

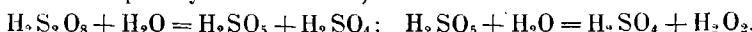
geht aus Tabelle 3 hervor. Der Wassergehalt der angewendeten Stärkesorten wurde berücksichtigt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den oben beschriebenen Restkörperversuchen.

Dem van't Hoff-Fonds danken wir für die Gewährung von Mitteln und Hrn. Karl Schmalz für geschickte Hilfe.

273. R. Wolffenstein und V. Makow:
Zur Bestimmung der Sulfopersäuren.

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Es leiten sich vom Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 zwei Perschwefelsäuren ab: die Carosche Säure¹⁾, $HO_2S \cdot O \cdot OH$, und die Überschwefelsäure, $HO_3S \cdot O \cdot O \cdot SO_3H$. Die beiden Persäuren gehen leicht in einander über, indem aus konz. Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd neben Caroscher Säure Überschwefelsäure sich bildet, in wäßriger Lösung wiederum Überschwefelsäure in Carosche Säure — und weiter dann in Wasserstoffsuperoxyd — zerfällt²⁾:



Von besonderer Bedeutung sind diese Verhältnisse bei der Gewinnung von Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse von Schwefelsäure³⁾, wo die Überschwefelsäure, Carosche Säure und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander vorliegen. Bei der Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften ist eine quantitative Bestimmung der einzelnen Verbindungen sehr schwierig.

Die bisher dazu angewandte Bestimmungsmethode besteht darin, daß man zunächst den gesamten aktiven Sauerstoff, dann den des Wasserstoffsuperoxyds und der Caroschen Säure bestimmt, während die Überschwefelsäure nur als Differenz hieraus errechnet wird. Man erzielt auf diese Weise, wie in den Arbeiten darüber stets erwähnt wird, nur angenäherte Resultate.

Zur Bestimmung des Gesamt-Sauerstoffes sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden⁴⁾. Doch gebührt der Vorzug im Hinblick auf die allgemeine Anwendbarkeit bei beliebigen Konzentrationen der Methode von Le Blanc und Eckhardt⁵⁾. Danach wird der Sauerstoff durch Zugabe von überschüssiger eingestellter Ferrosalz-Lösung in der Wärme und Rücktitration des Überschusses mit Permanganat ermittelt. Die Methode gibt sehr genaue Resultate.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat titriert werden, da die Persäuren darauf nicht einwirken⁶⁾. Neuerdings⁷⁾ sind Einwände gegen diese Bestimmung des H_2O_2 in Gegenwart von Caroscher Säure erhoben worden, da eine Reaktion nach $H_2SO_5 + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2O + O_2$ durch Permanganat induziert werden kann. Die folgenden Versuche sind unternommen worden, um über die Brauchbarkeit der Permanganat-Methode für diesen Fall Aufschluß zu geben.

¹⁾ Caro, Z. Ang. 1898, 845.

²⁾ v. Baeyer und Villiger, B. 34, 853 [1901]; Willstätter und Hauenstein, B. 42, 1845 [1909]. ³⁾ Müller und Schellhaas, Z. El. Ch. 13, 257 [1907].

⁴⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem., II. Bd., S. 462; Kempf, B. 38, 3965 [1905]; Müller und v. Ferber, Fr. 1913, 195.

⁵⁾ Z. El. Ch. 5, 355 [1899].

⁶⁾ Birkenbach, Bestimmungsmethoden des Wasserstoffsuperoxydes, S. 109.

⁷⁾ Palme, Z. a. Ch. 112, 97 [1920].

Die Versuche wurden mit elektrolysiertem Überschwefelsäure-Lösung, der eine bestimmte Menge 3-proz. H_2O_2 -Lösung zugefügt wurde, ausgeführt. Nun wurde einerseits das Wasserstoffsperoxyd mit $KMnO_4$ titriert, andererseits der gesamte akt. O vor und nachdem mit $FeSO_4$ bestimmt; aus der O-Abnahme während der Titration konnten die eventuell eingetretenen Fehler ermittelt werden.

Bei jedem Versuch ist die Arbeitsweise angegeben. Sämtliche gefundenen Werte sind in ccm $n/10$ angegeben.

Vers.-Nr.	Verd.-grad	Temp.	Dauer	Mn SO ₄ -Zusatz	O akt. als H_2O_2 gef.		O akt. mit $FeSO_4$ titriert	
					I	II	I	II
1	1 : 5	14°	sehr kurz (ca. 1.5 Min.)	mit	5.50	11.80	5.80	12.35
2	1 : 25	12°	sehr kurz	mit	5.65	12.05	5.65	12.10
3	1 : 50	16°	sehr kurz	mit	5.65	12.15	5.65	12.10
4	1 : 25	16°	ca. 4 Min.	ohne	5.20	11.55	6.00	12.50
5	1 : 25	45°	sehr kurz	mit	5.10	11.20	5.25	13.00
6	1 : 25	16°	unterbrochen nach 15 Min.	mit	4.95	11.20	5.35	13.05

Wie aus den Resultaten der obigen Tabelle zu ersehen ist, können tatsächlich Zwischenreaktionen auftreten, die Sauerstoffverluste verursachen. Bei genügender Verdünnung jedoch, niedriger Temperatur, Mn SO₄-Zusatz und rascher Arbeitsweise verläuft die Titration ganz glatt.

