

0.1527 g Subst.⁵⁶⁾: 16.03 ccm n_{10} -KOH, 15.80 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₄H₄O₄Cl₂. Ber. Äquiv.-Gew. 93.5, Cl 37.9. Gef. Äquiv.-Gew. 95.3, Cl 36.7.

Wir schätzen, daß etwa die Hälfte des in Äther leichtlöslichen Teiles *rac.* Dichlor-bernsteinsäure war, was nur etwa 18% der insgesamt gebildeten Dichlor-bernsteinsäuren ausmacht.

3. In einem Versuch mit 5.7 g Fumarsäure wurde Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 3.7 g eingeleitet (ber. 3.5 g). Beim Ausschütteln mit Äther wurden 5.5 g *meso*-Dichlor-bernsteinsäure erhalten, die etwas *rac.* Säure enthielt.

Addition von Chlor an Maleinsäure.

In eine mit 18 g Kochsalz versetzte Lösung von 14.4 g Maleinsäureanhydrid in 60 ccm Wasser wurde im Sonnenlicht Chlor eingeleitet. Nach einer Gewichtszunahme von 7.6 g (ber. 10 g) wurde kein Chlor mehr aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte erst nach 3 Wochen. Nach dem Ansäuern schüttelten wir 2-mal mit je dem halben Vol. Äther aus. Der Äther hinterließ 20.4 g einer Substanz vom Zers.-Pkt. 207—213° (korr.). Mit wenig Äther ausgelaugt, hinterblieben 17.5 g, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 210—220° (korr.) der reinen *meso*-Dichlor-bernsteinsäure besaßen.

Der leichtlösliche Teil (2.5 g) schmolz bei 167° (korr.). Aus Essigester krystallisierte nur wenig *meso*-Dichlor-bernsteinsäure aus (Schmp. 213°, korr.). Der in der Essigester-Lösung verbliebene Anteil wurde nicht weiter untersucht.

Addition von Chlor an Fumarsäure.

16.4 g Fumarsäure wurden in 680 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung suspendiert und Chlor im Sonnenlicht eingeleitet. Gewichtszunahme 10 g (ber. 10 g). Beim Ansäuern fielen neben viel Natriumchlorid 4.9 g unveränderte Fumarsäure aus. Dem Filtrat entzogen wir durch 2-maliges Ausschütteln mit dem halben Vol. Äther 15 g Dichlor-bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den der *meso*-Form eigenen Schmp. von 219—220° (korr., im zugeschmolz. Röhrchen) aufwies.

82. F. Oberhauser und W. Hensinger: Über eine aktivierte Form der Oxalsäure.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 11. Februar 1928.)

Die Kinetik der analytisch wichtigen Reaktion von Oxalsäure mit Permanganat ist schon mehrmals untersucht worden, zuletzt eingehendst von N. Schilow¹⁾ und A. Skrabal²⁾. Nach den umfangreichen Forschungen von Skrabal wirkt das bei der Reaktion entstehende Mangano-salz als positiver Katalysator, indem es mit dem Permanganat unter Bildung von Manganisalz, das als intermediäres Produkt auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte, reagiert. Letzteres, mit dem Charakter eines Primäroxids, vermittelt die heftige induzierte Oxydation der Oxalsäure:

⁵⁶⁾ Zur Analyse diente ein Gemisch der Krystallisationen a und b, die sich mechanisch nur unvollkommen trennen ließen.

¹⁾ B. **36**, 2735 [1903].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **42**, 1, 73 [1904].

es folgt auf eine anfangs langsame Einwirkung eine Periode fast augenblicklicher Reaktion.

Ferner ist zur Erklärung der eigentümlichen Erscheinung, daß bei der Reaktion von Permanganat mit überschüssiger Oxalsäure Wasserstoff-superoxyd entsteht, eine Reihe sich widersprechender Anschauungen entwickelt worden. Skrabal u. a. nahmen an, daß das Mangani-Ion als wichtigstes Oxydant für die Oxalsäure mit ihr mindestens in zwei Stufen reagiere, und glaubten, wichtige Anhaltspunkte für die Existenz eines Primäroxyds aufgefunden zu haben. Andere Forscher, besonders K. Schröder³⁾, später I. M. Kolthoff⁴⁾ und E. Deiss⁵⁾, wiesen im Gegensatz dazu nach, daß Hydroperoxyd sich nur dann bildet, wenn Luft-Sauerstoff Zutritt hat, sodaß also dieser an der Entstehung von Wasserstoff-superoxyd beteiligt ist. E. Deiss deutet diese Vorgänge theoretisch so, daß unter vollkommener Aufhebung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, was uns an sich sehr unwahrscheinlich dünkt, die Persäure $\text{HOOC} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{COOH}$ entsteht, die in freiem Zustande augenblicklich weiter zerfällt in Kohlendioxyd und Wasserstoffsuperoxyd.

Trotz der mannigfachen Bearbeitung, welche diese Reaktion im Laufe der Zeit erfahren hat, geben die bisherigen Arbeiten jedoch noch kein vollständiges Bild vom chemischen Mechanismus der Oxalsäure-Oxydation. Die vorliegende Arbeit hat sich zum Ziele gesetzt, eine in diesen Untersuchungen noch vorhandene Lücke auszufüllen, und führte überdies zu ganz überraschenden Ergebnissen. Auf Grund einer gelegentlich gemachten Beobachtung des einen von uns, daß vorherige Anwesenheit von Mangansalzen eine innerhalb weniger Sekunden verlaufende, fast spontane Reduktions-Reaktion auf Mercurisalze auszulösen vermag, suchten wir durch nähere Untersuchung des Verhaltens der Oxalsäure die Frage zu entscheiden, ob nicht neben den intermediären höherwertigen Mangansalzen eine reaktionsfähigere Zwischenstufe der Oxalsäure auftrete.

Autoxydation der Oxalsäure.

