

Titrationen der Di-Formaldehyd-Harnsäure mit $\frac{1}{3}$ -Normal-Alkali zeigten, dass die Verbindung einbasisch ist. Versuche, Salze zu bereiten, gaben nur theilweisen Erfolg.

Nach den obigen Untersuchungen bildet die Harnsäure mit Formaldehyd lose, in Wasser, z. Th. sehr leicht lösliche Verbindungen, welche zu denen der Harnsäure mit Hexamethylen-tetramin (dem Urotropin Nicolai's¹⁾ in gewisser Beziehung stehen mögen. Näheres wird in den Ann. d. Chem. erscheinen.

450. K. Frenzel, S. Fritz und Victor Meyer:

Weitere Beobachtungen über die Entwicklung von Sauerstoffgas bei Reductionen²⁾.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor etwa Jahresfrist wurde über Versuche aus dem hiesigen Laboratorium berichtet³⁾, welche ergeben hatten, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd von neutraler oder alkalischer Permanganatlösung langsam aber vollständig absorbiert werden; dass dagegen beim Schütteln mit angesäuerter Permanganatlösung, während die Oxydation ebenfalls eine vollständige ist, gleichzeitig eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwickelt wird. Dieselbe ist etwa zehnmal so gross wie diejenige, welche sich unter gleichen Umständen durch freiwillige Zersetzung der angesäuerten Permanganatlösung bildet.

Inzwischen hat H. Erdmann⁴⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass auch die Reduction von Rubidiumdioxyd durch Wasserstoff unter Sauerstoffentwicklung erfolgt. Zur Erklärung des Vorganges nimmt er eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd an. Experimentell nachweisen konnte er diese nicht, aber er vermuthet, dass auch bei den Oxydationen mit saurer Permanganatlösung sich zunächst Wasserstoffsperoxyd bilde, welches sich dann mit unverändertem Permanganat in bekannter Weise unter Sauerstoffentwicklung umsetzt.

Um die Berechtigung dieser Erklärung zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen auf trockenem Wege angestellt, bei denen z. Th. die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd ausgeschlossen war. Als Oxydationsmittel dienten dabei: Kaliumpermanganat, Silberoxyd, Kaliumsuperoxyd, Bleisuperoxyd und Baryumsperoxyd. Es wurde das Verhalten dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen gegenüber Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd und

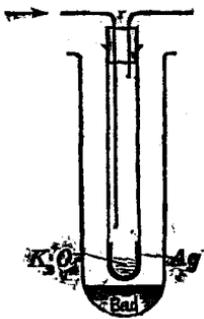
¹⁾ Centralblatt f. d. medicin. Wissensch. 1894, No. 54.

²⁾ Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig vorgetragen von R. Meyer.

³⁾ Diese Berichte 29, 2549, 2828; vergl. auch ib. 30, 1935.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 294, 68.

Kohlensäure untersucht. Der dabei angewendete Apparat war ein sehr einfacher und bot nur bei den Versuchen mit Kaliumsuperoxyd insofern etwas Eigenthümliches dar, als diese nicht in Glas ausgeführt



werden konnten, weil Kaliumsuperoxyd mit Glas erhitzt schon bei der Temperatur des Diphenylamindampfes Sauerstoff abgibt. Es wurde deshalb die Substanz in kleine silberne Röhrchen gebracht und diese in den Apparat eingesetzt, wie aus der nebenstehenden Skizze zu ersehen ist. — Das aus dem Apparate entweichende Gas wurde in einer Gasbürette aufgefangen und der Sauerstoff durch Absorption mit pyrogallussaurem Alkali nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung war es dabei nicht

abgesehen; vielmehr sollte nur ermittelt werden, ob überhaupt Sauerstoff auftritt, bei welcher Minimaltemperatur dies geschieht, und welches die Ursache der event. Sauerstoffentwicklung ist. Folgendes Beispiel wird die Art, in der die Versuche durchgeführt wurden, erläutern:

