

508. A. Nabl: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Thiosulfate.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem III. k. k. chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 13. August; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Gelegentlich von Versuchen, die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, das neuerdings wieder von Bernthsen und Bazlen<sup>1)</sup> beschriebene hydroschwefligsaure Natrium durch Oxydation von Natriumthiosulfat mit berechneten Mengen Wasserstoffsperoxyd herzustellen, fand ich, dass bei Einwirkung von schwefelsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd auf Natriumthiosulfat, im molekularen Verhältniss, kein Natriumhydrosulfit gebildet wird; wohl findet aber eine Reaction statt, die durch eine merkliche Temperaturerhöhung constatirt werden kann, und welche auf eine theilweise Oxydation des Natriumthiosulfats zu Natriumsulfat<sup>2)</sup>, sowie auf eine unter Bildung von Natriumsulfit erfolgende Entstehung einer basisch reagirenden Verbindung zurückgeführt werden kann. Rothcs Lakmuspapier wird, in die Lösung getaucht, schwach blau gefärbt. Leichter kann man sich hiervon überzeugen, wenn man zu einer ziemlich concentrirten Natriumthiosulfatlösung, die mit rother Lakmuslösung versetzt ist, einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd hinzufügt; schüttelt man um, so tritt sofort starke Blaufärbung ein. Ich habe also im ersten Falle das für die Bildung dieser Base günstige Verhältniss von Wasserstoffsperoxyd zu Natriumthiosulfat bereits überschritten; denn die Lösung büsste in kurzer Zeit auch ihre basische Reaction ein, trübte sich und roch deutlich nach Schwefelwasserstoff. Der basische Körper wurde also durch einen Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd zersetzt.

Ich suchte nun festzustellen, wie viele Moleküle Natriumthiosulfat bei Bildung dieser Base mit Wasserstoffsperoxyd reagiren. Dies konnte jedoch nur empirisch und approximativ ermittelt werden, da das Titriren des nach Behandlung mit bestimmten Mengen Wasserstoffsperoxyd zurückgebliebenen Natriumthiosulfats aus später zu erwähnenden Gründen nicht durchführbar erschien. Immerhin dürfte dieses Verhältniss  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  sein, doch bedarf diese Annahme noch einer analytischen Bestätigung. Da jedoch bei der Bildung der Base neutrales Natriumsulfat und neutrales Natriumsulfit entstehen, das Natrium also ganz an die Säuren gebunden ist, so dürfte diese Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 126.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von  $4\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht ein Molekül Natriumsulfat und freie Schwefelsäure, deren volumetrische Bestimmung von S. Eliasberg im Laboratorium von A. Classen zur Analyse des Natriumthiosulfates verwendet wurde. Diese Berichte 19, 322.

bindung durch theilweise Anlagerung der Elemente des Wasserstoff-superoxydes an Schwefel entstehen, und die Reaktionsgleichung könnte folgendermaassen aufgefasst werden:



Die erwähnte Formel soll übrigens noch nicht das letzte Wort sein. Da jedoch eine Base als nichts anderes aufzufassen ist, als eine Verbindung, in deren wässriger Lösung Hydroxylionen vorhanden sind — dieselben hier aber nur durch das Wasserstoffsuperoxyd angelagert sein können — so müssen in demselben wohl zwingender Weise Hydroxyle angenommen werden<sup>1)</sup>.