Zunächst konnten wir einwandfrei durch systematische Versuche die überraschende Tatsache feststellen, daß der größte Teil des Peroxyds entgegen den bisherigen Angaben sich erst dann bildet, wenn die Einwirkung der höherwertigen Mangansalze auf überschüssige Oxalsäure vollständig zu Ende gegangen ist, und zwar unmittelbar nachher. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß wir die Reaktion unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs im CO_2 - oder N_2 -Strom bei ungefähr 60° vor sich gehen ließen, bis die kirschrote Färbung des Manganioxalates verschwunden und die Lösung vollkommen farblos war. Im vorliegenden Falle kann man das Verschwinden der höherwertigen Mangan-Verbindung an der Farbe der Lösung beurteilen. Durch einen Zusatz von Jodkalium trat keine Jodabscheidung mehr auf — es lag also kein höherwertiges Mangan mehr vor —, mit dem Titan-Schwefelsäure-Reagens kein Hydroperoxyd-Nachweis. Dieser Befund widerlegt also die von Skrabal aufgestellte Theorie von der Bildung eines Superoxyds während der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure. Wurde aber durch die

³⁾ Ztschr. öffentl. Chem. **16**, 270, 270 [1910].

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. **64**, 185 [1924].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 664 [1926].

gerade vollkommen entfärbte Lösung Luft gesaugt, so traten deutlich erkennbare Mengen eines Peroxyds auf, qualitativ erkennbar an der intensiven Orangefärbung einer Titan-Schwefelsäure-Lösung. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches mit Chromsäure und Äther konnte nur bei geringer Oxalsäure-Konzentration die Blaufärbung der Perchromsäure wahrgenommen werden; bei höheren Oxalsäure-Konzentrationen reagiert die Perchromsäure, ohne in der ätherischen Lösung sichtbar aufzutreten, wie Blindversuche zeigten, sofort mit der Oxalsäure.

Bedeutend größere Wasserstoffsuperoxyd-Mengen fanden sich nach dem Einleiten von Sauerstoff statt Luft. Es wurden z. B. bei Anwendung von 30 ccm 0.1-n. Oxalsäure- und 2 ccm 0.1-n. Permanganat-Lösung nach Einleiten von Luft 0.28 ccm, nach Einleiten von Sauerstoff 0.83 ccm 0.1-n. Wasserstoffsuperoxyd gefunden, quantitativ gemessen nach der von Kingzett⁶⁾ ausgearbeiteten jodometrischen Methode mit Thio-sulfat. Die Einwirkungsdauer des Sauerstoffs betrug jeweils 1 Stde. Es sind dies die gleichen Werte, welche unter genau denselben Versuchsbedingungen erhalten werden, wenn man gleich von Anfang an im Luft- bzw. Sauerstoff-Strom arbeitet, ohne also die Reaktion von Oxalsäure mit Permanganat zuerst im indifferenten Gas-Strom vor sich gehen zu lassen. Die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd erhöhte sich etwas, wenn entweder die Permanganat-Menge vergrößert oder Manganosalz zugesetzt wurde, allerdings nur bis zu einem bestimmten Optimum, das nicht wesentlich über den oben angeführten Werten liegt. Die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme steigt erst rasch zu einem scharfen Maximum an und fällt dann rapid ab. Die Größe der Oberfläche ändert nichts an der auftretenden H₂O₂-Menge. Entgegen der Ansicht der vorhin genannten Autoren, fand also auch keine induzierte Beteiligung des Luft-Sauerstoffs während der Reaktion von Permanganat mit Oxalsäure statt: denn eine Behandlung der Oxalsäure mit Permanganat kurz vor dem Zusammentreffen mit Sauerstoff oder Luft-Sauerstoff hat die gleiche Wirkung, und zwar entsteht aus 1 Mol. der infolge Autoxydation verschwindenden Oxalsäure genau 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd.

Zu 30.0 ccm 0.1-n. Oxalsäure wurden 2 ccm 0.1-n. Permanganat zugegeben und nach dem Entfärben der Lösung mit Permanganat austitriert. Es wurde ein Gesamtverbrauch von 30.0 ccm 0.1-n. Permanganat gefunden. Da aber bei dieser stufenförmigen Oxydation der Oxalsäure durch Einwirkung des Sauerstoffs Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wurden Versuche unter Einleiten von Sauerstoff ausgeführt und in einem aliquoten Teil jodometrisch durch Umsatz von Jodkalium das gebildete Wasserstoffsuperoxyd und in einem anderen Teil der gesamte Permanganat-Verbrauch gemessen. Es lieferten so 30.0 ccm 0.1-n. Oxalsäure eine Menge von 0.85 ccm 0.1-n. Wasserstoffsuperoxyd, während aber der Gesamtverbrauch an Permanganat zu 30.0 ccm 0.1-n. bestehen blieb. Es hatte sich mithin auf Kosten der verschwundenen Oxalsäure die entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd, das ja mit Permanganat ebenfalls oxydiert wird, gebildet.

Daher stimmen auch im allgemeinen die Ergebnisse der Oxalsäure-Titration mit Permanganat. Fehlerhaft werden sie jedoch, wenn die Bedingungen für die Bildung oder den Zerfall oder für eine weitere Einwirkung des Peroxyds günstig liegen, worauf auch schon K. Schröder hingewiesen hat.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **64**, 792 [1880].

Da nun die Oxalsäure an und für sich, wie ganze Versuchsreihen zeigten, innerhalb der angegebenen Zeitdauer und Temperatur, selbst unter Zugabe der dem angewandten Kaliumpermanganat entsprechenden Menge Mangansulfat, kein Wasserstoffsperoxyd entwickelt, muß in unserem Falle eine reaktionsfähigere Form der Oxalsäure angenommen werden, eine Form, die sie befähigt, schneller mit Luft-Sauerstoff zu reagieren. Auffallend ist, daß sich kein Peroxyd mehr bildet, wenn erst einige Stunden nach der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure Sauerstoff eingeleitet wird oder Luft-Sauerstoff Zutritt hat. Ebenso bleibt der Wasserstoffsperoxyd-Nachweis aus, wenn viel Nitrate in der Lösung vorhanden sind.

