

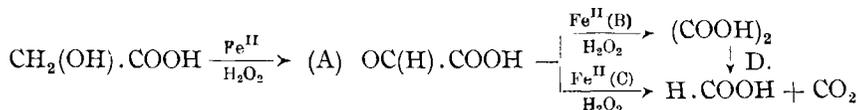
sichtigen Prismen vom Schmp. 166<sup>o</sup>, enthielt 40.82% C, 4.60% H (ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> C 40.91, H 4.54%), zeigte die charakteristische, wenn auch nur geringe Löslichkeit in Äther (etwa 1%), und lieferte das in kaltem Wasser lösliche, in heißem Wasser so gut wie unlösliche Calciumsalz (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>, das wasserfrei 25.66% Ca enthielt (ber. 25.75%). Bei der Verarbeitung der fraglichen Rüben machte sich eine ganz außergewöhnlich starke Entwicklung von Ammoniak bemerkbar, was die Vermutung bestätigt, daß ursprünglich ein Amid oder Imid der Tricarbaldehydsäure vorhanden sei<sup>3)</sup>; daß diese auch im Saft des Zucker-Ahorns gegenwärtig ist, zeigte ich 1914<sup>4)</sup>, während mein erster Nachweis ihres Vorkommens im Rübensaft, und damit in der Natur überhaupt, jetzt gerade 50 Jahre zurückliegt<sup>5)</sup>.

### 34. Stefan Goldschmidt, Paul Askenasy und Spiros Pierros: Über den Mechanismus der Oxydationsreaktionen des Wasserstoff- superoxyds bei Gegenwart von Ferro-Eisen: Die Oxydation der Glykolsäure.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

Es ist lange bekannt, daß Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen charakteristische Oxydationsreaktionen auszulösen vermag. So hat Fenton<sup>1)</sup> gezeigt, daß Oxy-säuren bei Anwendung dieser Reaktion in die zugehörigen Aldehyd- bzw. Keton-säuren übergehen. Trotz der mannigfachen Bearbeitung, welche diese Reaktionen — auch mit Rücksicht auf ihre biologische Bedeutung<sup>2)</sup> — erfahren haben, kann die Theorie ihres Verlaufs noch nicht als geklärt gelten. Von besonderer Wichtigkeit ist eine sorgfältige, umfassende Studie von H. Wieland und W. Franke<sup>3)</sup>, auf die noch zurückzukommen sein wird.

Wir haben uns mit der Durcharbeitung der Reaktion, besonders auch hinsichtlich Menge und Art der Reaktionsprodukte, am Beispiel der Glykolsäure beschäftigt; aus Gründen, die hier bedeutungslos sind, hatten wir Interesse dafür, ob es möglich ist, Glykolsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Fe(II) ausschließlich zu Glyoxylsäure zu oxydieren. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial erscheint es nämlich unzweifelhaft, daß die erste Stufe der Reaktion in der Überführung der Glykolsäure in Glyoxylsäure (A) besteht. Dagegen kann die Glyoxylsäure durch weitere Oxydation Oxalsäure (B) wie Ameisensäure und Kohlendioxyd (C) liefern.



<sup>3)</sup> B. 57, 258 [1924].

<sup>4)</sup> B. 47, 3094 [1149].

<sup>5)</sup> B. 11, 707 [1878], 12, 1649 [1879].

<sup>1)</sup> Chem. News 23, 190 [1876], 43, 110 [1881]; Journ. chem. Soc. London 65, 899 [1894], 77, 20 [1900].

<sup>2)</sup> In der Reaktion liegt möglicherweise ein Modellschema der natürlichen Peroxydase-Wirkung vor.

<sup>3)</sup> A. 457, 1 [1927]. — Die vorliegenden Untersuchungen waren beim Erscheinen der Arbeit bereits abgeschlossen (Diplomarbeit Spiros Pierros, Karlsruhe, März 1927).

Es ist unwahrscheinlich, daß unter den milden Bedingungen der Oxydation Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlendioxyd (D)<sup>4)</sup> zerfällt. Die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte muß sich also auf un-abhängigen Wegen (B und C) vollziehen. Auch Hatscher und Holden<sup>5)</sup> haben bereits gezeigt, daß Glyoxylsäure mit und ohne Ferrisalz in Kohlendioxyd und Ameisensäure, nicht aber in Oxalsäure, übergeführt wird.

Das summarische Ergebnis unserer Versuche kann dahin zusammengefaßt werden, daß Wasserstoffsuperoxyd in einer Mischung von Ferrosulfat mit Glykol- oder Glyoxylsäure eine innerhalb weniger Sekunden verlaufende Oxydationsreaktion<sup>5a)</sup> auszulösen vermag; der Umfang dieser Reaktion ist bestimmt durch Konzentration (Molekularverhältnis) von Fe(II) und Substrat; sie kann nur durch Ferrosalze bewirkt werden und findet offenbar ihr Ende, wenn sich der Übergang von Fe(II) in Fe(III) völlig vollzogen hat. Dies folgt daraus, daß weder Fe(III) noch eine vorher aus Fe(II) und Wasserstoffsuperoxyd bereitete Mischung die gleiche Wirkung auszuüben vermag. Der Gegenwart von Fe(III) entspricht vielmehr nur ein sehr langsamer Verbrauch von Wasserstoffsuperoxyd; dieser findet stets statt, wenn die Menge Wasserstoffsuperoxyd, die bei Gegenwart von Fe(II) mit dem Substrat zur Reaktion gebracht worden ist, größer war, als in der Primärreaktion verbraucht wird. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchungen von Wieland und Franke.

