

$C_{20}H_{10}O_5 (C_2H_3O)_2$ . Ber. C 69.2, H 3.8.  
Gef. » 69.8, 69.1, » 3.9, 3.8.

Um den Nachweis zu führen, dass bei der Reaction Brenzcatechin abgespalten wird, destillirten wir 1 g Brenzcatechinphtalein und 5 g Resorcin aus einer kleinen Retorte. Das Destillat erstarrte krystallinisch; der Rückstand zeigte sehr starke Fluoresceinreaction, dagegen nicht mehr die Reaction auf Brenzcatechinphtalein. Um Spuren übergerissener Phtaleine zurückzuhalten, wurde das Destillat noch ein Mal umdestillirt. Die znerst übergegangenen Antheile wurden in Wasser gelöst, von einer Trübung abfiltrirt und mit Natronlauge versetzt, worauf die für Brenzcatechin charakteristische Braunfärbung eintrat, welche von der Oberfläche ausging und sich bei längerem Stehen durch die ganze Flüssigkeit verbreitete.

3. Hydrochinonphtalein und Resorcin. 1 Th. Hydrochinonphtalein und 5 Th. Resorcin wurden am Rückflusskühler im Oelbade 12 Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Es konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden: Die genommenen Proben zeigten in Alkali stets die für Hydrochinonphtalein charakteristische Violettfärbung, ohne jede Fluorescenz. Nur wurde die Schmelze allmählich dunkler und die Hydrochinonphtaleinreaction unreiner.

4. Fluorescein und Phenol. 1 g Fluorescein und 12 g Phenol wurden 12 Stunden lang am Rückflusskühler auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Die Alkaliprobe zeigte in keinem Stadium die geringste Rothfärbung, sondern unverändertes Bestehen der Fluoresceinreaction.

Braunschweig. Techn. Hochschule. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

## 688. R. Kempf: Oxydationen mit Silberperoxyd.

### I. Die Oxydation von Oxalsäure.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Damit beschäftigt, die Einwirkung von Metallsuperoxyden auf organische Substanzen in saurer Lösung zu untersuchen, gelangte ich zu dem Resultat, dass von den angewendeten Superoxyden — u. a. Blei-, Kobalt-, Mangan- und Silber-Superoxyd — sich ganz besonders das zuletzt genannte durch eine äusserst energische Oxydationskraft auszeichnet. So führt Silbersuperoxyd z. B. Benzol bei Gegenwart von Salpetersäure momentan unter freiwilliger Erwärmung in Benzo-

chinon über. Es dürfte Silbersuperoxyd, das theils mittelst Ozon, theils im elektrolytischen Bade hergestellt wurde, bei Anwesenheit einer Säure eines der wirksamsten Oxydationsmittel sein, welche die Chemie kennt.

Nun bildet sich dieses Superoxyd nach H. Marshall<sup>1)</sup>, der zum ersten Male Persulfate krystallisirt und in grösseren Mengen dargestellt hat, beim Vermischen einer Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Silbernitratlösung, indem das wohl zuerst gebildete Silberpersulfat hydrolytisch in Schwefelsäure und Silbersuperoxyd zerfällt:



Es lag daher nahe, diese Persulfat-Silbersalz-Mischung für die Oxydation organischer Körper zu benutzen. In der That zeigte es sich, dass eine fast unbegrenzt grosse Zahl organischer Substanzen die braune, Silberperoxyd enthaltende Persulfatmischung schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort entfärbt, wodurch also ein Oxydationsprocess angezeigt wird. Da bei derartigen Oxydationen das Silbersuperoxyd immer wieder regenerirt wird, solange noch Persulfat bezw. Ueberschwefelsäure vorhanden ist, reicht eine sehr geringe Menge des katalytisch als Sauerstoffüberträger wirkenden Silbersalzes aus, um die gesammte Menge Persulfat in Reaction zu bringen.

Bisher wurde ausser der oben angeführten Oxydation von Benzol, die von Benzochinon und von Oxalsäure bewerkstelligt. Chinon wird durch die Persulfatmischung ziemlich glatt in Maleinsäure und Kohlendioxyd übergeführt, daneben entstehen Ameisensäure und Kohlenoxyd. Ueber diese Oxydation, sowie über die von Benzol, dem eine Reihe weiterer organischer Substanzen folgen soll, wird demnächst ausführlicher berichtet werden. Hier sei zunächst die Oxydation von Oxalsäure beschrieben.

Fügt man zu einer Lösung von Natrium- oder Ammonium-Persulfat in verdünnter Schwefelsäure eine Lösung von Oxalsäure, so tritt zunächst keine merkliche Reaction ein. Sobald aber geringe Mengen eines Silbersalzes hinzugesetzt werden, so beginnt sogleich unter spontaner Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen eine heftige Reaction, deren Ende — vorausgesetzt, dass Persulfat im Ueberschuss vorhanden ist — durch die alsbald eintretende Braunfärbung ( $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ) angezeigt wird. Die Oxalsäure wird hierbei quantitativ zu Kohlendioxyd oxydirt.

Als augenfälliges Beispiel eines katalytischen Processes dürfte sich die Reaction in folgenden Mengenverhältnissen als Vorlesungsversuch gut eignen. Zu einer Lösung von 20 g Ammoniumpersulfat in

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 59, 771 [1891]. Vergl. Chem. Centralblatt 1891, II, 840.