Verhalten der aktivierten Oxalsäure gegenüber Oxydationsmitteln.

Ganz außerordentlich deutlich und viel schärfer ausgeprägt findet sich diese Entwicklung einer reaktionsfähigeren „aktiveren“ Form der Oxalsäure, wie sie nach ihrer Behandlung mit wenig Permanganat vorliegt, beim Studium ihres Verhaltens gegenüber anderen Oxydationsmitteln. Selbst in fast neutraler Lösung werden Chromsäure, Brom, Bromat, Jod usw. augenblicklich reduziert. Recht auffallend ist, daß unter besonderen Bedingungen eine quantitative Reduktion von Silber-, Platin- und Mercurisalzen, ja selbst eine deutliche Reduktion von Nitraten, erreicht werden kann.

Eingehend studiert wurde zunächst die Einwirkung auf Mercurisalze. Der Umfang dieser Reaktion ist bestimmt durch die Konzentration der Reaktions-Teilnehmer sowohl wie auch der zufällig vorhandenen Säuren oder Salze. Sie findet, wenn günstige Bedingungen vorliegen, offenbar ihr Ende, wenn die aktivierte Oxalsäure verbraucht ist. Es wurde von uns eine genaue, einfache, quantitative Abscheidung und Trennung des Quecksilbers von Wismut und Cadmium, ja selbst eine sehr exakte maßanalytische Bestimmung des Mercuri-Ions ausgearbeitet, die sich sogar als Quecksilber-Bestimmung in organischen Verbindungen durchführen läßt. Über diese Resultate soll an anderer Stelle berichtet werden.

Bekanntlich wirkt freie Oxalsäure, Natriumoxalat-Lösung ohne und mit Mangansalzen selbst bei hohen Konzentrationen und mehrstündigem Kochen nur äußerst träge auf Mercurisalze ein. Aber beim Erhitzen mit Mercurisalz-Lösung und geringen Mengen Permanganat auf 60° erfolgt eine sehr energische Reduktion zu Calomel. Dabei zeigte sich, daß neben der Konzentration der Reaktions-Teilnehmer auch die Art der Säure von erheblicher Bedeutung für die Reaktion ist. Es war von Interesse zu entscheiden, ob sich der Vorgang zwischen den komplexen Molekülen oder zwischen den Ionen abspielt, da ja durch den Zusammentritt von Mercurichlorid und Oxalsäure oder Oxalaten komplexe Verbindungen entstehen von dem Typus $X_2[Hg(C_2O_4)Cl_2]$, $X_2[(HgC_2O_4)_2Cl_2]$ usw., also Salze der Quecksilber-oxalato-chlorwasserstoffsäure. Dies ist auch der Grund, weshalb nicht das sonst schwer lösliche Quecksilberoxalat ausfällt.

Da die Reaktion vermutlich eine Ionen-Reaktion ist, wurde durch Zusatz anderer dissoziierter Substanzen der Dissoziationsgrad, mithin die Anzahl der in Lösung befindlichen Ionen, variiert und der Einfluß dieser Änderung auf den Reaktionsverlauf beobachtet. Folgende Tabellen geben die Versuchsergebnisse für eine Reihe verschiedener Säuren- und Salzkonzentrationen wieder.

Es wurden dabei jeweils 30.0 ccm 0.1-n. Natriumoxalat-Lösung mit 5 ccm Mercurichlorid-Lösung, die 0.1080 g Quecksilber enthielt, bei Anwesenheit der betreffenden Salz- oder Säure-Mengen mit 2 ccm 0.1-n. Permanganat-Lösung versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbade bei 70° behandelt. Das Endvolumen betrug bei allen Versuchen 100 ccm. Das abgeschiedene Calomel wurde bromometrisch bestimmt. Bei Abwesenheit von Säure verläuft die Reaktion in nicht reproduzierbarer Weise, da gleich am Anfang Braunstein ausfällt.

Tabelle 1: Salzsäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.00032	0.1080
2	0.00064	0.1080
3	0.0016	0.1004
4	0.0025	0.0340
5	0.0032	0.0160
6	0.0038	0.0040
7	0.0045	—

Bei Versuch 2 war das Calomel mit etwas Quecksilber verunreinigt; der eigentliche Hg-Gehalt ist daher etwas niedriger. Das Resultat des Versuches 5 verringert sich beim Versetzen mit 0.0806 g KCl wenig, da bereits die vorhandene HCl das Komplexsalz gebildet hat. Bei einem Endvolumen von 250 ccm trat bei Versuch 6 keine Calomel-Abscheidung auf.

Tabelle 2: Schwefelsäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.0092	0.1080
2	0.022	0.1040
3	0.046	0.0860
4	0.092	0.0440
5	0.184	0.0100
6	0.276	0.0050
7	0.400	—

Wurden zu Versuch 5 noch 0.0806 g KCl zugefügt, so trat infolge Komplexbildung keine Calomel-Abscheidung mehr auf.

Tabelle 3:

Phosphorsäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.06	0.1080
2	0.12	0.1080
3	0.18	0.1080
4	0.36	0.0960
5	0.48	—

Bei Versuch 5 scheidet sich deshalb kein Calomel ab, weil sich das komplexe Mangani-phosphat gebildet hat, das selbst beim Kochen nicht mehr auf Oxalsäure einwirkt. Bemerkenswert dabei ist, daß beim schnellen Erhitzen des Versuches 5 auf Siedetemperatur noch starke Reduktion zu Calomel eintritt. Die Bildung des Komplexes nimmt also immerhin einige Zeit in Anspruch.

Tabelle 4: Essigsäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.015	0.1014
2	0.15	0.1060
3	0.44	0.1010
4	0.88	0.0940
5	1.06	0.0780

Tabelle 5: Salpetersäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.0005	0.1080
2	0.03	0.1080
3	0.05	0.1040
4	0.10	0.0260
5	0.15	0.0020
6	0.20	—

Bei den Tabellen 6, 7, 8 kam statt Natriumoxalat-Lösung dieselbe Menge Oxalsäure zur Anwendung.