Nur die schnelle Primärreaktion ist für die Erklärung der spezifischen Wirkung von Fe(II) und Hydroperoxyd von Bedeutung; wir haben daher die meisten unserer Versuche so angelegt, daß wir durch einmalige Zugabe oder langsames Zutropfen des Oxydationsmittels in die Mischung von Substrat und Fe(II) eben den Umfang dieser Reaktion bestimmten; ihr Ende war zu erkennen, wenn ein kleiner Zusatz neuen Hydroperoxyds längere Zeit bestehen blieb. Setzt man einem Reaktionsgemisch allmählich steigende Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu, so stehen zunächst die Mengen des zugefügten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und der gebildeten Glyoxylsäure in äquivalentem Verhältnis. Die Höchstmenge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, die pro Mol angewandter Glykolsäure zur ausschließlichen Bildung von Glyoxylsäure verwendet werden kann, ist von der Konzentration von Substrat und Fe<sup>++</sup> abhängig; diese Menge (Spalte 2) nähert sich um so mehr der gesamten, in der Primärreaktion (Spalte 3) verbrauchbaren, je geringer die Konzentration an Fe<sup>++</sup> ist.

Konz. Glykolsäure (0.652-m.)

1. Mol.-Verh. Fe <sup>++</sup> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2. Mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zugefügt je Mol. Glykolsäure	3. Mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> maximal. aktivierbar je Mol. Glykolsäure <sup>6)</sup>	4. Ausnutzung d. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zur Bild. d. Glyoxyl- säure in %
1 : 10	0.250	0.94	104
1 : 20	0.348	0.475	97.5
1 : 40	0.315	0.375	94
1 : 60	0.280	0.280	94

<sup>4)</sup> Dakin, C. 1906, I 822, 1779.

<sup>5)</sup> Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada 18, 231, 19, 11 [1925].

<sup>5a)</sup> „Oxydationsstoß“ nach Wieland, l. c.

<sup>6)</sup> Diese Zahlen sind der Tabelle S. 230 entnommen; durch \* gekennzeichnet.

Erst, wenn die Konzentration an gebildeter Glyoxylsäure erheblicher geworden ist, wird auch diese vom Oxydationsmittel angegriffen; wie durch Sonderversuche festgestellt wurde, geht dabei die Glyoxylsäure fast ausschließlich in Oxalsäure (Tabelle S. 231) über. Glyoxylsäure und Oxalsäure sind also die einzigen Reaktionsprodukte der Einwirkung von Fe(II) und Wasserstoffsuperoxyd auf Glykolsäure.

Anders verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Fe(III): Glyoxylsäure wird, wie Hatcher und Holden (l. c.) bereits festgestellt haben, mit und ohne Gegenwart von Fe(III) fast ausschließlich in Kohlendioxyd und Ameisensäure übergeführt<sup>7)</sup>. Wir haben dieses Ergebnis durch Messung der jeweils entwickelten Kohlensäure bestätigt. Glykolsäure wird durch Wasserstoffperoxyd allein nicht merklich angegriffen, bei gleichzeitiger Gegenwart von Fe(III) sind in sehr langsamer Reaktion nur Ameisensäure und Kohlendioxyd Reaktionsprodukte, da die stets nur in geringen Mengen gebildete Glyoxylsäure sich sofort weiter oxydiert.

Dieser völlig verschiedene Reaktionsverlauf, den Fe(II) und Wasserstoffperoxyd einerseits, Fe(III) und das gleiche Oxydationsmittel andererseits auszulösen vermag, ist wohl nur durch eine Verschiedenartigkeit des primären Eingriffs denkbar.

#### Theoretische Folgerungen.

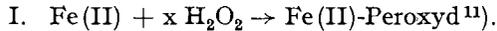
Aus unseren Versuchen, wie auch aus dem viel breiter angelegten Material von Wieland und Franke geht hervor, daß die Menge Wasserstoffsuperoxyd, die bei gegebener Substrat-Konzentration in der Primärreaktion verbraucht wird, mit steigendem Ferro-Gehalt der Lösung zunimmt. Diese Abhängigkeit der katalytischen Wirkung (Peroxyd-Verbrauch) von der Menge des Katalysators (Fe(II)) macht außerordentlich unwahrscheinlich, daß hier eine wirklich katalytische Reaktion vorliegt. Sie verweist vielmehr die Oxydations-Beschleunigung des Wasserstoffperoxyds durch Fe(II) zu den induzierten Reaktionen.

