat-Bildung — bei den prozentisch im allgemeinen doch nur sehr geringfügigen Veränderungen, um die es sich hier handelt, nicht leicht zu erbringen sein.

katalysieren bzw. praktisch diese herbeiführen, und zwar, wie ich zeigen konnte, in dem Maße²¹⁾, in welchem Cuprosalz, das aus Cuprisalz und Thiosulfat außerordentlich schnell entsteht, durch Luft-Sauerstoff zu Cuprisalz rückoxydiert wird. Die Unbeständigkeit von Thiosulfat-Lösungen wäre hiernach identisch mit der Luft-Unbeständigkeit von Cuprolösungen, und diese letztere ist wohl ohne weiteres zuzugestehen, oder vielmehr sie ist erwiesen. Da die aus den Teilvorgängen



sich zusammensetzende, durch Cu^{++} katalysierte Gesamtreaktion



Säure verbraucht, so wäre durch diesen Mechanismus in der Tat das der Titer-Konstanz abträgliche Zusammenwirken von Luft-Sauerstoff und (H^+ -Ionen liefernder) Kohlensäure gedeutet, da in Abwesenheit dieser letzteren die entstehenden OH^+ -Ionen den Katalysator alsbald ausfällen und daher praktisch unwirksam machen würden. Die Haltbarmachung durch Alkali (oder entsprechende, Säure neutralisierende, Kupfer fällende Zusätze) fände in diesem Sinne ihre befriedigende Erklärung. Und das automatische Abklingen der Alterungs-Erscheinungen hätte seinen Grund nicht nur in dem durch den Oxydationsvorgang bedingten Verbrauch an in der Lösung enthaltenem CO_2 (das bei Berührung mit Luft doch immerhin wieder nachgeliefert wird), sondern unabhängig hiervon in dem allmählichen »Absterben« des Katalysators, der unter solchen Umständen nur eine beschränkte »Lebensdauer« hat²²⁾. Daß im übrigen eine derartige heterogene Oxydation auch unter gleichen Katalysator-Bedingungen in quantitativen Belangen mannigfachen Zufälligkeiten unterworfen ist, liegt auf der Hand.

Was nun aber das Vorhandensein von Kupferspuren in Thiosulfat-Lösungen betrifft, so gelangen dieselben vor allem leicht hin aus dem Lösungswasser dorthin, denn ich konnte in Übereinstimmung mit anderweitigen ähnlichen Beobachtungen²³⁾ bestätigen²⁴⁾, daß jedes in gewöhnlicher Weise, d. h. aus den allgemein üblichen, metallenen (kupferhaltigen) Destillationsapparaten gewonnene destillierte Wasser Kupfer enthält; bei Entnahme durch (der Laboratoriumsatmosphäre ausgesetzte) Messingpipen nimmt auch Quellwasser etwas Kupfer auf²⁵⁾. Bei dem erheblichen Messingbestande chemischer Laboratorien mögen schließlich auch sonst auf dem Wege der Zerstäubung oder dergl. minimale Kupfermengen

²¹⁾ vergl. E. Abel, M. 34, 1361 [1913].

²²⁾ E. Abel, M. 34, 1349 [1913]. — Nimmt man auch im Falle einer (praktisch an Gegenwart von CO_2 gebundener) Jodtitervermehrung gleichzeitig Thiosulfat-Oxydation an, so ließe sich der automatisch eintretende Stillstand des erstgenannten Vorganges durch den Säureverbrauch seitens des letztgenannten Vorganges erklären.

²³⁾ A. Titoff, Ph. Ch. 45, 641 [1913]; R. Luther, Photogr. Rundschau 3, 50 [1912]; J. Pinnow, Z. El. Ch. 19, 262 [1913]; vergl. auch G. Bullot, Univers. of California Publ. 1, 199; A. Sordelli und R. Wernicke, C. r. de biologie 85, 317 [1921].

²⁴⁾ E. Abel, l. c.

²⁵⁾ vergl. W. P. Jorissen, Chem. N. 111, 56, 67, 78, 91, 102 [1915]; R. Haack, Umschau 24, 292 [1920].

in Laboratoriumsflüssigkeiten hineingeraten können²⁶⁾, doch wird vornehmlich im Lösungswasser der Ursprung eines Kupfergehaltes von Reagenslösungen zu suchen sein. Aus diesem Grunde habe ich seinerzeit empfohlen²⁷⁾, zur Herstellung maßanalytischer Thiosulfat-Lösungen nur sorgfältig aus Glasgefäßen destilliertes Wasser zu verwenden, jedenfalls aber auf Ausschluß von im angegebenen Sinne katalytisch wirkenden Kupferspuren zu achten. Ich selbst habe seither bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln gute Erfahrungen hinsichtlich der Haltbarkeit von Thiosulfat-Lösungen machen können, ohne allerdings diese Angelegenheit, weil meinem sonstigen Arbeitsgebiete zu ferne liegend, systematisch genug verfolgt zu haben, um ein abschließendes und allseitig gesichertes Ergebnis aussprechen zu können. Ich möchte mich daher begnügen, die der analytischen Chemie näher stehenden Kollegen auf diese Möglichkeit zu verweisen.

151. Richard Willstätter und Endre Berner: Hydrolyse des Scopolamins.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer, Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. März 1923.)

Nach den Untersuchungen von J. Gadamer und F. Hammer¹⁾ sowie von K. Heß und O. Wahl²⁾ ist die basische Komponente des Scopolamins noch unbekannt und das bekannte Scopolin aus ihr durch Umlagerung eines α -Oxydrings in ein γ -Oxyd gebildet nach den Formeln:



Zum primären Spaltungsprodukt, für das wir in Anlehnung an eine Bemerkung von J. F. Eykman³⁾ den Namen Scopin vorschlagen, führt die Hydrolyse des Scopolamins in schwach alkalischem Medium.

Es gelingt, die Tropeine unter milden Bedingungen mittels pankreatischer Lipase zu hydrolisieren. Zweckmäßig arbeitet man in glycerinhaltiger Lösung bei Gegenwart von Ammoniak-Ammonchlorid-Puffer und nach den Erfahrungen von R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz und F. Menmen⁴⁾ unter Aktivierung mit Albumin und Calciumchlorid. Es ist am besten, das freie Alkaloid zusammen mit Olivenöl anzuwenden, durch dessen Verseifung die Hydrolyse des Tropeins eingeleitet und der Puffer sehr rasch neutralisiert wird. Indessen ist die Pankreas-Lipase kein gutes Reagens auf die Estergruppe dieser Alkaloide, und vergleichende Versuche bei 30° mit dem Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer nach L. Michaelis (2 Tle. $\frac{1}{2}$ -NH₄Cl mit 1 Tl. $\frac{1}{2}$ -NH₃) lehren, daß auch

²⁶⁾ Ob Thiosulfat selbst, von seiner Herstellungsweise her, eine Spur Kupfer enthalten kann, vermag ich nicht zu beurteilen.

²⁷⁾ E. Abel, l. c.

¹⁾ Ar. 259, 110 [1921]. ²⁾ B. 55, 1979 [1922].

³⁾ B. 25, 3069 und zwar 3078, Fußnote [1892].

⁴⁾ H. 125, 93 [1922].