

Reaktionsprodukt bald krystallinisch. Aus Alkohol gereinigt, bildet es glänzende weiße Nadelchen vom Schmp. 231—232°; es ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol.

0.1222 g Sbst.: 0.375 g CO₂, 0.0573 g H₂O. - - 0.1217 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₉H₁₅NO. Ber. C 83.51, H 5.49, N 5.12.

Gef. » 83.69, » 5.21, » 5.31.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, am 21. Februar 1907.

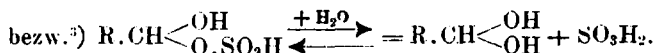
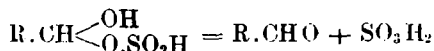
122. Otto Schmidt: Über die Verbindungen von Thio- schwefelsäure mit Aldehyden. (2. Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar 1907).

Vor kurzem habe ich den Nachweis der Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure aus dem Verlaufe der Reaktion zwischen Formaldehyd, Thioschwefelsäure und *α*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin-thioschwefelsäure erbracht¹⁾. Ich habe mich inzwischen bemüht, für die Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure, deren Isolierung mir bisher nicht gelang, weitere Beweise zu finden; zu dem Zwecke wurde das Verhalten ihrer Lösungen untersucht. Die Resultate der folgenden Untersuchungen stehen mit den bisherigen in guter Übereinstimmung und zeigen aufs neue die Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure.

Nach den Resultaten der eingehenden Untersuchungen von Kerp-
»über gebundene schweflige Säuren«²⁾ sind die Additionsprodukte von schwefliger Säure an Aldehyde und Ketone in wäßriger Lösung mehr oder weniger in ihre Komponenten gespalten gemäß der Gleichung:



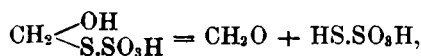
Dasselbe ist von den Additionsprodukten der Thioschwefelsäure an Aldehyde zu erwarten.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2413 [1906].

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **21**, 180—225, 372—376.

³⁾ Wenn man annimmt, daß die Aldehyde in wäßriger Lösung hydratisiert sind, was jedenfalls für den Formaldehyd zutrifft.

Wenn wir also annehmen, daß eine Verbindung von Formaldehyd und Thioschwefelsäure existiert und in Lösung teilweise gespalten ist, gemäß der Gleichung:



so lautet die Gleichgewichtsbedingung nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{C_{\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{H}}}{C_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot C''_{\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2}} = k,$$

wo C , C' , C'' die betreffenden Konzentrationen bedeuten. Hieraus ergibt sich:

$$C_{\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{H}} = k \cdot C_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot C''_{\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2}.$$

Bei gegebener Konzentration der Thioschwefelsäure ist die Menge der beim Gleichgewichtszustand vorhandenen Formaldehydthioschwefelsäure demnach um so größer, je größer die Konzentration des Formaldehyds in der betreffenden Lösung ist, dementsprechend muß die Menge der in Lösung befindlichen freien Thioschwefelsäure abnehmen. Da nun die Zersetzung der Thioschwefelsäure unter Schwefelabscheidung erfolgt, so kann die Schnelligkeit und die Stärke der Schwefelabscheidung als ein Maß der in Lösung befindlichen freien Thioschwefelsäure betrachtet werden. Die Schwefelabscheidung muß dann um so langsamer und geringer ausfallen, je geringer bei gleicher Thioschwefelsäurekonzentration die Menge freier Thioschwefelsäure, je größer also die Konzentration des Formaldehyds ist.

Das ist, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, in der Tat der Fall.

Volumen der Lösung $v = 21.30$ ccm. $t = 11^\circ$.