100 ccm 10-procentiger Schwefelsäure werden 100 ccm *n*-Oxalsäure und dann ca. 5 ccm 10-procentiger Silbernitratlösung gefügt, wobei vorübergehend eine geringe weisse Fällung ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) eintritt. In wenigen Minuten ist die unter lebhaftem Schäumen einsetzende Reaction bereits beendet und die Mischung, die sich auf etwa  $40^\circ$  erwärmt, gelbbraun geworden.

Der Process lässt sich ferner zur titrimetrischen Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in Persulfaten verwerthen. Man braucht nur zur abgewogenen Menge Persulfat überschüssige  $\frac{1}{10}$ -*n*. Oxalsäure und verdünnte Schwefelsäure, die etwas Silbersulfat gelöst enthält, hinzuzufügen, und dann nach kurzem Erwärmen den Ueberschuss von Oxalsäure mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung zurückzutitriren.

Bisher wurde der wirksame Sauerstoff in Persulfaten auf jodometrischem Wege<sup>1)</sup>, oder mittels Ferrosulfat<sup>2)</sup> oder, wie neuerdings Knöcht und Hibbert<sup>3)</sup> angegeben haben, mit Titantrichlorid titrimetrisch bestimmt. Alle drei Methoden sind wegen der Empfindlichkeit der verwendeten Lösungen gegen den Luftsauerstoff mehr oder weniger umständlich und ausserdem nur anwendbar, wenn kein anderes oxydirendes Agens zugegen ist.

Beide Nachteile fallen bei der neuen Methode fort; denn einerseits ist Oxalsäure eine relativ sehr beständige Titerflüssigkeit, andererseits wird die Anwesenheit anderer oxydirender Agentien die Reaction nicht beeinträchtigen, da ja selbst ein so energisches Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat in saurer Lösung Oxalsäure momentan nur bei erhöhter Temperatur oxydirt, und ausser Ozon kein anderes Oxydationsmittel als allein Persulfat in sauren Silbersalzlösungen Silberperoxyd zu erzeugen vermag.

Titration mit	Procentgehalt an wirksamem Sauerstoff im			
	Natriumpersulfat		Ammoniumpersulfat	
Oxalsäure . . . . .	5.67 5.64 5.61	} Im Mittel: 5.64	6.79 6.74 6.78	} Im Mittel: 6.77
Ferrosulfat . . . . .	5.54 5.52		} 5.53	
Jodwasserstoff . . . . .	5.45 5.51	} 5.48		6.79 6.74
Theorie . . . . .			6.72	

<sup>1)</sup> v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 853 [1901].

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie 1903, II, 437.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 3325 [1905].

Wie die Tabelle zeigt, fielen die erhaltenen Werthe — besonders beim Natriumpersulfat — etwas höher aus, als nach der jodometrischen- oder der Ferrosulfat-Methode.

Auf Grund dieser Zahlen berechnet sich der Procentgehalt an reinem Persulfat für das Natriumsalz im Durchschnitt zu etwa 82—83 pCt., für das Ammoniumsalz zu etwa 96 pCt.

#### Ausführung der Analysen.

Zu 0.2—0.3 g Alkalipersulfat wurde ein Ueberschuss einer  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäurelösung (20—30 ccm) gefügt und dann eine Lösung von 0.2 g Silber-sulfat in 20 ccm 10-procentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Nachdem die Mischung ca. 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt worden war, wurde der Ueberschuss von Oxalsäure mit einer ca.  $\frac{1}{10}$ -n.-Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt, nachdem diese Letztere gegen die Oxalsäurelösung eingestellt war.

Bezüglich der Ferrosulfatmethode sei auf die analytischen Lehrbücher verwiesen<sup>1)</sup>. Zu der jodometrischen Methode ist zu bemerken, dass die Ausscheidung des Jods aus der schwefelsauren Jodkaliumlösung ca. 24—48 Stunden in Anspruch nimmt, aber um so rascher verläuft, je grösser der Ueberschuss an Jodkalium bemessen wird. Wegen der Empfindlichkeit der Jodwasserstoffsäure gegen den Luftsauerstoff muss man die Reaction in einer gut verschlossenen Flasche vor sich gehen lassen.

Zu Oxydationszwecken benutzt wurde bisher die Persulfat-Silbersalz-Mischung ausser von Marshall<sup>2)</sup>, von Procter Smith, der durch die Ueberführung von Mangansalzen bis zu Permanganat eine Methode zur Manganbestimmung in Stahl- und Eisen-Sorten<sup>3)</sup> angab, und von Dittrich und Bollenbach<sup>4)</sup>, die gelegentlich der Oxydation halogenhaltiger organischer Substanzen mittels Persulfat in saurer Lösung den Uebergang von Halogensilber in halogensaures Silber beobachteten, sobald überschüssiges Silbersalz zugegen war.

### 689. R. Kempf: Oxydationen mit Silberperoxyd.

#### II. Die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat.

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Setzt man zu einer Lösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure Silbersulfat hinzu, so verschwindet die zuerst auftretende schwarzbraune Färbung des Silberperoxyds stets nach einigen

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> vgl. die folgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Chem. News 90, 237. Vergl. Chem. Centralblatt 1905 I, 119.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 747 [1905].