Die Bestimmung der Caroschen Säure neben der Überschwefelsäure beruht auf der stärkeren Oxydationswirkung der Caroschen Säure im Vergleich zu der Überschwefelsäure. Baeyer und Villiger⁸⁾ zeigten nämlich, daß die Carosche Säure momentan, die Überschwefelsäure dagegen nur langsam Jod aus Jodsalzen in Freiheit setzt. So wird durch Zugabe von Jodkalium in die Lösung eine momentane Jodausscheidung bewirkt, die der Caroschen Säure äquivalent ist und mit Thiosulfat zunächst zur farblosen Lösung titriert wird. Nach kurzer Zeit tritt indes wieder Färbung durch ausgeschiedenes Jod ein, so daß die Titration keinen exakten Endpunkt besitzt. Infolgedessen hat der gefundene Wert für die Carosche Säure eine gewisse Ungenauigkeit, die auch den errechneten Wert der Überschwefelsäure in Frage stellt.

Es fehlt nicht an Versuchen, diese Bestimmung genauer zu gestalten. Man nahm im allgemeinen an, daß die Nachfärbung von der $H_2S_2O_8$ herführt und gab dagegen Verdünnung und Tiefhalten der Temperatur als Mittel an. Palme⁹⁾ führt eine Korrektionsgröße ein, durch Nachtitation in entsprechenden Zeitintervallen.

Bei dem Studium dieser Reaktion kamen wir aber zu der Ansicht, daß die Überschwefelsäure auf Jodkalium nicht unmittelbar einwirke, sondern lediglich die Carosche Säure, die während der Titration aus der Überschwefelsäure durch Zersetzung entsteht. Um folglich die Titration der Caroschen Säure genau zu gestalten, mußte diese Nebenwirkung der Überschwefelsäure, d. h. ihre hydrolytische Umwandlung in Carosche Säure möglichst unterbunden werden. Außer von der Temperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in hohem Maße von dem Säuregehalt der

⁸⁾ I. c.

⁹⁾ I. c.

Lösung abhängig; mit steigender Acidität wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr rasch.

In diesem Sinne wirken offenbar die in der Literatur vorgeschriebenen Maßnahmen der Verdünnung und der Kälte hemmend auf den Umwandlungsprozeß, doch genügen sie nicht, um die Bestimmung der Caroschen Säure vollkommen genau zu gestalten.

Wir versuchten nun, da es sich hier um ein Zurückdrängen der H⁺-Konzentration handelt, Salze des gleichen Anions in erheblichen Mengen zuzusetzen. In der Tat konnte eine Verzögerung der Nachbildung von Jod nachgewiesen werden.

Zu einer endgültigen Lösung der Frage führte uns jedoch eine Arbeitsweise, bei der wir die starke Schwefelsäure durch Essigsäure ersetzten, was sich durch einen großen Überschuß von Natriumacetat erreichen ließ. Wie man aus der nächsten Tabelle ersieht, kann in einer kalten gesättigten Natriumacetat-Lösung die Hydrolyse so weitgehend unterbunden werden, daß die Nachfärbungszeit sich um das Zehnfache vergrößert, so daß die Nebenwirkung der Überschwefelsäure während der Titration tatsächlich als ausgeschaltet gelten kann.

Die Versuche laut folgender Tabelle wurden so ausgeführt, daß zu je 10 ccm einer durch Elektrolyse erhaltenen Überschwefelsäure-Lösung reines Wasser bzw. kalt gesättigte Na₂SO₄⁻, K₂SO₄⁻ und Na-Acetat-Lösung und dazu 20 ccm 3-proz. Jodkalium-Lösung zugegeben wurden. Zur Bildung von Caroscher Säure blieben die Lösungen einige Stunden stehen. Nach ca. 8 Stdn. wurde das ausgeschiedene Jod titriert. Außerdem wurde die Zeit der Nachfärbung mit einem Chronoskop gemessen. Der Gehalt an Caroscher Säure ist in ccm "/_{10} -Thiosulfat angegeben.

Auf diese Weise lassen sich genaue Werte für H₂SO₅ erhalten und mit den Werten für H₂O₂ und gesamt. akt. O die Überschwefelsäure rechnerisch ermitteln.