Tabelle 6:
Kaliumchlorid-Zusatz.

Vers.-Nr.	KCl g	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	0.0403	0.1040
2	0.0806	0.0516
3	0.1612	0.0332
4	0.3224	0.0340
5	0.4030	0.0260
6	0.5642	0.0080
7	0.6448	—

Zusätze von NaCl und NH₄Cl haben eine ähnliche Wirkung. Ist nun außerdem noch etwas Salzsäure in der Lösung vorhanden, so tritt bei weitem eher vollkommene Unempfindlichkeit des Mercurichlorids ein. Ganz im Einklang mit der Wirkung der Salzsäure steht die Tatsache der Hemmung der Reduktion bei Zusatz von Chloriden.

Tabelle 7: Kaliumnitrat-Zusatz.

Vers.-Nr.	KNO ₃ g	Ausgeschiedene Hg-Menge in g	Vers.-Nr.	KNO ₃ g	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	—	0.0900	7	0.738	0.1060
2	0.025	0.1010	8	1.476	0.1080
3	0.050	0.1030	9	3.060	0.1025
4	0.100	0.1030	10	5.008	0.0900
5	0.246	0.1030	11	10.006	0.0840
6	0.492	0.1030			

Ähnliche Änderungen des Effektes konnten bei Anwendung eines Gemisches von Natriumoxalat-Lösungen, Salzsäure und Kaliumnitrat beobachtet werden. So wurde bei Ausführung des Versuches 5 der Tabelle 1 unter Zugabe von 0.0246 g bzw. 0.0492 g KNO₃ infolge Bildung des besser dissoziierten Mercurinitrats 0.0220 g bzw. 0.0360 g statt 0.0160 g ausgeschiedene Hg-Menge gefunden.

Tabelle 8: Oxalsäure- und Salzsäure-Zusatz.

Vers.-Nr.	Säure-Normalität	Ausgeschiedene Hg-Menge in g
1	—	0.0900
2	0.00032	0.0720
3	0.00160	0.0216
4	0.00250	0.0060
5	0.00320	—

Bei Versuch 1 gibt ein Zusatz von 0.0403 g KCl eine Hg-Abscheidung von 0.0320 g

Aus den Versuchsreihen der angeführten Tabellen ergibt sich, daß der Umfang der Reduktion in erster Linie von der Acidität der Lösung abhängig ist. Dies wird z. B. besonders auffallend beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, welche die Komplexbildung und Verminderung der Oxalsäure-Ionen fördert, und zwar ist die Verminderung eine um so größere, je höher die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist. Es muß also, um eine Erhöhung des Umsatzes zu erzielen, eine zu starke Säure-Konzentration vermieden werden. Bei der graphischen Darstellung eines Teiles der Versuchsergebnisse in Figur 1 erhält man dann für den untersuchten Säure-Gehalt eine Kurve, welche die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Säure-Konzentration zeigt.

Beim Studium des Prozesses, besonders bei Zusatz von NO_3 -Ionen, zeigt sich, daß hier im Gegensatz zum Chlorwasserstoffsäure-Zusatz ein sehr weitgehender Unterschied in der Wirksamkeit auf den Reaktionsverlauf bestehen muß. Beim Hinzufügen von KNO_3 oder HNO_3 findet analog wie bei HCl und KCl eine Verminderung der Oxalsäure-Ionen statt; anders liegt es aber hier bei der Änderung von Quecksilber-Ionen. Das Nitrat setzt sich mit dem Mercurichlorid teilweise in Mercurinitrat und Kaliumchlorid um. Durch Untersuchungen der Salze des Quecksilbers ist nun schon lange die Erkenntnis gewonnen worden, daß nur das an Sauerstoff gebundene Quecksilberatom Neigung zur Dissoziation zeigt, während die Nicht-Sauerstoffsäuren keine oder äußerst geringe elektrolytisch leitende Salze liefern. Obwohl nun einerseits das Kaliumchlorid durch Komplexbildung die Dissoziation des Mercurichlorids zurückdrängt, ist andererseits doch das neugebildete Mercurinitrat erheblich stärker dissoziiert, und bei geringem Zusatz von NO_3 -Ionen kommen somit mehr Quecksilber-Ionen in Lösung. Bei stärkerem NO_3 -Ionen-Zusatz wird langsam auch Mercurinitrat mehr zurückgedrängt, und die Zahl der Quecksilber-Ionen nimmt wieder ab. Man erhält somit eine Vernehrung der Quecksilber-Ionen bis zu einem Maximum und darauffolgende stete Abnahme. Darüber gibt auch eine nähere Betrachtung der HNO_3 -Kurve in Figur 1 Aufschluß. Die Wirkung des genannten Zusatzes äußert sich zunächst im Sinne einer stärkeren Reduktion, mithin Vermehrung des abgeschiedenen Calomels, welche die mit Chlorwasserstoffsäure um ein Mehrfaches übertrifft. Bei weiter ansteigendem Gehalt an NO_3 -Ionen geht die Reaktion dann gehemmt vor sich, was sich in einem plötzlichen Fallen der Kurve äußert. Dieses mit steigendem NO_3 -Ionen-Zusatz immer stärker werdende Sinken deutet in unserem Falle auf eine Verminderung der Dissoziation hin. Am stärksten ist dieses Verhalten ausgeprägt bei Anwesenheit von KNO_3 .

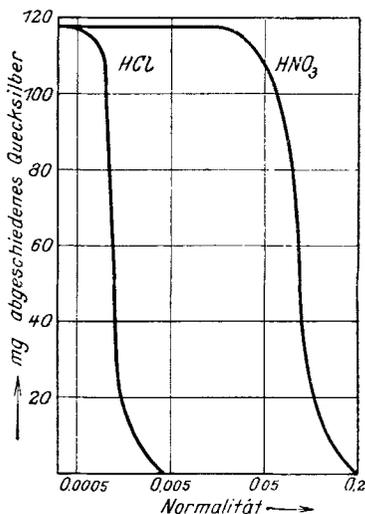


Fig. 1.