Der induzierende Faktor könnte auf einer Zwischenbildung von schwer oxydablem, komplexem Ferro-glykolat beruhen, wie Wieland und Franke dies zu begründen suchen. Wir vermögen uns dieser Ansicht nicht anzuschließen; eine Reihe von Gründen scheint gegen sie zu sprechen. Wir haben ein nur in neutraler Lösung entstehendes Fe(II)-Glykolat von der Zusammensetzung  $\text{Fe}[\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_2(\text{OH})]_2$  isoliert, das sich durch große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff auszeichnet. Seine Darstellung gelingt nur bei Ausschluß von Luft. Anzeichen, daß die Verbindung komplex ist, liegen der Formel nach nicht vor. Man sollte erwarten, daß der größte Peroxyd-Verbrauch bei gleicher Eisen-Konzentration sich dann ergibt, wenn dieses Glykolat sich bilden kann. Aber Wieland und Franke haben festgestellt, daß die größte Menge Wasserstoffperoxyd bei  $\text{pH}$  3,6 aktiviert wird, bei dem bereits fast alle in der Lösung befindliche Glykolsäure in freier Form vorliegt.

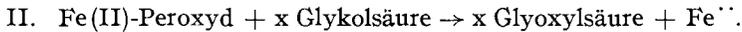
<sup>7)</sup> Die geringe Menge Oxalsäure, die wir gefunden haben (S. 231) verdankt ihre Entstehung einer spurenweisen Bildung von Fe<sup>++</sup>; dieses kann entstehen durch Nebenreaktion, wenn Fe(III) und Wasserstoffperoxyd zusammentreffen. Siehe hierzu L. Bohson und A. C. Robertson, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2495 (Gleichung 5) [1923]. Wir haben die Bildung von Fe<sup>++</sup> durch Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen.

Da ferner Glyoxylsäure durch Fe(III), wie wir festgestellt haben, nicht verändert wird, also sich kein Fe(II) zurückbilden kann, so wäre die große Aktivierungsleistung eines Moleküls Fe(II) (bis gegen 50 Mol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>8)</sup>) schwer verständlich.

Wahrscheinlicher als ein komplexes Ferro-glykolat ist als Zwischenstufe ein Primäroxid, wie es z. B. Bredig und von Antropoff im HgO<sub>2</sub> isoliert haben<sup>9)</sup>. Für die Bildung eines aus Hydroperoxyd und Fe(II) zunächst entstehenden Superoxyds liegen in den grundlegenden Arbeiten von Manchot<sup>10)</sup> sichere experimentelle Stützen vor:



Dieses Superoxyd, das sich ohne Wertigkeitswechsel des Eisens bildet, wird zu einem sehr beträchtlichen Teil mit dem Substrat (Glykolsäure oder Glyoxylsäure) unter Oxydation und Rückbildung von Fe<sup>··</sup>-Ionen sich umsetzen:



Ein anderer Teil des Superoxyds wird noch nicht verbrauchte oder sich zurückbildende Fe<sup>··</sup>-Ionen in Fe<sup>···</sup>-Ionen überführen:



In diesem Wechselspiel von Reaktionen (I—III) werden Fe(II), Substrat und Wasserstoffperoxyd von neuem zum Umsatz kommen; ein Ende desselben wird eintreten, wenn die sich ständig verringernde Fe(II)-Menge unendlich klein geworden ist. Die insgesamt verbrauchte Menge Wasserstoffsperoxyd wird bei vielfacher Wiederkehr der Vorgänge I—III im allgemeinen viel größer sein, als der Peroxyd-Bildung aus einem Molekül Fe(II) und x Molekülen Hydroperoxyd entspricht.

Die Folgerungen aus den entwickelten Anschauungen werden durch das vorliegende Versuchsmaterial bestätigt: Mit steigender Konzentration von Ferro-Ionen wird die nach I gebildete Menge Ferroperoxyd zunehmen; diese wird dann nach II und III verbraucht. In Lösungen gleicher Substrat-Konzentration wird also mit steigendem Gehalt an Fe(II) der Gesamtumsatz an Wasserstoffperoxyd steigen (Kurven I).

Ganz anders gestaltet sich das Bild, wenn wir unter gleichen Bedingungen die Zahl der durch ein Molekül Fe(II) aktivierten Moleküle Wasserstoffperoxyd betrachten: In Lösungen gleicher Glykolsäure-Konzentration wird die Geschwindigkeit der Reaktion III einmal abhängen von der Konzentration des zuerst gebildeten Peroxyds, die sich wie oben verändert, dann von der 2x-ten Potenz der Fe<sup>··</sup>-Ionen; denn jedes Ferroperoxyd kann 2x Moleküle Fe<sup>··</sup>-Ionen in Fe<sup>···</sup>-Ionen überführen.

<sup>8)</sup> siehe Wieland, l. c., S. 19.

<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. **12**, 585 [1906].