Eine ungewogene Menge Kaliumsuperoxyd wurde in den Apparat gebracht, dann Wasserstoff darüber geleitet in einem Tempo, bei dem man die Blasen bequem zählen konnte. Nach einiger Zeit wurde der Apparat mit einer Gasbürette verbunden. Sobald in dieser durch Pyrogallol-Alkali nichts mehr absorbiert wurde, also die Luft in dem Apparate vollständig durch Wasserstoff verdrängt war, konnte der Versuch beginnen: man schritt zum Erhitzen des Bades, welches in diesem Falle mit Schwefel beschickt war. War der Schwefel ins Sieden gekommen, so verband man abermals eine Gasbürette mit dem Apparate und fing 100 ccm des Gases auf. Bei der Behandlung mit Pyrogallol erwies sich der Sauerstoffgehalt zunächst als gering. Nachdem der Versuch einige Zeit im Gange war, fing man abermals 100 ccm Gas auf und bestimmte den Sauerstoffgehalt, der nun bedeutend grösser war, da die Reaction schon lebhafter wurde. Dieses Auffangen von je 100 ccm wurde bei einem Versuche drei- bis viermal vorgenommen und die jedesmalige Menge des absorbierten Sauerstoffs notirt.

Zu Anfang eines jeden Versuches wurde das Gas rasch durch den Apparat geleitet, sodass 100 ccm etwa im Zeitraum einer Minute aufgefangen wurden. Dies hatte den Zweck, zu verhüten, dass etwa eine kleine Menge Sauerstoff durch Nebenreactionen verloren ging. Später wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes soweit gemässigt, dass 100 ccm etwa in 15 Minuten aufgefangen wurden.

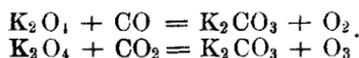
War einmal eine deutlich messbare Menge Sauerstoff constatirt, so wurde der Versuch abgebrochen.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

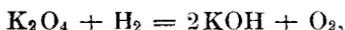
| Substanz. | E r h i t z t | | | | | |
|----------------------------------|--|--|---|---|--|--|
| | im Luftstrom. | | im Wasserstoffstrom. | | im Kohlenoxydstrom. | |
| | Frenzel. | Fritz. | Frenzel. | Fritz. | Frenzel. | Fritz. |
| Kaliumpermanganat | Im Anilindampf nichts. Im Diphenylamin dampf reichliche Sauerstoffabgabe 20 ccm. | Giebt erst im Naphthalindampf Sauerstoff ab. I. 3 ccm. II. 8 ccm. | Im Anilindampf 10 ccm. | Im Anisoldampf 0,6—1 ccm Sauerstoff. Temperaturerhöhung 30. Im Anilindampf 1,8—30 ccm Sauerstoff unter Erhitzen. Temp. Erhöhung 170°. | Im Anilindampf 1—2,2 ccm. | Im Anilindampf Sauerstoffabgabe 0,2—1 ccm. Temp. Erhöhung 20. |
| Silberoxyd. | Im Naphthalindampf nichts. | Sauerstoffabgabe bei 250°. | Im Naphthalindampf 3,6—10 ccm. | Im Wasserdampf 4 ccm Sauerstoff. Temperatur 300°. | Bei gewöhnlicher Temperatur Reduction. | Bei gewöhnlicher Temperatur bis 300° Sauerstoffabgabe 4—10 ccm. |
| Kaliumsuperoxyd. | — | Giebt beim Weichwerden des Glases im Silbergefäß erhitzt keinen Sauerstoff ab. | Von 300° an geringe Mengen von Sauerstoff. Im Kupferrohr, im Schwefeldampf 3-mal Explosion. 16,8 ccm. | Erst im Schwefeldampf 4—12 ccm (Silbergefäß). | Im Schwefeldampf 6,4 ccm. | Erst im Schwefeldampf 4—11 ccm (Silbergefäß). Im Schwefeldampfe unter Güherscheinung Sauerstoffabgabe: I. 10,2 ccm. II. 23 ccm. (Silbergefäß). |
| Bleisuperoxyd u. Barymsuperoxyd. | Im Diphenylamin dampf nichts. | — | Im Diphenylamin dampf nichts, aber starke Reduction. | — | — | — |

Versuche mit BaO₂ blieben resultatlos.

