

516. Max Rosenfeld: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Natrium.

(Eingegangen am 29. October.)

Natrium lässt sich, wenn es mit anderen festen Körpern verrieben wird, in ein höchst feines Pulver verwandeln und wirkt dann in diesem fein zertheilten Zustande auf viele damit auf diese Weise vermengte Körper ohne Hinzuführen von Wärme unter Erglühen reducirend ein: Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd werden durch Verreiben mit Natrium zu Metall reducirt, Gyps wird zum grossen Theile in Calciumsulfid umgewandelt.

Viele sauerstoffhaltige organische Substanzen werden entweder schon während des Verreibens mit Natrium oder erst dann, wenn die Mischung eine sehr innige geworden, unter lebhafter Verbrennungserscheinung zu Kohle reducirt. So z. B. entzündet sich das Natrium sofort und wird unter Verbrennung des Wasserstoffs Kohle ausgeschieden beim Verreiben mit Gallussäure, Pyrogallussäure, Tannin, Inulin, Weizenstärke und Salicylsäure; Weinsäure und Natrium dagegen (nach gleichen Moleculargewichten gemengt) können miteinander verrieben werden, ohne dass eine Reaction eintritt, und entzünden sich erst, wenn sie sehr innig gemengt sind, aber dann plötzlich und unter bedeutender Flammenbildung. Eine noch mächtigere Wasserstoffflamme entsteht, wenn bei Ausführung dieser Reaction auf 1 Moleculargewicht Weinsäure 2 Moleculargewichte Natrium verwendet werden.

Auf manche organische Körper wirkt das Natrium erst dann ein, wenn es aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dann durch Wasserzersetzung eine höhere Temperatur erlangt hat. So z. B. lässt sich Rohrzucker sowie Milchzucker mit Natrium¹⁾ sehr innig verreiben ohne dass Entzündung eintritt; dieselbe erfolgt jedoch nach wenigen Secunden unter Abscheidung grosser Mengen von Kohle und unter Flammenbildung, wenn man das Pulver an feuchter Luft liegen lässt. Ist die Luft trocken, so erfolgt keine Reaction. Berührt man das Gemenge mit einem mit Wasser befeuchteten Glasstabe, so entzündet es sich momentan unter Ausscheidung eines porösen Kohlenchwammes. Noch empfindlicher gegen die Luftfeuchtigkeit scheint Mannit zu sein. Dieser Körper lässt sich mit Natrium, ohne dass eine Einwirkung erfolgt, auf das innigste verreiben²⁾, entzündet sich jedoch stets nach wenigen Secunden mit grosser Heftigkeit unter bedeutender Flammenbildung und Abscheidung von poröser Kohle, wenn

¹⁾ 1 Moleculargewicht Zucker und 2 Moleculargewichte Natrium.

²⁾ Man verwende auf 1 Gewichtstheil Natrium 2 Gewichtstheile Mannit.

man das Gemenge ein wenig gelockert an der Luft liegen lässt. Das Natrium verwandelt sich bei der hier beschriebenen Reaction theils in Oxyd, theils in Carbonat.

Verreibt man Natrium mit solchen organischen Verbindungen, in welchen sämmtlicher Sauerstoff sich in den Carboxylgruppen vorfindet, so tritt das Natrium ohne Ausscheidung von Kohle an die Stelle des Wasserstoffs der Carboxylgruppe. So z. B. bildet sich beim Verreiben von Benzoësäure mit der entsprechenden Menge Natrium unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Ausscheidung von Kohle, nur Natriumbenzoat. Auf sublimirte Oxalsäure wirkt Natrium beim Verreiben unter Freiwerden von Wasserstoff sehr heftig ein und als Reactionsproduct erhält man, auch wenn ein Ueberschuss von Natrium verwendet wird, Natriumoxalat. Auch aus Palmitin- und Stearinsäure wird unter diesen Verhältnissen ohne Ausscheidung von Kohle das Natriumsalz erhalten.