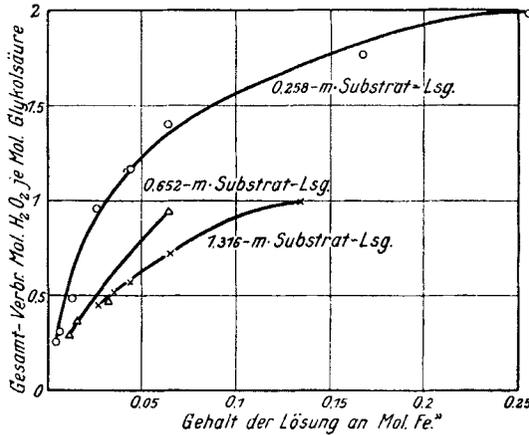
<sup>10)</sup> A. **325**, 105 [1903]; auch bei Cerosalzen erscheint die Bildung von Peroxyden begründet, z. B.: A. R. Goard und E. K. Riedel, Proc. Roy. Soc. London A. **105**, 135.

<sup>11)</sup> Manchot (l. c.) hat für das Superoxyd die Formel Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wahrscheinlich gemacht; sie wird durch potentiometrische Messungen bestätigt (Goard und Riedel, Proc. Roy. Soc. London A. **105**, 135); für das Prinzip unserer Überlegungen spielt die Formel keine Rolle; wir haben deshalb von einer Formulierung abgesehen.

<sup>12)</sup> Diese Vermehrung der H<sup>·</sup>-Ionen fällt bei der großen Konzentration der Glykolsäure nicht ins Gewicht.

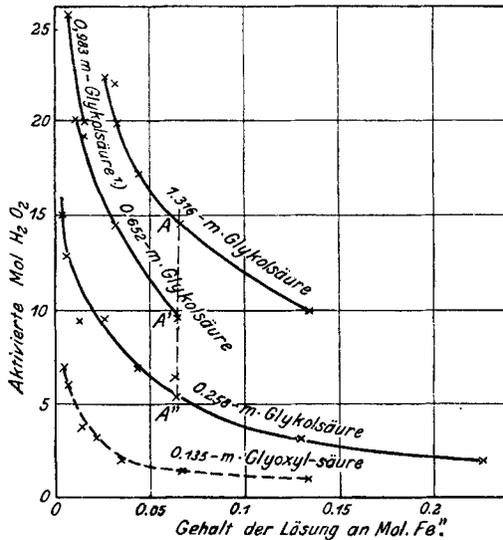
Die Geschwindigkeit der Reaktion II wird nur von der Konzentration des gebildeten Peroxyds beeinflusst. Mit steigendem Gehalt der Substrat-Lösung an Fe(II) wird daher die Geschwindigkeit des Übergangs  $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$  (III) stärker zunehmen als die der Glykolsäure-Oxydation (II). Es wird sich

Fig. 1.



also das Verhältnis der durch die Reaktionen II und III verbrauchten Wasserstoffsperoxyd-Mengen zugunsten von III verschieben. Da der Übergang  $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$  aber einseitig verläuft, müssen

Fig. 2.



mit fallender Konzentration des Katalysators (Fe(II)) die durch ein Molekül Fe(II) aktivierten Moleküle Wasserstoffperoxyd zunehmen (Kurven II).

Auch die Einwirkung wechselnder Glykolsäure-Konzentration bei gleichem Fe(II)-Gehalt fügt sich in die Vorstellungen. Lassen wir den Gehalt einer Lösung nur an Substrat steigen, so erhöht sich lediglich die Geschwindigkeit der Substrat-Oxydation; dadurch muß die gleiche Menge Fe(II) steigende Mengen Wasserstoffsuperoxyd aktivieren (Kurven II, Punkte A, A', A'').

Wir glauben, daß die am Beispiel der Glykolsäure gewonnenen Anschauungen sich für alle Oxydationsreaktionen mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Fe(II) verallgemeinern lassen. Das gewählte Beispiel war für die Erkenntnis der Zusammenhänge besonders günstig, weil sowohl Glykolsäure wie Glyoxylsäure und Fe(III) nicht miteinander reagieren, und weil bei der Oxydation der zuerst gebildeten Glyoxylsäure der Reaktionsverlauf und die Reaktionsprodukte durch die Anwesenheit von Fe(II) bestimmt werden. Die Übersichtlichkeit der Reaktion wird insbesondere dann erschwert, wenn Ausgangsprodukt oder primäres Reaktionsprodukt durch Fe<sup>+++</sup>-Ionen oder durch Wasserstoffsuperoxyd mit erheblicher Geschwindigkeit angegriffen werden; im ersten Fall kann aus der induzierten Reaktion eine scheinbar katalytische werden, in der Fe(II) und Fe(III) gleichartig wirken können. Wir hoffen, die Richtigkeit der entwickelten Anschauungen noch an anderen Beispielen zu erweisen.