Nr.	CH ₂ O-Lsg. ccm $\frac{1}{1-n}$.	Wasser ccm	Thiosulfat ccm $d^{15/4} = 1.125$	Salzsäure ccm 25-proz.	Zeit bis zum Beginn der S-Abscheidung
1	0.0	10.21	9.79	1.30	13" starke Abscheidung
2	0.58	9.63	9.79	1.30	14" » »
3	1.15	9.06	9.79	1.30	14" » »
4	2.30	7.91	9.79	1.30	15" schwächere »
5	4.58	5.63	9.79	1.30	25" schwache »
6	5.73	4.48	9.79	1.30	35" minimale Opalescenz
7	6.45	3.76	9.79	1.30	} Abscheidung bleibt innerhalb 16 Stdn. aus
8	9.16	1.05	9.79	1.30	

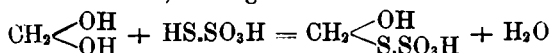
Beim Mischen äquimolekularer Mengen von $\frac{1}{1-n}$. Lösungen von Thioschwefelsäure und $\frac{1}{2-n}$. Lösungen von Formaldehyd verschwindet der Formaldehydgeruch.

Die Beziehung zwischen der Schwefelabscheidung und der Menge der gelösten Stoffe in den Versuchen ist unverkennbar. Bei

Versuch 6., bei dem nahezu gleiche Mengen der Moleküle Formaldehyd und Thioschwefelsäure sich in Lösung befinden, bleibt die Schwefelabscheidung fast aus, bei einem Verhältnis von 1.32 Molen Formaldehyd auf 1 Mol. Thioschwefelsäure ist sie unter den angegebenen Verhältnissen unmerklich.

Die Vergrößerung der Formaldehydkonzentration wirkt offenbar in ähnlicher Weise, wie die Vergrößerung der Alkoholkonzentration bei der Esterbildung.

Aus zahlreichen Arbeiten über letztere Reaktion wissen wir, daß Säurezusatz die Esterbildung ebenso begünstigt, wie die Vergrößerung der Alkoholkonzentration. Fassen wir die Aldehyde in Lösung als zweisäurige Alkohole auf, so liegt in der Reaktion

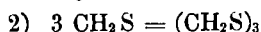
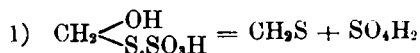


gleichfalls eine Esterbildung vor.

In der Tat erhöht Salzsäurezusatz außerordentlich die Beständigkeit der Formaldehydthioschwefelsäurelösungen, offenbar deshalb, weil die Menge der nicht gebundenen Thioschwefelsäure stark abnimmt¹⁾.

Während z. B. eine Lösung von 47.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, 3.00 ccm Wasser, 10.00 ccm 39.95-proz. Formaldehyd und 5.00 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure sich beim Erhitzen unter Schwefelabscheidung zersetzt, bleibt eine mit 5.00 ccm 25-proz. Salzsäure versetzte Lösung beim Erwärmen völlig klar, bis sich nach längerem Kochen reiner Trithioformaldehyd abscheidet.

Das Filtrat der Thioformaldehydabscheidung enthält reichliche Mengen Schwefelsäure, deren Bildung unter Umständen²⁾ nahezu quantitativ gemäß den Gleichungen



verläuft.

In verdünnten Lösungen jedoch, in denen eine Ausscheidung des Trithioformaldehyds nicht eintritt, ist die Reaktion 1 umkehrbar und führt zu Gleichgewichtszuständen.

Eine Mischung von 47.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 3 ccm Wasser, 10.00 ccm 39.98-prozentiger Formaldehydlösung, 10 ccm 25-prozentiger Salzsäure befand sich in einer Stöpselflasche im Thermostaten. Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm herauspipettiert und mit $\frac{1}{10}$ -n Jodlösung unter Zusatz von Stärkekleister so lange titriert, bis die Blaufärbung während einer Stunde bestehen blieb. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß weder eine Lösung von Formaldehyd noch von

¹⁾ Bei den Kerpischen Aldehydschwefligsäuren vermehrt der Schwefelsäurezusatz die Hydrolyse.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2415 [1906].

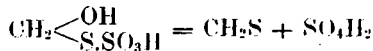
Trithioformaldehyd unter diesen Umständen durch saure Jodlösung in merklicher Weise oxydiert wird.

$t = 11^{\circ}$.