Zusammenfassend können wir somit sagen: Zwischen den undissoziierten Molekülen kann sich die Reaktion nicht abspielen; denn alle Zusätze, welche die Dissoziation befördern, beschleunigen die Reaktion und umgekehrt. Eine Vermehrung der Quecksilber-Ionen, ebenso eine Vermehrung der Oxalsäure-Ionen wirken befördernd auf die Calomel-Abscheidung. Die wahrscheinlichste Erklärung ist also wohl, daß die Reaktion als die Reduktion des Mercuriooxalats im dissoziiertem Zustande aufzufassen ist. Bei Zugabe von Wasser wird mit sinkender Konzentration die Dissoziation eine immer größere; andererseits liegt aber auch die Möglichkeit vor, daß das gebildete aktivierte Oxalsäure-Molekül bei starken Verdünnungen nicht mehr die ursprüngliche Reduktionskraft zeigt.

Ferner übt Kohlensäure eine erheblich beschleunigende Wirkung auf die Reaktion aus: es scheidet sich bedeutend mehr Calomel aus. Es ist nicht anzunehmen, daß sich etwa eine kohlendioxid-haltige Verbindung bildet, die leichter reduziert wird als Mercurioxalat. Ebenso kann nicht Kohlendioxid als schwache Säure katalytisch wirken; dasselbe müßte dann auch bei anderen schwachen Säuren, z. B. bei der Essigsäure, der Fall sein. Hier ist sogar eine Verzögerung der Reaktion zu beobachten, die wahrscheinlich auf Komplexbildung zurückzuführen ist. Übrigens wurden dieselben Resultate auch im Stickstoff-Strom erhalten. Es scheint vielmehr die an der Luft nebenhergehende Bildung des Peroxyds die verzögernde Wirkung herbeizuführen; die beschleunigende Wirkung des CO_2 und N_2 auf die Calomel-Abscheidung beruht also auf der Verhinderung der Peroxyd-Bildung. Damit entfällt auch ein etwaiger Einwand, daß der Zerfall des Mercurichlorids durch das gebildete Peroxyd hervorgerufen werden könne, abgesehen davon, daß Wasserstoffsuperoxyd nur in alkalischer Lösung oder in saurer Lösung erst bei ziemlich hoher Konzentration Quecksilbersalze reduziert.

Bei der Quecksilber-Bestimmung als Calomel führt folgende Arbeitsmethode zum Ziele: Permanganat und Oxalsäure, etwa 0.1-n., werden im Verhältnis 1:10 gemischt und nach Zusatz von wenig Kaliumchlorid im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit verschwindet die Permanganat-Farbe, und, sobald die Lösung anfängt, farblos zu werden, tritt Reduktion zu Calomel ein. 1 Mol. Oxalsäure reduziert genau 2 Mol. Mercurichlorid.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei Zimmer-Temperatur, schneller bei höherer, langsamer bei niedriger Temperatur, die angeregten Oxalsäure-Moleküle wieder in ihren früheren Zustand zurückverwandelt werden. Die Reaktion ist also gewissermaßen umkehrbar, und zwar begünstigt Temperatur-Erhöhung die Bildung der gewöhnlichen, Permanganat die Bildung der aktivierten Form der Oxalsäure. Es bedarf aber immerhin eines Zeitraumes von mindestens 24 Stdn., um die durch Mangansalze gewonnene Aktivität bei Zimmer-Temperatur vollkommen abklingen zu lassen. Die Oxalsäure geht wieder in ihren ursprünglichen Zustand über, als ob sie vorher nie mit Mangani-Ionen behandelt worden wäre. Sehr kurzlebig ist die aktivierte Form beim Versetzen mit Calciumchlorid-Lösung; die Reduktionswirkung hört momentan auf, und die gesamte Oxalsäure liegt als Calciumoxalat vor, natürlich nur, wenn sie nicht irgendwelchen anderen Umsetzungen, z. B. mit O_2 , anheimgefallen ist. Genaue Messungen zur Prüfung der Frage, wie lange die Aktivität bestehen bleibt, deren Beantwortung naturgemäß ein sehr hohes Interesse beansprucht für jede theoretische Deutung der Tatsache und des Verlaufs der Autoxydation und der Reduktionswirkung, sind im Gange. Unter der Voraussetzung, daß unter den günstigsten Bedingungen der Dissoziation des komplexen Quecksilbersalzes die ausgeschiedene Calomel-Menge den Grad der Umsetzung und damit auch den Grad der Aktivität angibt, wurden Versuche angesetzt, die in Tabelle 9 wiedergegeben sind. Der Grad der Umsetzung wurde maßanalytisch stets als Differenz der vorher angewandten Oxalsäure und der nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat-Lösung und Mercurichlorid übrig gebliebenen bestimmt.

Es wurden jeweils 50 ccm 0.1060-n. Oxalsäure mit 1.25 g Mercurichlorid und wechselnden Mengen 0.1-n. Permanganat-Lösung versetzt, auf 160 ccm mit Wasser aufgefüllt und mit Ausnahme des Versuches 10 unter einem indifferenten Gasstrom 15 Min. im kochenden Wasserbade erhitzt. Die reduzierte Mercurichlorid-Menge wurde durch Messung des ausgeschiedenen Calomels bromometrisch bestimmt.

Tabelle 9.

Vers.-Nr.	KMnO ₄ ccm	Reduzierte Hg-Menge in g	a	b
1	0.1	0.0280	1: 1.4	1: 36.86
2	0.5	0.0932	1: 4.66	1: 10.37
3	1	0.2760	1: 13.8	1: 2.84
4	2	0.3008	1: 15.04	1: 2.52
5	4	0.3336	1: 16.68	1: 2.18
6	8	0.3904	1: 19.53	1: 1.71
7	16	0.3880	1: 19.40	1: 1.74
8	22	0.4056	1: 20.28	1: 1.61
9	8	0.5154	1: 25.77	1: 1.06
10	1	0.0976	1: 4.88	1: 9.86

a bedeutet das Verhältnis der angewandten 0.1-n. Permanganat-Menge zur auftretenden aktivierten Oxalsäure, b das Verhältnis der aktivierten zur inaktiven Form der Oxalsäure.