### Beschreibung der Versuche.

Analytisches: a) Glyoxylsäure: Die von Hatcher und Holden (l. c.) angegebene Titration mit Kaliumpermanganat lieferte keine zuverlässigen Werte; der Endpunkt der Titration war schwer zu erkennen. Wir bestimmten die Glyoxylsäure wie Mohrschulz<sup>13)</sup> als Semicarbazon<sup>14)</sup>, das übrigens bei den meisten Versuchen noch durch Misch-Schmp. identifiziert wurde. Schmp. 218° unt. Zers.

b) Oxalsäure: Das Filtrat der Semicarbazon-Fällung wurde mit der 5-fachen Menge Wasser verdünnt und Calciumacetat zugegeben. Nach 6—8 Stdn. wurde abfiltriert und die Mischung von Oxalat und etwas beigemengtem Sulfat in heißer, verd. Schwefelsäure gelöst; in dieser Lösung wurde dann die Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Bei Gegenwart größerer Mengen Eisen erwies es sich als notwendig, das Eisen zunächst in neutraler Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen und dann erst die Oxalat-Bestimmung auszuführen.

c) Wasserstoffsuperoxyd: Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde stets durch Permanganat-Titration kontrolliert.

d) Ausbeuten: Für die Oxydationsreaktionen Glykolsäure → Glyoxylsäure, Glyoxylsäure → Oxalsäure (bzw. Ameisensäure + Kohlensäure) wird je 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd verbraucht; die für die Oxydation Fe(II) → Fe(III) verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd ist jeweils bei Angabe des zugefügten Wasserstoffsuperoxyds schon berücksichtigt.

### Ausführung der Umsatzreaktionen.

Eine gewogene Menge Glykolsäure wurde in wenig Wasser gelöst, eine gemessene Menge Ferrosulfat-Lösung ( $\frac{1}{50}$ —1 Mol. Ferro-Eisen pro Mol. angewandter Glykolsäure) zugesetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Dann wurde auf die gewünschte Temperatur gebracht und eine gemessene Menge Wasserstoffsuperoxyd entweder unter Rühren langsam zugetropft oder auf einmal

<sup>13)</sup> Ztschr. Elektrochem. **32**, 434 [1926].

<sup>14)</sup> Nach Zugabe von Natriumacetat zur Reaktionslösung durch Versetzen mit konz. Semicarbazid-Chlorhydrat-Lösung. Das Semicarbazon wurde bei 95° getrocknet.

zugesetzt. Hierbei wurde die Temperatur möglichst konstant gehalten. Dann wurde meist sofort, bei einzelnen Versuchen auch nach gemessenen Zeiten, die Glyoxylsäure als Semicarbazon bestimmt.

Bei einzelnen Versuchen verfuhr man zur Ermittlung der entbundenen Kohlendioxyd-Menge wie folgt: Ein Fraktionierkolben war mit Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen; der Kolben enthielt die Mischung von Ferrosulfat und Glykolsäure oder Glyoxylsäure, das Wasserstoffsperoxyd wurde durch den Tropftrichter zugesetzt. Das entbundene Kohlendioxyd wurde durch einen Stickstoff-Strom fortgeführt und nach dem Trocknen in 50-proz. Kalilauge aufgefangen.

### Einfluß wechselnder Mengen Ferrosulfat auf die Bildung von Glyoxylsäure (bei rascher $H_2O_2$ -Zugabe).

Konzentrationen: 0.1316-m. Glykolsäure-Lösung; hiervon 100 ccm für den Versuch. — Ferrosulfat-Gehalt wechselnd, ca. 30-proz. Wasserstoffsperoxyd (auf einmal zugesetzt); 13.7 ccm hiervon entsprechen dem Molekularverhältnis Glykolsäure:  $H_2O_2$  = 1:1 für 100 ccm Versuchslösung. Temp. ca. 0°.

Mol.-Gehalt der Lsg. an $FeSO_4$	Mol.-Verhältn. Eisen: Glykolsäure	Semicarbazon Ausbeute in g	Glyoxylsäure in % d. Th., bezog. auf		$H_2O_2$ in ccm	Zugabe in Mol. pro Mol. Glykolsäure	Von Mol. $Fe^{++}$ aktiviert. Mol. $H_2O_2$
			Glykolsäure	$H_2O_2$			
0.135	1:10	0.135	7.7	7.7	<b>*13.7<sup>15)</sup></b>	1.0	10
		0.107	6.1	5.5	15.0	1.1	
		0.0536	3.0	2.5	16.5	1.2 <sup>16)</sup>	
		—	—	—	25.9	2.0 <sup>16)</sup>	
0.0657	1:20	0.358	20.4	28.0	<b>*10.0<sup>16)</sup></b>	0.73	14.5
		0.290	16.5	18.7	12.0	0.88 <sup>16)</sup>	
		0.2325	13.3	13.3	13.7	1.0 <sup>16)</sup>	
		0.1290	7.3	6.0	16.5	1.2 <sup>16)</sup>	
0.0438	1:30	0.322	18.3	32.1	<b>*7.8<sup>15)</sup></b>	0.57	17.2
		0.2325	13.2	15.3	11.0	0.86 <sup>16)</sup>	
		0.104	5.8	5.80	14.0	1.01 <sup>16)</sup>	
		—	—	—	30.2	2.2 <sup>16)</sup>	
0.0328	1:40	0.3042	17.6	32.0	<b>*7.3<sup>15)</sup></b>	0.55	22.0
		0.2200	12.5	16.3	11.5	0.77 <sup>16)</sup>	
		0.0895	5.1	4.60	14.0	1.11 <sup>16)</sup>	
		—	—	—	37.9	2.8 <sup>16)</sup>	
0.0263	1:50	0.1933	11.0	24.4	<b>*6.3<sup>15)</sup></b>	0.45	22.5
		0.1550	8.8	13.3	9.0	0.66 <sup>16)</sup>	
		0.0895	5.1	5.1	14.0	1.01 <sup>16)</sup>	
		—	—	—	37.9	2.8 <sup>16)</sup>	

<sup>15)</sup> Erster Nachweis von überschüssigem  $H_2O_2$ ; der Punkt war durch Vorversuche ermittelt; er war dann erreicht, wenn 1—2 Min. nach Zugabe des Peroxyds der Nachweis durch Überchromsäure-Reaktion positiv blieb.