Lfd. Nr.	Zeit nach Beginn des Versuches	ccm $\frac{1}{10}$ -n. J.	Umgewandelt in %	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} = k$
1	0"	6.71	0.00	—
2	1 Stunde 3'	6.66	0.75	52.10^{-6}
3	6 Stunden 48'	6.34	5.51	60.10^{-6}
4	17 » 33'	6.02	10.28	45.10^{-6}
5	19 » 3'	5.98	10.88	44.10^{-6}

Es liegt offenbar eine unimolekulare Gleichung vor. Die geringen Schwankungen des Wertes von k beruhen wohl auf Versuchsfehlern, namentlich auf der ungenügenden Schärfe der Endreaktion.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Reaktion



umkehrbar ist, wie das ja nach allen unseren Erfahrungen zu erwarten war.

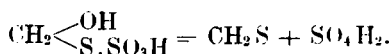
Titrationen der Formaldehyd-thioschwefelsäure mit Jod.

Wie bereits oben hervorgehoben und wie schon von Kerp bei den Titrationen der aldehydschwefligsauren Salze bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren¹⁾ festgestellt worden ist, werden die Aldehyde in neutraler oder saurer Lösung durch Jod so langsam angegriffen, daß hierdurch die Titrationsresultate nicht merklich beeinflußt werden.

Neben der Oxydation der Thioschwefelsäure durch Jod zu Tetrathionsäure verläuft aber ähnlich wie bei den Kerpschen Versuchen noch eine zweite Reaktion. Während bei den Kerpschen Versuchen es nicht zu vermeiden war, daß ein Teil der abgespaltenen schwefligen Säure durch den Luftsauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert wurde, wurde bei meinen Versuchen ein Teil der Formaldehydthioschwefelsäure gemäß der oben gegebenen Gleichung unter Schwefelsäurebildung gespalten; dieser Teil der Thioschwefelsäure entzog sich dann naturgemäß der Titration. Seine Menge wurde einerseits so bestimmt, daß die Differenz zwischen dem berechneten und dem wirklichen Jodverbrauch festgestellt wurde, andererseits dadurch, daß nach Beendigung der Titration ammoniakalisch gemacht, mit Bariumchlorid versetzt, der aus Bariumcarbonat und Bariumsulfat bestehende Niederschlag nach längerem Stehen abfiltriert, gewaschen, durch Behandeln mit warmer Salzsäure von Bariumcarbonat befreit und gewogen wurde. Es ergab sich, daß eine je nach der Dauer der Titration verschiedene.

¹⁾ l. c., S. 189.

ca. 10 % der Theorie nicht überschreitende Menge Schwefelsäure gebildet worden war, entsprechend den obigen Ausführungen über den zeitlichen Verlauf der Reaktion:



Aus den Versuchen hat sich nun folgendes ergeben:

Während der Zusatz von Formaldehyd zu Natriumthiosulfatlösungen das Bild der Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat nicht änderte, in diesen Lösungen also eine Verbindung von beiden Körpern nicht anzunehmen ist, verhalten sich Lösungen von Formaldehyd und Thioschwefelsäure wesentlich anders. Während in den ersteren Lösungen die Oxydation der Thioschwefelsäure durch Jod mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, verläuft sie in den letzteren viel langsamer, und zwar ist die Geschwindigkeit der Reaktion um so kleiner, je größer die Menge gebundener Thioschwefelsäure ist, welche nach obigen Ausführungen in der Lösung anzunehmen ist.

Die folgenden Versuche zeigen, daß selbst die Gegenwart sehr großer Mengen Formaldehyd die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jod und Natriumthiosulfat nicht beeinflußt, daß auch die Gegenwart von Salzsäure diejenige zwischen Jod und Thiosulfat nicht ändert, daß aber die gleichzeitige Anwesenheit von Thioschwefelsäure und Formaldehyd die Geschwindigkeit, mit der der Jodverbrauch eintritt, unter Umständen in ganz außerordentlicher Weise verlangsamt.

Versuch I. 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 10.0 cem Wasser, $\frac{1}{2}$ cem Stärkelösung wurden mit 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in 33" bis zur bleibenden Blaufärbung titriert.