Kaliumsuperoxyd, welches im Luftstrome beim Weichwerden des Glases keinen Sauerstoff liefert, giebt sowohl im Wasserstoff- als im Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Strom beim Siedepunkte des Schwefels sehr bemerkbare Mengen des Gases ab. In den letzteren beiden Fällen ist die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen; die Sauerstoffentwicklung erscheint als Folge der Bildung von Kaliumcarbonat:



Es liegt daher auch kein Grund vor, bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumsuperoxyd eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen; der Vorgang findet seine Erklärung durch die Gleichung:



welche der ersteren der beiden obigen Gleichungen genau entspricht. — Man kann sich die Einwirkung des Kohlenoxyds und Wasserstoffs natürlich auch in zwei Phasen zerlegt denken, deren erste in der Reduction des Kaliumsuperoxyds zu Kaliumoxyd bestehen würde, während in der zweiten die Umsetzung zu Kaliumcarbonat bzw. Kaliumhydroxyd erfolgen müsste. Einen bestimmten Anhalt für einen solchen Vorgang bieten die Versuche aber nicht. Auffällenderweise ist die Energie der Reaction bei Kohlensäure grösser, als bei den beiden reducirenden Gasen.

Silberoxyd beginnt sich im Luftstrome bei 250° unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen. Im Wasserstoffstrome erfolgt die Reduction unter Sauerstoffentwicklung beim Siedepunkte des Wassers, im Kohlenoxydstrome schon bei gewöhnlicher Temperatur. In beiden Fällen stieg die Temperatur eines in das Silberoxyd eingesenkten Thermometers auf 300°, also erheblich über die Zersetzungstemperatur der Verbindung. Die Abgabe von Sauerstoff ist also hier einfach eine Folge der durch die Reduction entwickelten Wärme. Während ein Theil des Silberoxyds durch den Wasserstoff bzw. das Kohlenoxyd reducirt wird, zerfällt ein anderer Theil lediglich in Folge der aufgenommenen Reactionswärme.

Das Kaliumpermanganat wurde im feingepulverten Zustande und bei 120° getrocknet angewendet; aufbewahrt wurde es im Vacuum-exsiccator. Die Ergebnisse sind den beim Silberoxyd erhaltenen ähnlich. Im Luftstrome wurde Sauerstoffabgabe erst im Naphtalindampfe (218°) constatirt. Im Wasserstoffstrome dagegen begann sie schon im Anisoldampfe (155°). Sie war aber bei dieser Temperatur nur gering und das Thermometer zeigte nur eine Erhöhung von 3°. Im Anilindampfe dagegen (182°) erhitze die Substanz sich bis zum Glühen und die Sauerstoffentwicklung war bedeutend. Das ein-

gesenkte Thermometer stieg über 300° , das Thermometerglas war von dem gebildeten Alkali stark angegriffen; das Kaliumpermanganat war vollständig reducirt. Bei diesem Versuche traten auch Knallgasexplosionen auf. Im Kohlenoxydstrome ist die Reduction bei der Temperatur des Anilindampfes und dementsprechend auch die Temperaturerhöhung nur gering. — Auch beim Kaliumpermanganat erklärt sich also das Auftreten von Sauerstoff dadurch, dass die Substanz durch die bei der Reduction eines Theils entwickelte Wärme mehr oder weniger weit über ihre gewöhnliche Zersetzungstemperatur erhitzt wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

451. Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure¹⁾.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 28. October.)

In der chemischen Section der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896 fand im Anschluss an einen Vortrag von Curtius, eingeleitet von E. Fischer, eine Discussion über abnorm verlaufende chemische Reactionen stickstoffhaltiger Körper statt. In dieser wies ich darauf hin, dass auch bei stickstofffreien Substanzen äusserst schwer erklärliche, abnorm verlaufende Reactionen eintreten, unter welchen mir besonders bemerkenswerth erschienen die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, die Umwandlung des Pinakons in Pinakolin und endlich die Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure, über welche Erlenmeyer sen. im Jahre 1876 berichtete²⁾. Wie wohl die meisten Lehrer der Chemie, bewahrte er in seiner Unterrichtssammlung eine zugeschmolzene Röhre, welche eine gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium enthielt. Diese wurde jedes Jahr einmal in der Vorlesung auf 100° erwärmt, um die auffallende Erscheinung der Abscheidung des Salzes aus der Lösung in der Hitze zu zeigen. Nach mehreren Jahren gelang die Reaction nicht mehr gut, nach 10 Jahren garnicht mehr und eine Untersuchung führte Erlenmeyer zu dem Ergebnisse, dass $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ des Salzes in das isobuttersaure Salz übergegangen sei.

¹⁾ Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Braunschweig, vorgetragen von R. Meyer.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 126.