Was nun die Base selbst betrifft, so gelang es bis jetzt nicht, sie in grösseren Mengen fest zu erhalten und zu analysiren; sie ist weder mit Lauge noch mit Wasserdampf flüchtig und ebenso wie ihre bis jetzt hergestellten Salze in Alkohol unlöslich. Zur Darstellung der Base fügt man zu einer gewogenen Menge Natriumthiosulfat, das in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Lakmuslösung versetzt ist, in nicht zu grossen Portionen die nach der früher aufgestellten Gleichung berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd, indem man stets unter Umschütteln mit einer  $\frac{2}{10}$ -Normalsalzsäure neutralisirt. Concentrirtere Säure darf nicht verwendet werden, da die Salzsäure, falls sie keine gebildete Base vorfindet, das Natriumthiosulfat, wie bekannt, unter Schwefelabscheidung zersetzt. Nach vollendeter Reaction giebt man etwas Salzsäure zu und dampft am Wasserbade zur vollständigen Trockniss ab, um das eventuell noch unzersetzt gebliebene Natriumthiosulfat zu zersetzen. Dann nimmt man in Wasser auf und filtrirt vom Schwefel ab. Das Filtrat giebt mit Mercurichlorid unter theilweiser Reduction ein Mercuromercurichlorid-Doppelsalz, das mit heissem Wasser gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid giebt, am Wasserbade fast bis zur Trockniss eingedampft, mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure einen feinen, wattigen Niederschlag des schwefelsauren Salzes; filtrirt man dasselbe ab, wäscht mit Aetheralkohol, löst in Wasser und versetzt mit reinstem Baryumcarbonat, so erhält man im Filtrat eine farblose, jedoch grün fluorescirende Lösung, welche stark alkalisch reagirt. Obwohl diese Methode bis jetzt die einzige war, um die Base rein zu erhalten, so sind die Ausbeuten, der langsamen Zersetzung des Quecksilbersalzes wegen, recht schlechte, und ich kann von diesem Verfahren keinen weiteren Gebrauch machen.

Andere Methoden liefern ein mit Natriumsulfat verunreinigtes Product; ich beabsichtige deshalb das schwefelsaure Salz der Base aus Baryumthiosulfat durch Zugabe der berechneten Mengen Wasserstoffsuperoxyd unter Neutralisation mit Schwefelsäure herzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1709.

stellen, da dann die Trennung vom Baryumsulfat viel leichter durchzuführen ist, als jene vom Natriumsulfat.

Die Lösung der Base fällt aus Silbernitrat in der Kälte und aus Kupfersulfat in der Wärme die Oxyde, aus Eisenchlorid und Uranacetat die Hydroxyde, Fehling'sche Lösung wird beim Kochen langsam reducirt, mit Zinnchlorid entsteht jedoch Schwefelzinn. Mit Platinchlorid giebt die Base ein Doppelsalz, das in der Hitze schnell, in der Kälte langsamer reducirt wird. Die zuverlässigste Reaction ist jedoch die Bildung des Quecksilberdoppelsalzes mit Mercurichlorid, und da dasselbe unter theilweiser Reduction entsteht, so wird der weisse Niederschlag durch Ammoniak schwarz gefärbt.

Wahrscheinlich hat man es hier mit einer Substanz zu thun, in deren Molekül man allen Grund hat, die Bindung der OH-Gruppe an Schwefel anzunehmen. Ein Analogon ist im Trimethylsulfinhydroxyd von Cahours<sup>1)</sup> bekannt. Dasselbe zeichnet sich, wie die beschriebene Verbindung, durch stark alkalische Reaction aus und zeigt gleich dieser ein ähnliches Verhalten wie Kalihydrat. Doch grösser schien mir die Analogie mit dem Hydroxylamin zu sein, das ebenfalls basisch reagirt, Metalldoppelsalze unter Reduction bildet, und dessen Zusammensetzung mit der allerdings von mir nur vorläufig in Betracht gezogenen Formel dieser Base einige Aehnlichkeit besitzt.

Diese vorläufige Mittheilung möge mir das Recht geben, die Base, ihre Salze und Doppelsalze, sowie die Reactionen zu studiren. Auch soll das Verhalten von Wasserstoffsperoxyd zu Polythionaten den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Diese Arbeit, sowie die weiteren Untersuchungen, wurden auf Veranlassung Prof. Ed. Lippmann's begonnen, dem ich nicht nur die Anregung, sondern auch rath- und thatkräftigste Unterstützung während der Ausführung verdanke.

### 509. A. Wohl und C. Neuberg: Zur Kenntniss des Glycerinaldehyds.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingeg. am 1. Nov.; vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor etwa zwei Jahren hat der Eine von uns<sup>2)</sup> über die Synthese des  $\gamma$ -Glycerinaldehydes durch Oxydation des Acroleinacetals und Spaltung des so erhaltenen Glycerinaldehydacetals kurz berichtet. Damit war der Aldehydzucker der Dreikohlenstoffreihe nicht nur zum ersten Male mit Sicherheit nachgewiesen<sup>3)</sup>, sondern auch als racemische

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 135, 355.    <sup>2)</sup> A. Wohl, diese Berichte 31, 1796 u. 2394.

<sup>3)</sup> Vgl. die diesbez. Darlegungen weiter unten.