Versuch II. 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 10.0 cem 40-proz. Formaldehyd, $\frac{1}{2}$ cem Stärkelösung wurden aus der gleichen Bürette mit 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in 33" bis zur bleibenden Blaufärbung titriert.

Versuch III. 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, 5.0 cem Salzsäure $d^{15}_4 = 1.190$, 10.0 cem Wasser wurden mit 20.1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung in 30" aus derselben Bürette bis zur Entfärbung titriert.

Versuch IV. 20.0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, 5.0 cem Salzsäure $d^{15}_4 = 1.190$, 10.0 cem Wasser, $\frac{1}{2}$ cem Stärkelösung verbrauchten aus derselben Bürette bei fortgesetzter Titration (wie unten) in 6 Minuten noch nicht die Hälfte der theoretisch erforderlichen Anzahl cem $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, nämlich nur 9.5 cem.

Alle die Mittel, welche die Bildung der Formaldehyd-thioschwefelsäure nach dem Gesagten begünstigen: Vergrößerung der Formaldehyd-, der Salzsäure- und der Gesamtkonzentration, verringern in auffallender Weise die Geschwindigkeit der Jodreaktion.

Offenbar ist in diesen Lösungen die Thioschwefelsäure teilweise in gebundenem Zustande enthalten. Der Grad der Hydrolyse ist in

den verschiedenen Lösungen verschieden, und es liegen ganz analoge Verhältnisse vor wie bei den gebundenen schwefligen Säuren von Kerp. Auch hier erfolgt die Oxydation der schwefligen Säure bzw. des sauren, schwefligsauren Natriums durch Jod um so langsamer, je geringer die hydrolytische Spaltung des betreffenden Salzes in der betreffenden Lösung ist.

Bei der Titration wurde folgendermaßen verfahren: Zu der Lösung von Formaldehydthioschwefelsäure wurde Jod zugesetzt und die Zeit bis zum Verschwinden der Blaufärbung bestimmt; im Augenblicke des Verschwindens erfolgte ein neuer Jodzusatz u. s. f. Da unmittelbar nach Beendigung der ersten Titration in der Lösung keine freie Thioschwefelsäure mehr vorhanden sein konnte, so ist demnach durch diese Methode die Zerfallsgeschwindigkeit der gebundenen Thioschwefelsäure unter dem Einfluß von Jod bei verschiedenen Bedingungen festgestellt worden.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen enthalten und in der Kurventafel auf S. 872 graphisch dargestellt. Die folgenden Versuche sind Beispiele einer größeren Reihe gleichartiger.

1. ca. $\frac{1}{3}$ -n. Lösungen.

a) Änderung der Salzsäurekonzentrationen.

Versuch 1. $t = 18^\circ$. 19.54 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Thiosulfatlösung, 19.94 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure, 20.0 ccm 40-proz. Formaldehydlösung, 5.36 ccm Stärkelösung. v der Lösung 64.84 ccm. Mischung 2' lang stehen gelassen.

Zeit nach Beginn des Titrierens	ccm J-Lösung		Formaldehyd- thioschwefelsäure, % gespalten
	wahre	$\frac{1}{1}$ -n.	
25"	3.0	2.97	15.20
42"	6.0	5.94	30.40
55"	7.0	6.92	35.42
1'5"	9.0	8.90	45.55
1'20"	12.0	11.87	60.75
1'50"	14.0	13.85	70.88
3'10"	16.0	15.82	80.96

Parallelversuch 2. $t = 18^\circ$. 19.69 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Thiosulfatlösung, 20.00 ccm Salzsäure von 25 %, $d_{15}^{15} = 1.125$, 19.85 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung, 5.26 ccm Stärkelösung. v der Lösung = 64.80 ccm. 2' stehen gelassen.

Zeit nach Beginn des Titrierens	ccm J-Lösung		Formaldehyd- thioschwefelsäure, % gespalten
	wahre	$\frac{1}{1}$ -n.	
40"	1.97	1.95	9.90
75"	3.05	3.02	15.80
1'30"	4.06	4.01	20.41
4'50"	5.14	5.08	25.79

Während bei Versuch 1 nach 3' 10" bereits 80.96 % sämtlicher vorhandener Thioschwefelsäure oxydiert waren, waren bei Versuch 2 zur selben Zeit weniger als $\frac{1}{3}$ oxydiert.

