

## 350. F. Feigl: Bemerkung über das Altern von Thiosulfat-Lösungen.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 9. Juni 1923.)

In der letzten Zeit sind an dieser Stelle zwei Beiträge zur Frage nach der Titeränderung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen erschienen<sup>1)</sup>, welche in Ergänzung zu der großen Zahl einander zum Teile widersprechender Beobachtungen neuerlich zeigen, daß diese Frage noch keineswegs als geklärt anzusehen ist.

E. Abel (l. c.) versucht es, die Titerabnahme gealterter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen auf eine durch Cu-Ionen katalysierte Oxydation von  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  zu  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  zurückzuführen, wofür die Cu-Spuren, die in jedem nicht aus Glasgefäßen destillierten Wasser enthalten sind, verantwortlich zu machen wären<sup>2)</sup>. Dieser Annahme, die durch die Titerkonstanz einer peinlichst reinen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung scheinbar bestätigt wird, ist jedoch gegenüber zu halten, daß zweifellos auch Titerzunahmen einwandfrei beobachtet wurden, und zwar an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen, die durchaus nicht als frei von Cu-Spuren anzusehen waren, so daß der wahre Betrag einer Titerzunahme sich entsprechend einer etwa durch Cu-Ion bewirkten Titerabnahme noch höher stellen müßte. Da die Beobachtung einer Titerveränderung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen auf eine sehr einfache und fehlerfrei zu haltende Weise möglich ist, so darf trotz der häufigeren Feststellung einer Titerabnahme wohl nicht angenommen werden, daß nur diese Art von Titeränderung stattfinden könne und entgegengesetzte auf Fehlbeobachtungen zurückzuführen seien. Vielmehr legen so viele Beobachtungen über Titerzu- und -abnahme, sowie Titerkonstanz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen die Vermutung nahe, diese Erscheinungen als das Resultat einer Konkurrenz von Vorgängen aufzufassen, die gleichzeitig und je nach den Versuchsbedingungen in wechselndem Ausmaße verlaufen können, wobei selbstverständlich auch eine Kupfer-Katalyse in dem von Abel angenommenen Sinne nicht auszuschließen ist. Eine Titerzunahme wäre durch Bildung von  $\text{SO}_3^{2-}$  leicht zu erklären; darum verdient die Feststellung von F. L. Hahn und H. Windisch eine besondere Beachtung, daß auch eine Titerzunahme stattfinden könne ohne die Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , dessen Anwesenheit durch eine analytisch durchaus exakte Methode erwiesen wurde.

Eine Möglichkeit, diese sowie andere sich scheinbar widersprechende Beobachtungen von einem einheitlichen Standpunkt aus zu erklären, gewinnen wir durch die Betrachtung der Wirksamkeit und der Veränderlichkeit von Zersetzungsprodukten des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Diese Verbindung ist koordinationschemisch als Nebenvalenzverbindung zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und S gemäß

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \dots \text{S}$  bzw.  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{SO} \\ \text{S} \\ \text{OO} \end{smallmatrix} \right] \text{Na}_2$  aufzufassen, wofür sowohl ihre Bildung aus

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$  als auch ihr Zerfall spricht. Daß eine Aufspaltung in diese Bestandteile durch H-Ion und auch durch  $\text{CO}_2$  möglich ist<sup>3)</sup>, gilt als erwiesen. Durchaus möglich erscheint aber auch dieselbe Wirkung durch Licht, Staub,  $\text{SiO}_2$  usw. Für den an Jod gemessenen Titer so verdünnter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -

1) F. L. Hahn und H. Windisch, B. 55, 3163 [1922]; E. Abel, B. 56, 1076 [1923]; siehe daselbst eine ausführliche Angabe einschlägiger Arbeiten.

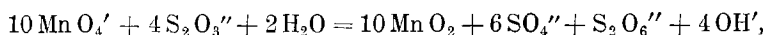
2) J. M. Kolthoff (Fr. 60, 346 [1921]) hat bei Gegenwart der immerhin beträchtlichen Mengen von 10 mg  $\text{CuSO}_4$  pro Liter im Lichte bei 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eine Titerabnahme von nur 2.5% (innerhalb 140 Tagen) und bemerkenswerterweise bei 0.01-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eine Titerabnahme von 52% (innerhalb 80 Tagen) feststellen können.