<sup>16)</sup> Vor der Bestimmung der gebildeten Glyoxylsäure blieb die Reaktionsflüssigkeit längere Zeit stehen. Kontrolle über Zerstörung der Glyoxylsäure durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd.

Einfluß wechselnder Mengen von Wasserstoffsperoxyd und Ferro-Eisen auf die Bildung von Glyoxylsäure  
(bei allmählicher  $H_2O_2$ -Zugabe).

Versuchsbedingungen: Je 100 ccm 0.652-m. Glykolsäure-Lösung; Wasserstoffsperoxyd auf einmal in angegebenen Mengen zugefügt (ca. 30-proz.); 8 ccm davon entsprechen dem Molekularverhältnis Glykolsäure:  $H_2O_2 = 1 : 1$  für 100 ccm Lösung. Temp. ca. 0°.

Mol.-Gehalt d. Lsg. an $FeSO_4$	Mol.-Verhältn. $FeSO_4$ : Glykolsäure	$H_2O_2$ -Zugabe		g Semi-carbazon pro 1 g Glykolsäure	Ausbeute in % d. Th. Glykolsäure	Glyoxylsäure, bezog. auf Wasserstoffsperoxyd	Von 1 Mol. aktiviert. Mol. $H_2O_2$
		ccm	Mol. pro Mol. Glykolsäure				
0.0652	1 : 10	0.50	0.0625	—	—	—	
		1.0	0.125	0.1780	10.1	80.5	
		1.50	0.187	0.3305	18.8	100.0	
		2.0	0.250	0.4520	25.8	104.0	
		3.0	0.375	0.5030	28.7	76.5	
		4.0	0.5	0.5850	33.4	67.0	
		5.0	0.625	0.4950	28.2	45.0	
		5.5	0.69	0.3540	20.2	29.2	
		*7.5 <sup>17)</sup>	0.94	0.1590	9.0	9.6	
0.0326	1 : 20	0.50 <sup>18)</sup>	0.0316	—	—	—	
		1.5	0.095	0.130	7.5	79.0	
		2.5	0.158	0.2660	15.4	97.5	
		4.5	0.285	0.5150	29.4	104.0	
		5.5	0.348	0.5940	33.9	97.5	
		6.5	0.410	0.6180	35.3	82.6	
		*7.5 <sup>17)</sup>	0.475	0.5800	33.1	69.6	
0.0163	1 : 40	1.0	0.125	0.160	9.15	78.2	
		2.0	0.250	0.3290	18.7	75.0	
		2.5	0.315	0.526	29.7	94.0	
		*3.0 <sup>17)</sup>	0.375	0.480	27.4	73.0	
0.0109	1 : 60	1.0	0.125	0.210	12.0	96.5	
		1.5	0.187	0.300	17.1	91.5	
		*2.3 <sup>17)</sup>	0.280	0.460	26.3	94.0	

Einfluß des Molekular-Verhältnisses Ferrosulfat: Glykolsäure auf den schnellen Verbrauch von Wasserstoffsperoxyd und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte.

0.258-molare Lösung von Glykolsäure, je 100 ccm;  $Fe(II)$ -Gehalt wechselnd. — 5-proz. Wasserstoffsperoxyd (12.5 ccm entsprechen dem Molekularverhältn. Glykolsäure:  $H_2O_2 = 1 : 1$  für 100 ccm Lsg.) wurde langsam zugetropft, bis der letzte Tropfen noch nach 15—20 Sek. durch Überchromsäure-Reaktion nachzuweisen war; Temp. —3° bis 0°.

<sup>17)</sup> siehe Fußnote 15.

<sup>18)</sup> Das für diese Versuchsreihe verwendete  $H_2O_2$  hatte nur etwa die halbe Konzentration wie bei den übrigen.