Vers.-Nr.	Zusatz von	Verdünnungsgrad	H ₂ SO ₅			Nachfärbzeit nach
			I	II	III	
1	490 ccm H ₂ O	1 : 50	3.85	8.85	2.25	1' 40"
2	190 ccm H ₂ O	1 : 20	3.95	9.05	2.30	45"
3	190 K ₂ SO ₄	1 : 20	3.75	8.60	2.15	3' 10"
4	190 Na ₂ SO ₄	1 : 20	3.80	8.70	2.20	2' 35"
5	190 Na-Acetat	1 : 20	3.40	8.10	1.95	10' 15"
6	90 Na-Acetat	1 : 10	3.55	8.25	2.05	6' 30"

Durch eine Modifikation des obigen Natriumacetat-Verfahrens läßt sich dieses zu einer vollständigen und direkten Bestimmungsmethode aller drei peroxydischen Verbindungen, des Wasserstoffsuperoxyds, der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure gestalten. Hierzu geht man von der jodometrischen Bestimmung der Caroschen Säure ab und benutzt vielmehr zur Titration schweflige Säure. Dadurch vermeidet man den Überschuß von Jodkalium, den man bei der jodometrischen Bestimmung anwenden muß, weil doch hierbei die Bestimmung der Caroschen Säure auf Messung der Jodabscheidung beruht. Dieses überschüssige Jodkalium macht aber eine gleichzeitige Verwendung der zu titrierenden Lösung auf Überschwefelsäure wegen der störenden Jodabscheidung unmöglich.

Die Titration mit schwefliger Säure findet am besten mit Natriumsulfit statt. Schweflige Säure wird von Caroscher Säure sofort, aber

von Überschwefelsäure nicht oxydiert¹⁰⁾). In dem Maße, wie sie einfließt, wird sie verbraucht; als Indicator hierbei kann man eine Spur Jod benutzen.

Danach ausgeführte Bestimmungen von Caroscher Säure einerseits mit Sulfit und andererseits mit Jodkalium-Thiosulfat zeigten gute Übereinstimmung. Es ist bei der Sulfit-Titration nur die Vorsicht geboten, daß man die Sulfit-Lösung durch Zusatz von ca. 2% Alkohol beständiger stellt. Dann hält sie sich innerhalb 48 Stdn. konstant, genügt also allen Ansprüchen des vorliegenden Falles.

Nach den gesamten obigen Ausführungen ergibt sich als genaueste und einfachste Bestimmungsmethode eines Gemisches, in dem sich Wasserstoffsuperoxyd, Carosche Säure und Überschwefelsäure befinden, die folgende:

Das Wasserstoffsuperoxyd wird zunächst in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert, dann wird diese Lösung durch Natriumacetat-Zusatz essigsauer gestellt und die Carosche Säure mit Sulfit bestimmt. Schließlich wird die Überschwefelsäure mit eingestellter Ferrosulfat-Lösung in der Wärme und Zurücktitration des Überschusses mit Kaliumpermanganat analysiert. Diese Bestimmungsmethode läßt sich noch dadurch kontrollieren, daß man außerdem den gesamten aktiven Sauerstoff, wie anfangs angegeben, bestimmt.

Die Genauigkeit der obigen Methode zeigt die folgende Tabelle.

Vers.-Nr.	Gesamt akt. O	H_2O_2	H_2SO_3	$H_2S_2O_3$ gef.	$H_2S_2O_3$ ber.
1	13.12	8.32	3.55	1.27	1.25
2	23.72	3.39	6.43	13.95	13.91
3	5.05	0.0	1.98	3.03	3.07
4	16.38	1.73	10.75	3.90	3.90
5	19.75	5.18	7.00	6.52	6.57

Berlin-Charlottenburg, Technische Hochschule.

274. Karl Josephson: Bemerkung zur Schiffsschen Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion auf Aldehyde.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 16. Mai 1923.)

Bei Anwendung des Fuchsin-schwefligsäure-Reagens zur Prüfung des Enzyms Saccharase auf eine eventuell vorhandene Aldehydgruppe stieß ich auf einige Tatsachen, die unzweifelhaft zu großer Vorsicht bei der Deutung eines scheinbar positiven Ausschlags der Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure mahnen.

Die zuerst von Schiff¹⁾ entdeckte Färbung einer vorher mit schwefliger Säure entfärbten Fuchsinlösung ist bekanntlich eine der häufigst gebrauchten Farbreaktionen auf Aldehyde. Die Natur dieser Reaktion scheint jedoch bis in die letzte Zeit nicht ganz sichergestellt gewesen zu sein. Beziüglich älterer Untersuchungen über die Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion

¹⁰⁾ Müller und Schellhaas, I. c.; Palme, I. c.

¹⁾ A. 40, 131 [1866]; C. r. 64, 482 [1867].