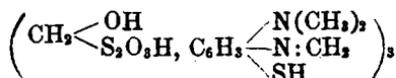


365. L. Vanino und A. Schinner: Über die Einwirkung verschiedener Säuren auf Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Formaldehyd.

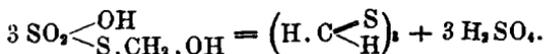
(Eingegangen am 29. Juli 1914.)

Vanino nahm bekanntlich seinerzeit zur Erklärung der Thioform-Bildung aus Natriumthiosulfat und Formaldehyd die Entstehung von Natrium-oxymethylen-thiosulfat an, aus welchem dann durch Abspaltung Thioform entsteht¹⁾.

Diese Annahme bestätigte später O. Schmidt²⁾ durch die Darstellung eines Anhydroformaldehyd-dimethyl-*p*-phenylendiamin-mercaptans, mit dem die Formaldehyd-thioschwefelsäure das prachtvoll kristallisierende Salz



liefert. Auch seine Untersuchungen³⁾ über das Verhalten der wäßrigen Lösung in Gegenwart von Formaldehyd und Salzsäure in Bezug auf die Schnelligkeit der Schwefelabscheidung und der langsamen Einwirkung von Jod beweisen deutlich die Existenz einer Formaldehyd-thioschwefelsäure. Ein weiteres Argument für die intermediäre Existenz der Formaldehyd-thioschwefelsäure ist die von Vanino seinerzeit beobachtete langsame Abscheidung von Thioform. Gerade diese allmähliche und, wie unten gezeigt wird, erst nach mehrstündigem Stehen quantitative Abscheidung läßt auf die intermediäre Existenz der Oxymethylen-thioschwefelsäure schließen, die nach Schmidt in saurer Lösung ziemlich beständig ist. Nach diesem Autor verläuft die Zersetzung der Formaldehyd-thioschwefelsäure nach folgender Gleichung:



Die von uns ausgeführten Analysen haben ergeben, daß ein Reaktionsverlauf eintritt, welcher der oben angegebenen Umsetzung quantitativ entspricht, und daß bei der Reaktion weder eine Spur schwefeliger Säure noch von Schwefelwasserstoff auftritt.

12.411 g reines, sulfatfreies Natriumthiosulfat wurden in etwa 25 ccm Wasser gelöst, 12 ccm 36-proz. Formaldehydlösung unter Umrühren und dann 20 ccm konzentrierte, reine Salzsäure zugegeben. Als nach einigem Stehen noch keine Abscheidung eintrat, wurden

¹⁾ B. 35, 3251 [1902]. ²⁾ B. 39, 2413 [1906]. ³⁾ B. 40, 865 [1907].

weitere 40 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Unter gelindem Erwärmen begann sofort reichliche Thioform-Ausscheidung.

Nach 24-stündigem Stehen wurde auf einem gewogenen Filter abfiltriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Filtrates mit Chlorbarium keine Trübung mehr zeigte. Dann wurde das Thioform mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen und bei 60° getrocknet. Ausbeute 2.2492 g, d. i. 99.59% Thioform.

Die Schwefelsäure ergab 11.6231 g BaSO₄, d. i. 99.60% Schwefelsäure.

Bei Anwendung von 20-proz. Salzsäure erfolgte die vollständige Abscheidung des Thioforms erst nach mehrtägigem Stehen. Die Abscheidung wird also durch Anwendung von überschüssiger, konzentrierter Säure beschleunigt.

Auch bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung (30 ccm) statt konzentrierter Salzsäure findet Ausscheidung von Thioform statt, und zwar schon nach Zugabe von 1 ccm Säure. Die Ausbeute ist gleichfalls fast theoretisch.

Versuche, unter Anwendung von Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, sowie von Calcium- und Bariumthiosulfat ausgehend, die Oxy-methylen-thioschwefelsäure zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

Es war nun auch die Möglichkeit gegeben, daß der Schwefel auch direkt mit Formaldehyd in Reaktion tritt. Um dieses zu entscheiden, wurde sowohl elementarer wie kolloider Schwefel mehrere Stunden mit Formaldehydlösung am Rückflußkühler gekocht. Der Erfolg war ein negativer. Ebenso blieb der Versuch im Einschlußrohr bei einer Temperatur von 120—240° ohne Erfolg¹⁾. Auch ein Versuch mit Schwefel im Entstehungszustande führte nicht zum gewünschten Ziele.

Um endlich zu eruieren, ob die Bildung von Schwefelwasserstoff aus dem Thiosulfat das Entstehen von Thioform veranlaßt, wurden nachstehende zwei Versuche angestellt, denen wir Folgendes vorausschicken möchten.

Nach W. Vaubel²⁾ geben außer andren Säuren z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, schwellige Säure, verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowohl in verdünnter als konzentrierter Lösung mit festem, reinem Thiosulfat zusammengebracht, in der Kälte wie beim Erhitzen nur Schwefel- und Schwefeldioxydentwicklung. Dagegen geben z. B. Buttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure (von mindestens 84%) außer Schwefel und Schwefeldioxyd noch größere oder geringere Mengen von Schwefelwasserstoff.

¹⁾ Bei diesem Versuche treten oft starke Explosionen auf.

²⁾ B. 22, 1686, 2703 [1889].