Die folgenden Versuche zeigen die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Vermehrung der Formaldehydkonzentration.

II. ca. $\frac{1}{20}$ -n. Lösungen.

b) Änderung der Formaldehydkonzentration.

Versuch 3. $t = 15^\circ$. 19.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 10 ccm $\frac{1}{3.75}$ -n. Formaldehyd (0.8-proz.), 5 ccm 25 % Salzsäure, $d^{15/4} = 1.125$, 5.42 ccm Stärkelösung, 4' stehen gelassen. $v = 40.00$ ccm.

Zeit nach Beginn des Titrierens	Verbrauch ccm J-Lösung		Formaldehydthioschwefelsäure, % gespalten
	wahre	$\frac{1}{10}$ -n.	
14"	5.26	5.15	26.29
32"	12.20	11.97	61.27
44"	16.20	15.49	79.14
2' 1"	19.10	18.74	95.69

Parallelversuch 4. $t = 17^\circ$. 18.83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 10 ccm 40-proz. Formaldehyd, 5.0 ccm 25-proz. Salzsäure, 5.82 ccm Stärkelösung. v der Lösung = 39.95 ccm.

Zeit nach Beginn des Titrierens	Verbrauch ccm J-Lösung		Formaldehydthioschwefelsäure, % gespalten
	wahre	$\frac{1}{10}$ -n.	
15'	3.98	3.90	20.71
23"	6.28	6.16	32.71
1'	9.10	8.92	47.37
1' 57"	10.80	10.59	56.24
5' 20"	11.80	11.57	61.44
8' 10"	13.05	12.80	67.98
11' 20"	13.73	13.47	71.53
18'	14.86	14.58	77.43

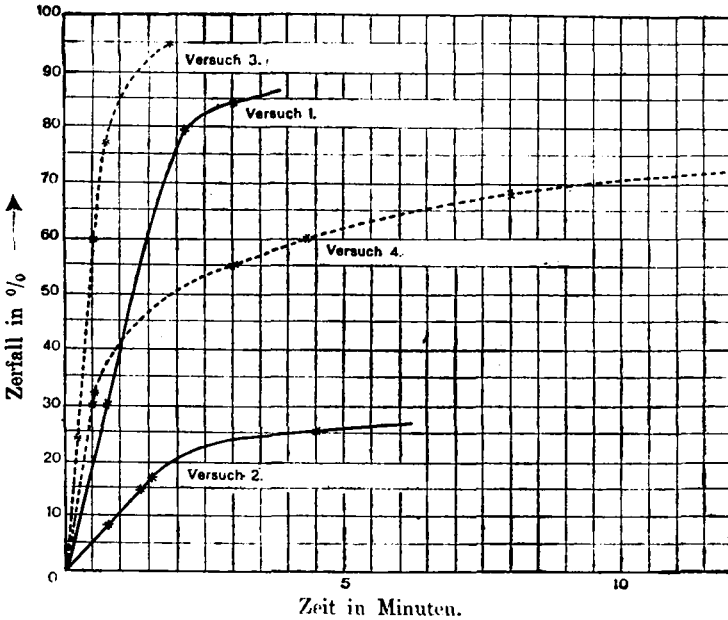
Nach Beendigung der Titration wurde ammoniakalisch gemacht und die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt¹⁾. Erhalten 0.0106 g Bariumsulfat = 0.854 ccm Thioschwefelsäure $\frac{1}{10}$ -n.

Der große Einfluß der Konzentrationsverhältnisse auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Formaldehydthioschwefelsäure bei fortgesetzter Titration mit Jod geht aus der graphischen Darstellung deutlich hervor.

¹⁾ Die Bestimmungsmethode ist wegen der Anwesenheit geringer Mengen Ammoniumthiosulfat, in dem Bariumsulfat etwas löslich ist, nicht genau.

