

neben tritt eine die Augen ausserordentlich angreifende Substanz, wahrscheinlich ein gebromter Aldehyd auf.

Das Bromproduct hat die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_3Br_2$ , die Säure hat also 2 Atome Brom addirt.

Ber. Br 55.2. Gef. Br 55.6.

Darstellung der Säure  $C_6H_{10}O_3$  aus  $\beta$ -Brommethacrylsäure.

Die  $\beta$ -Brommethacrylsäure wurde nach den Angaben Kekulé's aus Citraconsäure gewonnen. Die zunächst entstehende Dibrombrenzweinsäure haben wir nicht erst isolirt, sondern nach der Neutralisation mit Soda erwärmt, wobei Kohlensäure und Bromwasserstoff abgespalten werden. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Propionaldehyd auf. Nach dem Abkühlen wurde durch Schwefelsäure die Brommethacrylsäure gefällt (Schmp.  $65^\circ$ ). Diese wurde in das Kaliumsalz übergeführt und letzteres mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumalkoholat und etwas absolutem Alkohol im Rohr auf  $130-140^\circ$  mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde verdampft, in Wasser gelöst und in der Kälte mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Säure  $C_6H_{10}O_3$  aus Propionsäureester.

$C_6H_{10}O_3$ . Ber. C 55.40, H 7.70.  
Gef. » 55.46, » 7.85.

Die erforderlichen bedeutenden Quantitäten Propionsäureester hat uns die Firma H. Blank freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank sagen.

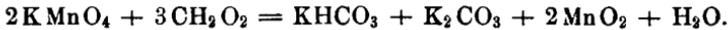
**389. Hermann Grossmann und Arthur Aufrecht: Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.**

(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

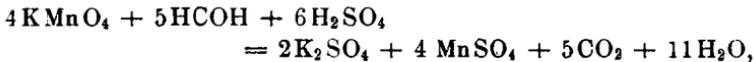
Die im 5. Heft der Wiener Monatshefte vom 24. Juni 1906 angekündigte Arbeit von Skrabal und Preiss über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreaction und die Kinetik der Permanganat-Ameisensäure-Reaction veranlasst uns, unsere bereits vor längerer Zeit vorläufig abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, deren Ziel vor allem die Bestimmung der Ameisensäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung war.

Für die Bestimmung der freien Säure, die sich ja bequem mit starken Basen unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator

titriren lässt, bedarf es eigentlich keiner neuen Methode, wohl aber für die Bestimmung der Salze dieser Säure. Die einzige, zwar brauchbare, aber nicht sehr bequeme Methode ist die von Lieben<sup>1)</sup>, welcher die Oxydation in alkalischer Permanganatlösung ausführt:



Die Lieben'sche Titrationsmethode giebt, wie auch wir fanden, zwar bei einiger Uebung befriedigende Resultate; doch ist der Endpunkt in Folge des ausfallenden Mangansuperoxyds nicht sehr leicht zu erkennen. Wir hofften deshalb die Oxydation in saurer Lösung, trotz der früheren unbefriedigenden Ergebnisse von Lieben, durchführen zu können und wurden in dieser Hoffnung durch die Bemerkung in Tradwell's Handbuch der analytischen Chemie, II. Aufl. 1903, Bd. II, S. 434, bestärkt, der eine Titration der Ameisensäure in stark saurer Lösung analog der Bestimmung des Formaldehyds nach Vanino und Seitter<sup>2)</sup> für möglich hielt. Nach diesen Autoren verläuft die Oxydation des Formaldehyds zu Kohlensäure ganz glatt in der Kälte; als Zwischenproduct entsteht die Ameisensäure, die aber weiter zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Verfahren von Vanino und Seitter gab uns thatsächlich ziemlich befriedigende Werthe; doch erscheint es unbedingt nothwendig, das Kaliumpermanganat nicht nur 10 Minuten, sondern mindestens eine Stunde lang wirken zu lassen, weil zwar die Hauptreaction:



ziemlich schnell fortschreitet, nach 10 Minuten und auch noch nach einer halben Stunde aber stets zu niedrige Werthe erhalten wurden.

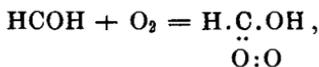
An Stelle von 0.0423 g HCOH, welcher Werth als Mittel nach der Bestimmung des Formaldehyds mit Jod in alkalischer Lösung [Methode von Romijn<sup>3)</sup>] angenommen wurde, fanden wir nach 10 Minuten bei genauer Einhaltung der von Vanino und Seitter vorgeschriebenen Bedingung 0.0405 g, nach einer Stunde 0.0428 g HCOH. Bei einer zweiten Bestimmung wurde nach einer halben Stunde 0.0404 g, nach einem Tag 0.0416 g HCOH erhalten. Jedenfalls scheint die Methode von Vanino und Seitter praktisch brauchbar zu sein. Wir glauben jedoch nicht, dass die ziemlich schnell und glatt verlaufende Reaction über die Ameisensäure geht, denn dann müsste eigentlich die Oxydation dieser Säure, die ja nur die Hälfte Sauerstoff gegenüber dem Formaldehyd verbraucht, noch schneller verlaufen; wir sind

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 14, 746 [1893].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 587 [1901].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 36, 19 [1897].

vielmehr eher geneigt, die Existenz eines zwar intermediären vorläufig hypothetischen, sehr labilen Superoxyds anzunehmen, welches durch Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff an 1 Mol. Formaldehyd entsteht:



und welches sehr leicht unter Bildung von Wasser und Kohlensäure zerfällt.