Bei Ausführung des Versuches 9 wurden zuerst nur 2 ccm 0.1-n. Permanganat zugesetzt bis zur abermaligen, gleich großen Zugabe im Wasserbade 4 Min. und zuletzt so lange erhitzt, bis die Gesamt-Einwirkungszeit 15 Min. betrug.

Das Verhältnis der aktivierten zur inaktiven Oxalsäure verringert sich anfangs sehr rasch, mit steigender Permanganat-Menge dann immer langsamer, um kurz vor dem Moment, wo Braunstein-Bildung eintritt, sich fast einem konstanten Grenzwert 1:1 zu nähern; es überwiegt aber in keinem Falle die aktivierte Form. Ferner zeigt Versuch 9, daß bei Zugabe der Permanganat-Menge in kleinen Portionen bedeutend mehr reaktionsfähige Oxalsäure auftritt als bei Zusatz der gesamten Menge auf einmal. Besonders auffallend ist ferner bei einem Vergleich der Werte unter a, daß kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen der angewandten Permanganat-Menge und dem Brom-Verbrauch des abgeschiedenen Calomels, das ja der aktivierten Oxalsäure-Menge entspricht, besteht. Vielmehr ist die Zahl der aktivierten Oxalsäure-Moleküle im weiten Maße unabhängig von der Zahl der angewandten Permanganat-Moleküle.

Schließlich gilt, wenn eine bestimmte Menge Oxalsäure und Mercurichlorid unter dem Einfluß von Mangani-Ionen zu einer wechselseitigen chemischen Reaktion gezwungen werden soll, die Regel, daß der chemische Prozeß nur dann vor sich geht, wenn die gesamte Oxalsäure bereits vorliegt und nicht ein Teil erst später zugegeben wird.

Die Ergebnisse der Messungen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich: Bei Anwendung von 30 ccm 0.1-n. vorgelegter Oxalsäure, 0.1080 g HgCl₂ und 2.0 ccm 0.1-n. KMnO₄-Lösung wurden 0.0900 g Calomel gefunden. Wurde aber zuerst nur 10 ccm 0.1-n. Oxalsäure mit der angegebenen Menge Mercurichlorid und Permanganat gerade bis zur Entfärbung der Lösung behandelt und hierauf die restlichen 20 ccm 0.1-n. Oxalsäure zugegeben, so wurden nur 0.0380 g HgCl₂ gefunden.

Statt Permanganat läßt sich bei der gewöhnlichen, nicht maßanalytischen, Bestimmung des Quecksilbers ebensogut Mangansulfat benutzen. Die Mischung von Oxalsäure, Mercurichlorid und etwas Mangansulfat scheidet,

auf 60—70° erhitzt, beim mehrmaligen Zutropfen einiger ccm Natronlauge quantitativ Calomel ab. Der Vorgang ist so zu verstehen, daß im Moment der Zugabe von Natronlauge Sauerstoff vom Mangansulfat aufgenommen wird unter Bildung von Manganioxalat. Läßt man nämlich Natronlauge so lange zufließen, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer ist, so tritt eine intensiv kirschrote Lösung auf. Das Auftreten dieser Farbe kann als Kriterium für die Bildung von Manganisalzen betrachtet werden. Das Manganioxalat zersetzt sich dann unter CO₂-Entwicklung. Nach seinem Verschwinden erscheint augenblicklich die reaktionsfähigere Form der Oxalsäure.

Der Umstand, daß die aktive Wirkung der Oxalsäure immer noch gegenüber Quecksilbersalzen erhalten bleibt, wenn auch das Mangan durch Fällung entfernt worden ist, macht es von vornherein außerordentlich unwahrscheinlich, daß hier eine wirklich katalytische Reaktion oder Beschleunigung vorliegt; denn der Begriff der Katalyse erfordert, daß sich der Katalysator nach der Reaktion unvermindert vorfindet. Aus demselben Grunde ist auch nicht an eine stark reduzierende Wirkung von irgendwelchen komplexen Manganooxalaten zu denken.

Das Mangan wurde als Mangan-ammonium-phosphat in alkalisch-ammoniakalischer Lösung gefällt; es ist hier unbedingt zur quantitativen Fällung ein Alkali-Zusatz notwendig. Der Niederschlag wurde aufgelöst und ein zweites Mal, aber nur in ammoniakalischer Lösung, gefällt. Es wurde die dem verwendeten Permanganat entsprechende Menge Mangan wiedergefunden. Außerdem konnte im Filtrat nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Glühen selbst nach den gebräuchlichen mikroanalytischen Methoden kein Mangan mehr nachgewiesen werden.

Derselbe Effekt quantitativer Calomel-Abscheidung wurde natürlich auch erreicht bei Verwendung von Kalium-mangan-oxalat, für das wir eine neue, bei weitem bessere Darstellungsmethode, als sie Kehrman⁷⁾ angibt, fanden. Übrigens erhielten wir nach seiner Vorschrift stets Salze, die mit erheblichen Mengen Manganooxalat verunreinigt waren. Außer diesem Mangel an Reinheit und Einheitlichkeit der Zusammensetzung, ist diese Methode äußerst zeitraubend, und die Ausbeute sehr mäßig. Die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers stellte Kehrman fest aus dem Vergleich mit dem analogen, gut krystallisierten Eisensalz und dem gravimetrisch bestimmten Mangan-Wert. Von dem Mangan-Wert aber allein auf die Zusammensetzung schließen zu wollen, ist sehr gewagt, da Verunreinigungen an Manganooxalat keine nennenswerte Abweichung vom theoretischen Mangan-Gehalt ergeben.