Vergleicht man die Zerfallswerte der Formaldehydthioschwefelsäure in wässriger Lösung bei fortgesetzter Titration mit Jod unter verschie-

Zerfall der Formaldehydthioschwefelsäure in wässriger Lösung unter verschiedenen Bedingungen bei fortgesetzter Titration mit Jod.



denen Bedingungen nach $\frac{1}{2}$ Minute mit den Zerfallszahlen, welche Kerp für die aldehydschwefligsauren Salze bei fortgesetzter Titration mit Jod für die erste Titration¹⁾ gefunden hat, so findet man:

	$\frac{1}{1}-n.$	ca. $\frac{1}{3}-n.$	$\frac{1}{10}-n.$	ca. $\frac{1}{20}-n.$	$\frac{1}{30}-n.$
Formaldehydschwefligsaures Natrium	0.034	—	0.097	—	0.155
Acetaldehydschwefligsaures Natrium	0.17	—	0.45	—	0.71
Acetonschwefligsaures Natrium	5.73	—	14.58	—	23.67
Glucoseschwefligsaures Natrium	42.32	—	74.61	—	81.89
Formaldehydthioschwefelsäure					
Versuch 2 und 4	—	5.7	—	32.0	—
Formaldehydthioschwefelsäure					
Versuch 1 und 3	—	22.0	—	62.0	—

Man darf aus diesen Ergebnissen schließen, daß die reine Formaldehydthioschwefelsäure, welche wegen ihres leichten Zerfalls in Schwefel

¹⁾ l. c., S. 221.

und schweflige Säure nicht untersucht werden konnte, einen Grad der hydrolytischen Spaltung von etwa derselben Größenordnung wie die glukoseschweflige Säure bzw. deren Na-Salz aufweisen wird.

Die oben angeführten Tatsachen zeigen, daß bei Gegenwart von Formaldehyd die Thioschwefelsäure in Lösung zum Teil nicht mehr als solche nachweisbar ist. Weder zeigt sie die in wäßriger Lösung üblichen Zersetzungsreaktionen, noch läßt sie sich durch Jod oxydieren. Das zeigt, daß die Thioschwefelsäure in Lösung teilweise in gebundenem Zustande vorhanden ist, daß sie sich als Formaldehydthioschwefelsäure in Lösung befindet, genau wie in den Lösungen von Aldehyden und schwefliger Säure aldehydschweflige Säuren sich finden.

123. V. Kohlschütter und M. Kutscheroff: Notiz über Ferritnitroverbindungen.

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Manchot und Zechentmayer¹⁾ über die Ferroverbindungen des Stickoxyds findet sich eine Bemerkung, nach der die Richtigkeit einer sachlichen Angabe von uns in Zweifel gezogen werden kann.

Wir hatten in einer Mitteilung²⁾, die wesentlich den von uns entdeckten Cuprinitrosoverbindungen galt, beiläufig erwähnt, daß sich die Menge des von einer Ferrochloridlösung absorbierten Stickoxyds durch Zusatz von Salzsäure bei gleicher Konzentration für FeCl_2 auf etwa das Doppelte steigern ließ.

Manchot und Zechentmayer haben nun im Hinblick auf unsere Behauptung einen vergleichenden Versuch, bei dem Ferrochlorid einmal in Wasser, das anderemal in Salzsäure von 14 % gelöst war, angestellt und eine solche Steigerung nicht beobachtet, sondern bei dem Versuch ohne Säure eher eine geringe Mehrabsorption gefunden.

Wir sehen uns dadurch veranlaßt, die Zahlen, auf die wir uns damals stützen konnten, nachträglich mitzuteilen. Sie waren gewonnen durch Absorptionsversuche in der bekannten Ostwaldschen Anordnung. Wie ausdrücklich bemerkt sei, handelte es sich dabei nicht darum, absolute Werte zu bekommen, die etwa der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten zugrunde gelegt werden könnten, sondern man wünschte nur untereinander vergleichbare Daten zu haben durch Einhaltung möglichst übereinstimmender Bedingungen für die einzelnen Versuche.

¹⁾ Ann. d. Chem. **350**, 360. ²⁾ Diese Berichte **37**, 3044 [1904].