Die Oxydation der Ameisensäure selbst verläuft in der Kälte sehr langsam, sogar in stark schwefelsaurer Lösung scheidet sich stets braunes Mangansuperoxyd ab. Wir arbeiteten zuerst in der Kälte derart, dass wir eine Lösung von 25 ccm Ameisensäure, entsprechend 0.0445 g Ameisensäure, in einer verschlossenen Flasche mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat (3.175 g im Liter) und 50 ccm Schwefelsäure stehen liessen, welche aus 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser bereitet war. Wir liessen das Gemisch stets im Dunkeln und verschlossen stehen, spülten nach einer bestimmten Zeit die Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben, erhitzen auf etwa 40°, titrirten mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung und des ausgeschiedenen Superoxyds und hierauf mit  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung. Die Resultate ergeben sich aus folgender Tabelle.

Zeit- dauer	ver- brauchte KMnO <sub>4</sub>	HCOOH	HCOOH	Zeit- dauer	ver- brauchte KMnO <sub>4</sub>	HCOOH	HCOOH
Stdn.	ccm	g	pCt.	Stdn.	ccm	g	pCt.
$\frac{1}{2}$	1.85	0.00425	9.55	6	19.2	0.04437	99.71
1	3.05	0.00721	16.20	8	19.1	0.04414	99.17
2	4.95	0.01144	25.7	15	19.35	0.04472	100.49
3	9.75	0.02253	50.63	15	19.45	0.04495	101.01
$3\frac{1}{4}$	9.50	0.02196	49.35	24	20.25	0.04678	105.12
4	9.45	0.02184	48.38	24	20.10	0.04645	104.38
$4\frac{1}{2}$	12.1	0.02797	62.85	40	20.3	0.04697	105.55
$5\frac{1}{2}$	17.5	0.04044	90.88	120	22.7	0.05245	117.50
$5\frac{1}{2}$	18.5	0.04345	97.64				

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die Reaction bis zum vollständigen Verlauf etwa sechs Stunden braucht. Die Abweichungen innerhalb der Tabelle (vergl. Versuche 4, 5, 6 und 8, 9) erklären sich dadurch, dass bei dem folgenden, ja nicht durchaus gleichmässigen Erhitzen noch eine weitere Oxydation der Ameisensäure in dem offenen Kolben eintreten konnte, und dass ein Theil der nicht oxydirten flüchtigen Säure beim Erhitzen entwich. Die letzten vier herausfallenden Versuche liessen vermuthen, dass eine Selbstzersetzung des

Permanganats in der stark schwefelsauren Lösung eintrete. Dass dies thatsächlich der Fall war, ergab sich aus folgenden Versuchen.

25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat und 50 ccm Schwefelsäure der obigen Mischung ergaben nach sechsstündigem Stehen in der Kälte bei der Rücktitration einen Verlust von 0.9 ccm Permanganat. Setzte man der Mischung noch 100 ccm Wasser zu, so betrug der Verlust in Folge der Selbstzersetzung nur 0.4 ccm.

Für die Bestimmung der Ameisensäure empfiehlt es sich jedenfalls eine Schwefelsäure zu nehmen, die auf ein Theil Schwefelsäure mindestens 5 Theile Wasser enthält. Dies geht auch aus den beiden folgenden Versuchen, welche mit der doppelten Menge Ameisensäure (0.0890 g in 50 ccm) ausgeführt wurden, hervor.

Nach 6-stündigem Stehen mit 50 ccm Kaliumpermanganat und 100 ccm der concentrirten Schwefelsäure wurden gefunden 0.09244 g Ameisensäure = 103.8 pCt. Wurden der Mischung noch 100 ccm Wasser zugesetzt, so ergab sich 0.09059 g = 101.75 pCt. und mit Berücksichtigung der aus dem zweiten blinden Versuch mit reinem Kaliumpermanganat abgeleiteten Correctur von 0.4 ccm Kaliumpermanganat 0.08966 g Ameisensäure = 100.52 pCt.

Erwärmt man die Lösungen in Druckflaschen im siedenden Wasserbad, so tritt die vollständige Oxydation der Ameisensäure bereits nach etwa 4 Stunden ein; doch auch hier waren die gefundenen Werthe meist um 1 pCt. zu hoch, was ja auch erklärlich ist, da die Zersetzung des Permanganats durch die Schwefelsäure bei höherer Temperatur schon nach kurzer Zeit etwas stärker sein muss. Auf die Wiedergabe der Resultate sei jedoch an dieser Stelle verzichtet.

Salze der Ameisensäure lassen sich ebenso wie die freie Säure selbst titiren. Zum Beweis sei die Bestimmung des Natriumformiats,  $\text{HCOONa}$  a) in der Wärme, nach  $4\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen im Wasserbade, b) in der Kälte, nach  $6\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung, angeführt. Zur Anwendung gelangte reines, aus der Säure und Natronlauge dargestelltes und aus Wasser umkrystallisirtes Formiat mit theoretisch 67.65 pCt. Ameisensäure.

Es wurden gefunden bei a) 67.26 pCt., bei b) 67.41 pCt. im Mittel.

Es scheint demnach die Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze bei genauer Einhaltung der oben angegebenen Versuchsbedingungen auch in saurer Lösung genügend scharf, um bei der Analyse der Ammoniakadditionsproducte der Formiate, mit deren Studium der Eine von uns beschäftigt ist, Verwendung zu finden.

Ausführliche Studien über die Kinetik der Reaction anzustellen, beabsichtigen wir nicht.

Berlin, Chemisches Institut von Dr. Lebbin.