Auf die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, in welchen der Stickstoff nicht an Sauerstoff gebunden vorkommt, scheint als Natrium beim Verreiben gar nicht einzuwirken. Wenigstens war dies der Fall bei Leucin, Glycocoll, Rosanilin, Toluidin, Albumin, Brucin, Morphin und Strychnin. Berührt man diese Gemenge mit einem mit Wasser befeuchteten Glasstabe, so erfolgt Entzündung und es scheidet sich Kohle ab.

Es konnte nur in dem von den oben genannten fünf ersteren Körpern erhaltenen kohligen Rückstande Natriumcyanid nachgewiesen werden. Brucin, Morphin und Strychnin gaben eine cyanfreie Kohle.

Verreibt man Chinin mit Natrium (1 Theil Chinin und 0.7 Theile Natrium) und berührt das Gemenge mit einem feuchten Glasstabe¹⁾, so entzündet sich dasselbe unter Abscheidung einer ungemein voluminösen Kohle, so dass man dieses Gemenge statt des giftigen Quecksilberrhodanids zur Herstellung der sogenannten Pharaoschlängen benutzen kann²⁾. Die Kohle enthält kein Natriumcyanid, liefert jedoch dieses, wenn man sie auch im ausgeglühten Zustande mit Natrium zusammenschmilzt.

Verreibt man Harnsäure mit Natrium (1 Theil Harnsäure und 0.5 Theile Natrium) so entzündet sich das Gemenge in den meisten Fällen schon durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit unter Abscheidung minimaler Mengen von Kohle und der Rückstand besteht aus Cyannatrium und Natriumcyanat.

¹⁾ Manchmal entzündet sich das Gemenge, wenn man längere Zeit verreibt, von selbst.

²⁾ Dieselbe Erscheinung kann auch durch Einschliessen eines Gemenges von 1 Theil Rohrzucker und 0.2 Theilen Natrium in einem Stanniolhütchen und nachherige Entzündung hervorgebracht werden.

Saccharin (Fahlberg) entzündet sich beim Verreiben mit Natrium unter Abscheidung von Kohle und der Rückstand enthält Natriumthiosulfat und Natriumcyanid.

Der Stickstoff der Amidoverbindungen zeigt also auch bei dieser Reaction einen anderen chemischen Charakter, als der Stickstoff der Pyridin- und Chinolinderivate.

Wie ersichtlich, sind die Erscheinungen, welche beim Verreiben des Natriums mit anderen Körpern auftreten, interessant genug, um zu weiteren, eingehenderen Studien in dieser Richtung aufzumuntern, und ich behalte mir daher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor, bis ich in der Lage sein werde, ein vollständiges Versuchsmaterial sammeln zu können.

Teschen, im October 1890.

517. A. Fock und K. Klüss: Pyroschwefligsaures Ammonium.

(Eingegangen am 30. October.)

Bekanntlich sind fast alle Ammoniumsalze mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph. Einige bemerkenswerthe Ausnahmen scheinen indessen bei den Säuren des Schwefels vorzukommen. Zwischen den neutralen schwefelsauren Salzen des Kaliums und des Ammoniums besteht freilich noch eine recht vollkommene Isomorphie, aber bei den sauren Salzen tritt dieselbe wenigstens in dem äusseren Habitus der Krystalle nicht mehr scharf zu Tage.

Von den übrigen Säuren des Schwefels steht der Schwefelsäure wohl am nächsten die Thioschwefelsäure. In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir nun gezeigt, dass zwischen der Kalium- und der Ammoniumverbindung dieser Säure gleichfalls von keiner Isomorphie im engeren Sinne mehr die Rede sein kann, und ebenso wurde schon vordem²⁾ von uns dargethan, dass zwischen den unterschwefelsauren Salzen der genannten Alkalien keinerlei krystallographische Beziehungen existiren.

Auch bei den schwefligsauren Verbindungen des Kaliums und des Ammoniums scheint nach den Untersuchungen von Marignac³⁾ und Rammelsberg eine Aehnlichkeit in der Krystallform nicht zu

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3096.

²⁾ Zeitschr. für Kryst. 14, 340.

³⁾ Rammelsberg, Handbuch der kryst. Chemie I.