Konz. d. Versuchs- lsg. an FeSO <sub>4</sub>	Mol.-Verhältn. FeSO <sub>4</sub> : Glykolsäure	Verbrauch H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bis zum ersten Überschuß- Nachweis		g Semicarbazon auf je g Glykolsäure	Glyoxylsäure- Ausbeute, bezog. auf		Oxalsäure- Ausbeute in % d. Th., bezog. auf		Gesamtausbeute Glyoxyl- + Oxalsäure in % d. Th., bezog. auf H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Von 1 Mol. Fe <sup>++</sup> aktivierte Mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		ccm	Mol.		Glykol- säure	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Glykol- säure	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
0.258	1 : 1	26.5	2.12	—	—	—	87.9	83.0	83.0	2
0.129	1 : 2	22.0	1.76	—	—	—	75.5	85.5	85.5	3.5
0.0645	1 : 4	17.5	1.40	—	—	—	63.6	90.0	90.6	5.6
0.043	1 : 6	14.5	1.16	—	—	—	54.0	93.0	93.0	6.9
0.026	1 : 10	12.0	0.96	0.168	9.6	10.0	40.7	84.7	94.7	9.6
0.013	1 : 20	6.0	0.48	0.550	31.4	65.5	8.1	33.7	99.2	9.6
0.0064	1 : 40	3.8	0.32	0.490	28.0	87.5	1.05	6.5	97.6	12.8
0.0043	1 : 60	3.2	0.25	0.463	26.4	104.0	0.0	0.0	106.0	15

### Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die Ausbeute an Glyoxylsäure.

a) Vermehrung der H-Ionen: Setzt man der Reaktionslösung Essigsäure oder Schwefelsäure zu (bis zu 20%), so tritt keine wesentliche Verschiebung der Ausbeute an Glyoxylsäure ein.

b) Verminderung der H-Ionen: Verhältnis FeSO<sub>4</sub>:Glykolsäure = 1:10; einmaliger Zusatz von 1/2 Mol. Wasserstoffsuperoxyd (30-proz.) je Mol Glykolsäure; je 100 ccm 0.652-m. Glykolsäure-Lösung.

	g Semicarbazon je g Glykolsäure	Glyoxylsäure-Ausbeute in % d. Th., bezogen auf Glykolsäure	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ohne Zusatz von Alkali . . . . .	0.4358	24.9	49.0
Zusatz von 1 Äquiv. NaOH je Mol. FeSO <sub>4</sub> . . . . .	0.3740	21.4	42.7
Zusatz von 1 Äquiv. NaOH je Mol. Glykol- säure . . . . .	0.2895	16.5	33.0
Zusatz von je 1 Äquiv. NaOH je Mol. FeSO <sub>4</sub> und Glykolsäure . . . . .	—	5.0	10

### Oxydation von Glykolsäure bei Gegenwart von Ferri-Ionen.

100 ccm 0.652-m. Lösung von Glykolsäure; Molekularverhältn. Fe(III):Glykolsäure = 1:1, desgl. des Verhältn. Glykolsäure-Wasserstoffsuperoxyd, einmaliger Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Temp. 0°, Bestimmung von Kohlendioxyd wie oben beschrieben.

CO<sub>2</sub>-Entwicklung, Min. nach Beginn des Versuchs: 30 Min.: 0.23 g; 60 Min.: 0.5 g; 120 Min.: 0.65 g, gebildete Oxalsäure 0.32 g; nach 120 Min. Sauerstoff-Verbrauch 0.562 g = 70.0% des verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds<sup>1)</sup>.

### Oxydation von Glyoxylsäure.

I. Bei Gegenwart von Ferrosulfat: 1 g Glyoxylsäure in 100 ccm Reaktionslsg. (0.135-m.); Ferrosulfat-Gehalt wechselnd; 10 ccm 4.6-proz. Wasserstoffsuperoxyd entspr. 1 Mol. Glyoxylsäure; Zusatz tropfenweise bis zum ersten Nachweis wie oben bei Glykolsäure. Temp. 0°.

<sup>1)</sup> Der Rest ist in katalytischer Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Fe<sup>+++</sup> verbraucht.

Mol.-Verhältn. Fe(II) : Glykol- säure	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verbrauch		Oxalsäure- Ausbeute in % d. Th., vom ver- braucht. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Von 1 Mol. Fe <sup>++</sup> aktivierte Mol. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	in ccm	Mol. je Mol. Glyoxylsäure		
I : 1	10.5	1.05	93.0	1.0
I : 2	7.5	0.75	92.0	1.5
I : 4	5.5	0.55	91.5	2
I : 6	4.5	0.45	91.0	3.3
I : 10	3.8	0.38	90.0	3.8
I : 20	2.5	0.25	80.0	5.0
I : 40	1.5	0.15	89.0	6.0

## II. Ohne Gegenwart von Eisen.

### II. Ohne Gegenwart von Eisen:

Glyoxylsäure-Konzentration wie unter I. Zusatz von 10 ccm 6.65-proz. Wasserstoffsperoxyd innerhalb 10 Min. Temp. — 2° bis 0°.

III. Bei Gegenwart von Fe(III): Zusatz von äquimolekularer Menge Ferriammoniumsulfat, sonst wie II.

Zeit in Min. seit Beginn des Versuchs		CO <sub>2</sub> in g je g Glyoxylsäure	Abgebaute Glyoxylsäure in %
II.	15	0.190	32.0
	30	0.285	48.0
	60	0.440	74.0
	90	0.510	85.0
	120	0.560	94.0
III.	60	0.05	8.4
	120	0.119	20.0
	135	0.160	26.8
	180	0.226	38.0
	240	0.326	55.0
	300	0.440	74.0
	340	0.520	88.5

Da Ameisensäure bei Gegenwart von Fe<sup>+++</sup> nicht merklich durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angegriffen wird<sup>20)</sup>, haben wir diese lediglich qualitativ nachgewiesen; die Reaktionslösung wurde nach Beendigung des Versuchs durch Zusatz von Ammoniak von Eisen befreit und eingedampft; das ausgeschiedene Ammoniumformiat wurde durch die charakteristischen Reaktionen identifiziert.