Bei unserer Darstellung des Salzes führten Versuche, die von Kehrman für unmöglich gehaltene Verwendung von Kaliumpermanganat, Oxalsäure und Kaliumoxalat trotzdem zu ermöglichen, zum Ziele. Die Mengenverhältnisse sind durch folgende Reaktionsgleichung festgelegt: $\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_3\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$. Es wurde durch Bestimmung des Kalium-, Mangan- und Oxalsäure-Gehaltes ein einwandfreies Bild der tatsächlichen Zusammensetzung der Verbindung erhalten. Nach innigem Vermischen von 3.8 g feingepulvertem Kaliumpermanganat, welches mit wenig Eis und Wasser verrieben war, bei Eiskochsalz-Kühlung mit 12.6 g Oxalsäure und 5.1 g Kaliumoxalat beginnt

⁷⁾ B. 20, 1594 [1887].

nach einigen Minuten die Oxydation der Oxalsäure. Falls die Reaktion — kenntlich an der stürmischen Kohlensäure-Entwicklung — ausbleiben sollte, kann sie durch Herausnahme aus der Kältemischung eingeleitet werden. Die violette Farbe des Permanganats verschwindet, indem die braunschwarze Farbe des Mangandioxyds auftritt. Bei dieser Reaktion ist auf alle Fälle darauf zu achten, daß die Temperatur nicht weit über 0° steigt, was man durch Zusatz von Eis und Abkühlen in Eiswasser sofort erreichen kann. Die Lösung nimmt nun eine kirschrote Farbe an die nach einiger Zeit in eine tiefpurpurrote übergeht. Ist dieser Punkt erreicht und kein Braunstein mehr vorhanden, so filtriert man ab und fällt aus dem Filtrat bei starker Kühlung mit gut gekühltem Alkohol das Salz aus. Nach ca. 15 Min. saugt man von der Mutterlauge ab und trocknet in einem gegen Licht geschützten Phosphorpentoxyd-Exsiccator. Es ist ein in monoklinen Prismen kristallisierender Körper von ähnlicher Form und Farbe des Permanganats. Im Licht, beim Erhitzen und längerem Stehen zerfällt er unter CO₂-Entwicklung und geht in das farblose Manganooxalat über. Die Lösung zeigt gegenüber angesäuerter KJ-Lösung stark oxydierende, gegenüber Mercurichlorid stark reduzierende Eigenschaften, ebenso gegenüber schwach saurem Natrium-chloroplatinat.

Zur Bestimmung des Mangans wurde unter Durchleiten eines Kohlendioxyd-Stromes, um Wasserstoffsuperoxyd-Bildung zu verhindern, in einem Erlenmeyer-Kolben Jodkalium mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert und nachher die abgewogene Salzmenge hinzugegeben. Die unter Zerfall des Komplexes in Freiheit gesetzte Jodmenge, herrührend vom Übergang des dreiwertigen Mangans in zweiwertiges, wurde nach einigen Min. mit 0.1-n. Natrium-thiosulfat-Lösung bestimmt.

0.3959 g Sbst. verbrauchten 8.12 ccm n_{10} -Thiosulfat. — Ber. Mn 11.20. Gef. Mn 11.27.

Andererseits wurde der Mangan Gehalt gravimetrisch bestimmt.

0.3111 g Sbst.: 0.0902 g Mn₂P₂O₇. — Ber. Mn 11.23.

Zur Oxalsäure-Bestimmung wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, erwärmt und mit Permanganat titriert. Bei der Berechnung wurde der Oxydationswert des vorhandenen dreiwertigen Mangans berücksichtigt.

0.3674 g Sbst.: Gesamtpermanganat-Verbrauch 44.9 ccm n_{10} -Lsg.

Ber. C₂O₄ 53.85. Gef. C₂O₄ 53.78.

Die Kalium-Bestimmung wurde nach Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und nach dem Fällen des Mangans als Sulfid als Kaliumsulfat durchgeführt.

0.3002 g Sbst.: 0.1591 g K₂SO₄. — Ber. K 23.92. Gef. K 23.78.

Bei der Einwirkung von Nickelhydroxyd auf Oxalsäure und beim Erhitzen des komplexen Kalium-kobalti-oxalats trat ebenfalls die aktivierte Form der Oxalsäure in Erscheinung, allerdings nicht in dem Maße wie mit höherwertigen Mangansalzen. Man kann nicht sagen, daß jede Oxalsäure oxydierende Substanz diese Wirkung ausübt, sondern daß es nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der chemischen Beschaffenheit des reagierenden Bestandteils abhängt. Bei Chromsäure und bei den sonst auf Oxalate außerordentlich heftig oxydierend wirkenden Goldsalzen tritt der reaktionsfähige Zwischenkörper nie auf, außer bei gleichzeitiger Anwesenheit von Manganosalzen. Erwähnenswert ist ferner, daß bei Bestrahlung der Oxalsäure — bekannt ist das merkwürdige Verhalten der Ederschen Lösung, die Eder⁸⁾ und W. Roloff näher studiert haben — ähnliche Erscheinungen auftreten.

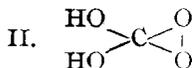
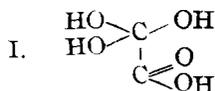
⁸⁾ Eder, Lehrbuch d. Photochemie.

Theoretische Betrachtungen.

Im Hinblick auf die experimentellen Stützen scheint uns, wie schon einige Male betont, die Annahme naheliegend, daß nur eine zumindest vorübergehende Existenz einer chemisch aktiven Form der Oxalsäure eine befriedigende Erklärung geben kann. Versuche, etwa durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln den Körper zu isolieren, blieben bisher erfolglos. Es wurde immer wieder die gewöhnliche Oxalsäure festgestellt. Ameisensäure, Aldehyde und andere, zuerst vermutete Körper konnten nicht aufgefunden werden. Es wurde vielmehr bei der maßanalytischen Quecksilber-Bestimmung quantitativ die nicht mit Mercurichlorid umgesetzte Oxalsäure wieder erhalten.