3) etwa nach:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{NaHSO}_3 + \text{S} + \text{NaHCO}_3$ . Daß Schwefel, der sich in zersetztem Thiosulfat bildet, die weitere Zerlegung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen befördert, hat J. M. Kolthoff (l. c.) nachgewiesen, und darin liegt nun gleichfalls ein Vorgang, der bei der Titeränderung eine Rolle spielen kann.

Lösungen, wie sie in der Maßanalyse zur Verwendung gelangen, wird jeder Zerfall ins Gewicht fallen müssen. Nehmen wir eine gänzliche Unwirksamkeit des Schwefels gegenüber der Jodlösung an, so muß sich der Titer entsprechend jeder Veränderung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die jedenfalls in einer Oxydation zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bestehen dürfte, ändern<sup>4)</sup>. Tritt keine Oxydation ein, so muß Titerzunahme stattfinden; das Gleiche gilt, wenn sich weniger als die Hälfte des gebildeten Sulfits in Sulfat umwandelt; wird gerade die Hälfte des gebildeten Sulfits oxydiert, so herrscht Titerkonstanz; wird mehr als die Hälfte oxydiert, so muß der Titer abnehmen. Nun ist aber auch eine Wirksamkeit von Schwefel nicht auszuschließen und eine solche, die natürlich gleichzeitig zur Geltung kommen kann, wird nur im Sinne einer Titerzunahme bestehen können und zwar sowohl bei der Annahme einer Oxydation von  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4''$  durch Jod, als auch einer etwaigen Adsorption von Jod an Schwefel. Es ist bekannt, daß in alternden  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen sich langsam ein Bodensatz von Schwefel abscheidet; aber ehe ein solcher sichtbar wird, ist zweifellos schon Schwefel in der Lösung enthalten und zwar in kolloider Form, also in einem Zustand, bei welchem eine erhöhte Wirksamkeit erwartet werden darf.

Die von Hahn bei Abwesenheit von Sulfid beobachtete Titerzunahme würde dann auf eine vollständige Oxydation des entstandenen Sulfits und auf eine jodverbrauchende Wirksamkeit von Schwefel zurückzuführen sein. Daß Schwefel tatsächlich eine reduzierende Wirkung besitzt, konnte ich bei folgenden Versuchen wahrnehmen: Erwärmt man kolloiden Schwefel (hergestellt aus  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und 25 ccm  $n_{/10}$ -Jodlösung) in alkalischer Lösung mit einer bestimmten Menge von frisch hergestelltem  $\text{MnO}_2$ , so wird ein erheblicher Teil des disponiblen Sauerstoffes verbraucht. Statt eines Sollwertes für das vom  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{KJ} + \text{HCl}$  frei gemachte Jod im Betrage von 9.07 ccm  $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fand ich je nach den Versuchsbedingungen nur 4.75 bis 8.20 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Werden unter sonst ganz gleichen Bedingungen statt der geringen Schwefelmenge, wie sie in der Schwefelsuspension enthalten war, 2 g Schwefelblumen verwendet, so fällt der Sollwert lediglich von 9.07 auf 8.4 ccm  $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , woraus jedenfalls ersichtlich ist, daß nicht die absolute Menge, sondern der Dispersitätsgrad des Schwefels für die reduzierende Wirkung maßgebend ist.

Im Zusammenhange mit einer »Alterung« von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen steht zweifellos auch die folgende Beobachtung<sup>5)</sup>: Frisch hergestellte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen reagieren mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{ZnO}$ -alkalischer Lösung gemäß der Gleichung:



was ich durch die Feststellung von reinem  $\text{MnO}_2$ , sowie durch einen gleichbleibenden und dieser Gleichung entsprechenden Wirkungswert beweisen konnte. Bei der Verwendung von alternden  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen herrscht aber stets eine Abweichung von dieser Stöchiometrie, indem mehr  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht wird und kein  $\text{MnO}_2$ , sondern ein niedrigeres

<sup>4)</sup> J. M. Kolthoff (l. c.) nimmt auf Grund seiner jodometrischen Studien, bei welchen er auch die Haltbarkeit von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen und die Einwirkung verschiedener Zusätze eingehend untersucht, einen Zerfall des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$  und eine Oxydation des Bisulfits an.