## Sauerstoff-Bilanz bei Gegenwart von FeSO<sub>4</sub>. Ferro-glykolat.

100 ccm 0.526-m. Glykolsäure-Lösung (Glykolsäure : Ferrosulfat = 20 : 1), Temp. 0°. Einmaliger Zusatz von 1/2 (I) bzw. 1 Mol. (II) Wasserstoffsperoxyd (ca. 30 %).

	I.	Sauerstoff- Verbrauch	II.	Sauerstoff- Verbrauch
Glyoxylsäure . . . . .	0.96 g = 24 %	0.202 g	—	—
Oxalsäure . . . . .	0.56 g = 11.8 %	0.199 g	0.568 g = 11.8 %	0.199 g
CO <sub>2</sub> . . . . .	0.01 g = 0.45 %	0.003 g	0.85 g = 36.8 %	0.620 g
Fe(II) — Fe(III) ..	—	0.020 g	—	0.020 g

<sup>20)</sup> Wieland und Franke, l. c., S. 11.

Hieraus: Gesamt-Verbrauch von  $O_2$ : I. 0.42 g; II. 0.839 g. — Zugabe als  $H_2O_2$ : I. 0.424 g; II. 0.848 g.

#### Ferro-glykolat.

Man neutralisiert eine Lösung von 20 g Glykolsäure in Wasser mit der äquivalenten Menge Bariumhydroxyd und fügt dann zu der siedenden Lösung die molekulare Menge Ferrosulfat. Nach einigem Stehen filtriert man in bekannter Weise unter Luft-Ausschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre und destilliert im Vakuum die apfelgrüne Lösung zum größten Teil ab ( $N_2$ -Strom durch die Capillare). Dabei scheidet sich allmählich ein in Wasser schwer löslicher, grauweißer Niederschlag ab, der unter Luft-Abschluß filtriert, mit Wasser gewaschen und bei  $95^0$  im Vakuum getrocknet wird. In diesem Zustande ist die Verbindung gegen Sauerstoff ziemlich beständig.

0.500 g Sbst.: 0.1945 g  $Fe_2O_3$ . — 0.2105 g Sbst.: 0.1875 g  $CO_2$ , 0.0489 g  $H_2O$ . — 0.2100 g Sbst.: 0.1870 g  $CO_2$ , 0.0489 g  $H_2O$ .

$Fe(C_2H_3O_3)_2$ . Ber. Fe 27.3, C 23.3, H 2.9. Gef. Fe 27.0, C 23.1, 23.2, H 2.6, 2.5.

Arbeitet man bei Gegenwart von Sauerstoff, so erhält man ein Salz gleicher Zusammensetzung, in dem aber das Eisen zum Teil in Form von Fe(II), zum Teil in Form von Fe(III) vorliegt.

### 35. Aristid v. Grosse:

#### Das Element 91; seine Eigenschaften und seine Gewinnung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem; vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. Dezember 1927.]

(Eingegangen am 22. November 1927.)

Die lange gesuchte Muttersubstanz der Actinium-Reihe wurde 1917 von O. Hahn und L. Meitner<sup>1)</sup> und gleichzeitig von F. Soddy und J. A. Cranston<sup>2)</sup> entdeckt. Die Erstgenannten konnten zugleich die wichtigsten radioaktiven Eigenschaften des neuen Elements feststellen und nannten es Protactinium (Pa). Obwohl das Protactinium in der Natur nicht viel seltener als das Radium vorkommt, war seine Gewinnung bisher nicht gelungen.

Im Periodischen System nimmt es die Stelle des Elements 91 ein, dessen erster Vertreter schon im Jahre 1913 von K. Fajans und O. Göhring<sup>3)</sup> in Gestalt des sehr kurzlebigen (70 Sek. Halbwertszeit) und deshalb nicht herstellbaren Urans  $X_2$  (Brevium) entdeckt wurde. Ein drittes Isotop des Elements 91 ist das von O. Hahn<sup>4)</sup> (1921) aufgefundene Uran Z, welches bei seiner Halbwertszeit von 6.7 Std. n. ebensowenig wie das  $UX_2$  isoliert werden kann.

<sup>1)</sup> Naturwiss. **6**, 324 [1918]; Physikal. Ztschr. **19**, 208 [1918].

<sup>2)</sup> Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **94**, 384 [1918]; Nature **100**, 498 [1918].

<sup>3)</sup> Naturwiss. **1**, 339 [1913]; Physikal. Ztschr. **14**, 877 [1913].

<sup>4)</sup> B. **54**, 1131 [1921]; Ztschr. physikal. Chem. **103**, 461 [1922].