Wir haben nun mit diesen Säuren Versuche angestellt, ob bei Einwirkung derselben auf konzentrierte Natriumthiosulfatlösung bei Gegenwart von viel Formaldehyd Thioformbildung stattfindet oder nicht. Folgende Säuren gaben auch nach vieltägigem Stehen weder Thioformbildung noch Schwefelabscheidung, während bei Abwesenheit sofort und reichlich Schwefel ausfällt:

1. Ameisensäure, 2. Essigsäure (verdünnte und konzentrierte), 3. Buttersäure, 4. Oxalsäure, 5. Weinsäure, 6. Trichloressigsäure, 7. Jodwasserstoffsäure (1.96), 8. schweflige Säure, 9. Schwefelsäure (20%), 10. Phosphorsäure (verdünnte und konzentrierte).

Dagegen trat unter gleichen Umständen Abscheidung von Thioform ein bei:

1. Fluorwasserstoffsäure (75-proz.), 2. Chlorwasserstoffsäure (konzentriert), 3. Bromwasserstoffsäure (66-proz., geringe Menge von Thioform), 4. Salpetersäure (etwa 20-proz.)¹⁾, 5. Schwefelsäure (konzentriert).

Auch diese Beobachtung bildet ein weiteres Argument dafür, daß bei Gegenwart von Ameisensäure und den folgenden Säuren intermediär Formaldehyd-thioschwefelsäure gebildet wird, die bei Gegenwart sehr starker Säuren im Überschuß, wie Salzsäure, alsbald in Thioform und Schwefelsäure zerfällt.

Nach Vaubel²⁾ zerfällt die freie Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:



Nach der Ansicht Vortmanns³⁾ aber zerfällt sie zunächst in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



Würde nun der durch Zersetzung der Thioschwefelsäure entstehende Schwefelwasserstoff mit Formaldehyd Thioform bilden und letzteres nicht aus Formaldehyd-thioschwefelsäure entstehen, so müßte wohl ohne Zweifel die Thioformbildung sowohl bei den oben angeführten Säuren als auch bei den zwei folgenden Versuchen in mehr oder minder gleichem Zeitraume verlaufen. Dieses ist aber nicht der Fall, es macht sich im Gegenteil eine auffallende Zeitdifferenz bemerkbar.

Bei dem einen Versuch wurden 12.411 g reines Natriumthiosulfat in wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von etwa 15 ccm 36-prozentigem Formaldehyd mit etwa 80—100 ccm 20-prozentiger Salzsäure versetzt.

¹⁾ Konzentrierte Salpetersäure gibt nach Vanino (B. 32, 1392 [1899]) schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmische Stickstoffdioxydentwicklung.

²⁾ B. 22, 1686, 2703 [1889].

³⁾ B. 22, 2307 [1889].

Bei dem zweiten Versuch wurde zu 15 ccm 36-prozentigem Formaldehyd ebensoviel Salzsäure wie oben und in der Kälte gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, welches soviel Schwefelwasserstoff enthielt als die angegebene Menge Thiosulfat beim ersten Versuche zu liefern imstande wäre.

Bei dem ersten Versuch trat erst nach mehreren Tagen eine allmähliche Trübung und schließlich Thioformabscheidung ein, während beim zweiten Versuch schon nach mehreren Stunden eine weiße Trübung erfolgte. Auch diese Versuche machen also die intermediäre Existenz der Formaldehyd-thioschwefelsäure sehr wahrscheinlich. Die Bildung von Thioform aus Thiosulfat und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure macht die Annahme Vortmanns betreffend den Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff doch illusorisch; denn würde Sauerstoff entstehen, so könnte durch denselben nicht nur eine Oxydation des Schwefeldioxyds, sondern auch des Schwefelwasserstoffes und Formaldehydes erfolgen, wodurch die Reaktion an und für sich beeinflusst werden würde.

366. Hans Pringsheim und Franz Eissler.

Beiträge zur Chemie der Stärke. III.¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1914.)

Die in unseren ersten Mitteilungen beschriebenen krystallisierten Dextrine waren aus Kartoffelstärke erhalten worden. Schon Schardinger²⁾ gibt an, daß man mit Hilfe des *Bacillus macerans* auch aus Maranta-, Weizen- und Reisstärke das Dextrin α , die Tetraamylose, und das Dextrin β , die Hexaamylose, gewinnen kann; er erwähnt ferner, daß bei der Vergärung der drei letztgenannten Stärkearten in Form ihres 5-prozentigen Kleisters keine glatte Lösung wie bei der Kartoffelstärke erfolgt, sondern, daß hierbei eine Ausflockung stattfindet, die während der Dauer der starken, unter Gasabgabe vor sich gehenden Gärung an die Oberfläche der Gärflüssigkeit gehoben wird. Wir haben die Versuche nun auf die Reisstärke ausgedehnt und zuerst festgestellt, daß die ziemlich beträchtliche Ausflockung noch eine Blaufärbung mit Jodlösung gibt, nachdem sie durch

¹⁾ II. Mitteilung, H. Pringsheim und F. Eissler, B. 46, 2959 [1913], vergl. auch H. Pringsheim: Über den gegenwärtigen Stand der Stärkechemie. Die landwirtschaftliche Versuchstation 134, 267 [1914].

²⁾ F. Schardinger, Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt. 29, 188 [1911].