<sup>5)</sup> Nach unveröffentlichten Untersuchungen.

Manganoxyd entsteht. Diese Verschiedenheit im Verhalten gegenüber  $\text{KMnO}_4$  weist wohl gleichfalls darauf hin, daß die »Alterung« von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in einem Zerfall zu  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$  bestehen dürfte.

**351. Burckhardt Helferich und Hans Köster:**  
**Über Oxo-cyclo-Desmotropie bei dem  $\gamma$ -Oxy-n-nonadecylaldehyd.**  
**( $\gamma$ -Oxy-aldehyde, V.<sup>1)</sup>)**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin, dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem und d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
 (Eingegangen am 9. Juli 1923.)

Für eine Desmotropie zwischen einer offenen und einer geschlossenen Form (I und II), wie sie in den reduzierenden Zuckerarten angenommen wird, und wie sie in einfachen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxy-aldehyden nachgewiesen ist<sup>2)</sup>, hat Jacobson<sup>3)</sup> den Namen Oxo-cyclo-Desmotropie vorgeschlagen. Die folgende Arbeit ist unternommen, um an dem einfachen Beispiel eines festen  $\gamma$ -Oxy-aldehyds den Nachweis der beiden Formen und ihre Isolierung zu bringen.

Die bisher bekannten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxy-aldehyde sind Flüssigkeiten, bei denen der Nachweis der Desmotropie gelang, bei denen aber eine Isolierung der Formen infolge der raschen Umlagerungsgeschwindigkeit recht aussichtslos erscheint. Zunächst wurde daher ein fester  $\gamma$ -Oxy-aldehyd dargestellt: Nach Bouveault<sup>4)</sup> wurde aus Acetessigester und Palmitylchlorid und dann folgende milde Verseifung der Palmityl-essigester (III) dargestellt und durch Überführung in das Pentadecyl-methyl-keton, wie in die dem Antipyrin und seinen Zwischenkörpern und verwandten Produkten analogen Pentadecyl-pyrazolone einwandfrei charakterisiert.

Die Reindarstellung eines Monoallyl-palmityl-essigesters auf die bei Acetessigestern übliche Methode oder des entsprechenden Pentadecyl-butenyl-ketons gelang jedoch ausgehend von diesem Palmityl-essigester mit dem zur Verfügung stehenden Material nicht. Doch wurde das gesuchte Pentadecyl- $\gamma$ -butenyl-keton (IV) ausgehend vom Allyl-acetessigester mit Palmitylchlorid und durch nachfolgende Verseifung in reiner Form und brauchbarer Ausbeute erhalten<sup>5)</sup>. Dieses Keton liefert bei der Ozon-Spaltung einen dem Lävulin-aldehyd homologen  $\gamma$ -Oxo-aldehyd (V). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht es in das entsprechende Carbinol über. Aus diesem wird durch Ozon-Spaltung der  $\gamma$ -Oxy-nonadecylaldehyd (VI und VII) gewonnen. Die Isolierung der Substanzen, die im Gang dieser Synthese hergestellt wurden, bereitete wegen ihrer Fettähnlichkeit mehrfach Schwierigkeiten und erforderte daher einige besondere Kunstgriffe.

<sup>1)</sup> IV: B. 54, 2640 [1921].      <sup>2)</sup> z. B. B. 52, 1123 [1919], 55, 702 [1922].

<sup>3)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem. 1, II. 887.

<sup>4)</sup> C. r. 131. 47.

<sup>5)</sup> Der Ersatz des Acetyls in monosubstituierten Acetessigestern und eine daran anschließende Keton-Spaltung führt in manchen Fällen zu sonst schwer zugänglichen Ketonen nach Versuchen, die Hr. Keiner im Frankfurter Institut seit einiger Zeit begonnen hat.