Über die Frage, wie man sich eine derartige Aktivierung, die etwa einer Vorstufe des Zerfalls der Oxalsäure entspricht, vorzustellen hat, sind wir der Ansicht, daß man über das Wesen derselben mit unseren derzeitigen Kenntnissen nichts weiter als nur ganz haltlose Vermutungen äußern kann. Bloß in photochemischer Hinsicht wurden bei der Chlor-Knallgas-Reaktion u. a. von M. Bodenstein und M. Volmer Erklärungen versucht. Es darf vielleicht auch an die Zustandsänderung der Vitamine erinnert werden, die, belichtet — allerdings nur in physiologischer, nicht in chemischer Hinsicht — ganz andere Eigenschaften zeigen als sonst, und diese auch längere Zeit beibehalten. Für unseren Fall kann man vorläufig nur soviel sagen, daß man mit der üblichen Annahme der Oxalsäure-Konstitution nicht auskommen wird. Bei der Reaktion wird die Oxalsäure aus ihrem früheren Zustand scheinbar in einen anderen gebracht, welcher mehr Energie enthält. Vermutlich stammt diese Energie aus dem Übergang des Mangans vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand. Dabei ist der Zusammenschluß der beiden Kohlenstoffatome der an sich inaktiveren Oxalsäure, sei es durch Umlagerungen im Molekül oder durch direkte Lockerungen der Bindungen oder durch eine starke anderweitige Veränderung, weniger fest geworden; daß ein solches Molekül dann sehr geeignet ist, sich umzusetzen, ist klar. Jedenfalls müssen wir zur hypothetischen Erklärung der experimentellen Tatsachen Formen der Stoffe suchen, denen wir die beobachteten Umsetzungen zuschreiben dürfen.

Bei Annahme der unter den Reaktions-Bedingungen zweifellos vorhandenen Di- oder Mono-hydrat-Form der Oxalsäure (I.) oder einer durch Umlagerung entstandenen anderen Form wird die Dioxy-methylen-Gruppe der Oxalsäure durch die genannten Faktoren derart aktiviert, daß sie Sauerstoff in einer ersten Phase als Molekel anlagert, vielleicht unter Bildung eines instabilen Moloxyds, das rasch unter CO_2 -Entwicklung in die stabile Form des Hydroperoxyds zerfällt. Diese Auffassung steht im vollen Einklang mit der von C. Engler und W. Manchot in grundlegenden Arbeiten entwickelten Theorie über den Mechanismus der Autoxydationsprozesse, die bekanntlich ebenfalls ein labiles Primäroxid annimmt. Wahrscheinlich dürfte sich hier das Primäroxid II bilden, als dessen unmittelbares Hydro-



lysenprodukt ja Wasserstoffsuperoxyd anzusehen ist. Ein Carbonyl-Superoxyd also hat sich gebildet, eine Verbindung, die auch A. Bach⁹⁾ und kürzlich W. Traube¹⁰⁾ aufstellen mit Rücksicht auf die schon von M. Traube¹¹⁾ beobachtete Erscheinung, daß Kohlenmonoxyd bei der Verbrennung in Gegenwart von Wasser Hydroperoxyd liefert. Auch die Constam und v. Hansen¹²⁾, sowie Peltner¹³⁾ gelungene Darstellung von Salzen der Überkohlenensäure deutet auf die Existenz eines höheren Oxyds des Kohlenstoffs hin.

Bei Sauerstoff-Ausschluß und Anwesenheit anderer stärkerer Oxydationsmittel wird ein solches Molekül noch viel leichter der Umsetzung anheimfallen. Es tritt unter Kohlendioxyd-Entwicklung eine niedere Oxydationsstufe oder metallische Abscheidung auf. Ist nicht genügend oxydierender Körper vorhanden, oder spielen noch andere Umstände eine Rolle, so fallen die aktivierten Molekeln nur teilweise der Umsetzung anheim; ein anderer Teil regeneriert allmählich die ursprünglich inaktive Form.

Wiewohl nun allerdings mancherlei Bedenken gegen diese Annahme sprechen mögen, so werden wir dennoch die Frage der Existenz-Möglichkeit auch nach anderer Richtung hin verfolgen, zumal immerhin die Oxalsäure-Permanganat-Reaktion eine grundlegende Reaktion der anorganischen Chemie ist. Das von A. Skrabal aufgestellte Schema muß unter Einbeziehung dieser Beobachtungen wesentlich ergänzt werden.

83. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über Campherol.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 10. Februar 1928.)

Der Campher erleidet bekanntlich im Organismus eine Veränderung und wird im Harn als gepaarte Glucuronsäuren (α - und β -Camphogluconsäure usw.) abgeschieden. Bei der Spaltung der letzteren durch Kochen mit verd. Mineralsäuren erhielten Schmiedeberg und Meyer¹⁾ einen Oxy-campher, $C_{10}H_{16}O_2$, den sie „Campherol“ nannten. Nach den Angaben der genannten Forscher bildet das Campherol dünne Tafeln vom Schmp. 197—198° und soll durch Oxydieren mit Salpetersäure Camphersäure liefern. Später hat Magnus-Levy²⁾ aus dem Harn eines mit *l*-Campher gefütterten Hundes *l*-Camphogluconsäure isoliert. Das daraus durch Hydrolyse gewonnene *l*-Campherol schmolz aber etwas höher (207—210°) als *d*-Campherol.

Gelegentlich einer präparativen Untersuchung haben wir beobachtet, daß das aus *d*-Camphogluconsäure-Gemisch dargestellte *d*-Campherol keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist, so daß seine chemische Einheitlichkeit nicht gewährleistet erscheint. Obwohl die Bildung der Camphersäure aus Campherol eine nahe Verwandtschaft mit 3-Oxy-campher (*o*-Oxy-campher) vermuten läßt, so spricht doch das Resultat eines diesbezüglichen Versuchs

⁹⁾ Chem.-Ztg. **1897**, 398, 436.

¹⁰⁾ B. **58**, 2773 [1925].

¹¹⁾ B. **18**, 1890 [1885].

¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. **3**, 137 [1897].

¹³⁾ B. **41**, 280 [1908].

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **3**, 422.

²⁾ Biochem. Ztschr. **2**, 319 [1907].