

195° vollkommen flüssig. Umkrystallisieren erniedrigte auch hier den Schmelzpunkt.

0.0980 g Sbst.: 0.0687 g AgJ. — $C_{38}H_{28}O_{10}N_2$. Ber. OCH_3 9.23. Gef. OCH_3 9.27.

Konz. H_2SO_4 löst mit blutroter Farbe, Eisessig löst warm gut, Aceton auch kalt, Methylalkohol löst nicht, wohl aber findet Farbaufhellung statt. Pyridin löst mit orangeroter Farbe. Beim Altern geht die Farbe der Verbindung zurück.

73. F. Krauss und E. Bruchhaus:

Zur Frage der Existenz einer „aktivierten Form“ der Oxalsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. Januar 1929.)

Wir haben in letzter Zeit Versuche über die Einleitung oder Beschleunigung von Reaktionen zwischen Gasen und gelösten Stoffen durch Bestrahlung mit „aktivierenden Strahlen“ angestellt¹⁾ und bei dieser Gelegenheit auch in Wasser gelöste Oxalsäure, bzw. deren Salze, durch Sauerstoff bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oxydiert.

In diesem Zusammenhange erregte die Mitteilung von F. Oberhauser und W. Hensinger²⁾ über eine „aktivierte Form der Oxalsäure“ unsere Aufmerksamkeit. Die Genannten zeigen in der Abhandlung, daß unmittelbar nach der Reaktion zwischen verdünnten Lösungen von Oxalsäure oder Natriumoxalat und Kaliumpermanganat hinzugesetztes Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert wird, wenn Oxalsäure im Überschuß vorhanden ist, und nehmen als Ursache dieser interessanten und eigenartigen Erscheinung an, daß sich nach der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure eine aktivierte Form der letzteren bilde, deren Aktivität langsam abklinge.

Wir haben zuerst die seltsame Reaktion reproduziert, was uns nach den Angaben von Oberhauser und Hensinger ohne weiteres gelungen ist. Am sichersten verläuft die Reaktion unserer Erfahrung nach, wenn man von Oxalsäure-Lösung ausgeht und hierzu ohne Zugabe von Säure weniger als die äquivalente Menge Kaliumpermanganat, in Wasser gelöst, hinzugibt. Es tritt dann beim Erwärmen zwischen 60 und 70°, unmittelbar nach der Reaktion zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat, also nach der Entfärbung, die Reduktion des schon vorher zugesetzten Quecksilber(II)-chlorides und die Ausscheidung von Quecksilber(I)-chlorid ein.

Weiterhin haben wir versucht, für die Reaktion eine weniger fern liegende Erklärung als die von Oberhauser und Hensinger gegebene, zu finden. Die Möglichkeit, daß bei der Reaktion nicht Quecksilberchlorid, sondern auch Quecksilberoxalat oder andere Verbindungen ausfallen, kann nach den Angaben von Oberhauser und Hensinger wohl ausgeschlossen werden. Dagegen erschien es uns durchaus möglich, daß die Erscheinung durch ein reduzierend wirkendes Zersetzungsprodukt der Oxal-

¹⁾ Über die Versuche wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

²⁾ Oberhauser und Hensinger, B. **61**, 521 [1928].

säure hervorgerufen werden kann. Als solches kam vor allen Dingen Ameisensäure in Betracht, da diese ja die von Oberhauser und Hensinger beobachteten Reaktionen gibt.

Versuche, die Anwesenheit der Ameisensäure zu beweisen, mißlangen anfänglich völlig, bis wir uns mit dem Nachweis als solchem beschäftigten und durch systematische Versuchsreihen dessen Schwierigkeiten und beste Ausführung kennen gelernt hatten.

Nach unseren Erfahrungen weist man Ameisensäure am besten in folgender Weise nach: Zu der zu untersuchenden Lösung, die ganz schwach sauer reagieren muß, werden 5 ccm einer 2-proz. Lösung von Quecksilber(II)-chlorid hinzugegeben und erwärmt. Ist Ameisensäure vorhanden, so fällt vor dem Kochen ein Niederschlag von Quecksilber(I)-chlorid aus; ist nur wenig Ameisensäure vorhanden, tritt nur eine Trübung auf. Findet keine Reaktion statt, so empfehlen wir noch einmal 5-ccm der HgCl_2 -Lösung hinzuzugeben, da wir festgestellt haben, daß ein Überschuß von HgCl_2 förderlich ist. Ist die Lösung zu sauer, kann mit Natronlauge abgestumpft werden. Bei sehr starker Verdünnung der zu untersuchenden Lösung ist es besser, einige Kryställchen HgCl_2 hinzuzugeben und dann zu erwärmen.

Nicht so empfehlen können wir den Nachweis der Ameisensäure mit Eisen(III)-chlorid³⁾. Einerseits ist die Reaktion weniger empfindlich, andererseits ist es selbst bei Verwendung von Vergleichs-Lösungen sehr schwer zu unterscheiden, ob die beim Neutralisieren mit Ammoniak aufgetretene Rotfärbung durch anwesende Ameisensäure hervorgerufen wird, oder durch den Reaktionsumschlag der Eisenlösung bedingt ist.

Dagegen haben wir gute Erfahrungen mit der von Krauss und Tampke⁴⁾ angegebenen Versuchs-Anordnung zum gleichzeitigen Nachweis von Weinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure mit Resorcin und Schwefelsäure gemacht und diese Reaktion daher mit hinzugezogen.

Für die weiteren Versuche haben wir zusammengegeben 200 ccm einer 5-proz. Lösung von Oxalsäure und 20–30 ccm einer 5-proz. Lösung von Kaliumpermanganat. Je nach den anzustellenden Versuchen haben wir nach Bedarf mit Wasser verdünnt. Auch bei diesen konzentrierteren Lösungen haben wir beim Erwärmen mit 5–10 ccm einer 2-proz. HgCl_2 -Lösung unmittelbar nach der Entfärbung die Reaktion der Ameisensäure, d. h. den Ausfall von Quecksilber(I)-chlorid, erhalten. Bei diesen Versuchen wurde das Gemenge natürlich soweit verdünnt, daß eine Störung durch andere ausfallende Salze nicht eintrat.

Weiterhin haben wir die Probe mit Resorcin und Schwefelsäure mit dem entfärbten Gemenge angestellt und deutlich nicht nur den blauen Ring der Oxalsäure, sondern darüber auch das orangefarbige Band der Ameisensäure und aus diesem Gasentwicklung erhalten.

Aber auch noch auf andere Weise konnten wir die Gegenwart der Ameisensäure feststellen. Gibt man 30 ccm einer 5-proz. Lösung von Kaliumpermanganat zu 100 ccm einer 10-proz. Lösung von Oxalsäure und erwärmt, so empfindet man nach der Entfärbung beim Daraufreichen ein Stechen in der Nase ohne einen eigentlichen Geruch festzustellen, hat also denselben Eindruck, wie er von verd. Ameisensäure hervorgerufen wird. Bei Hinzugabe einiger ccm verd. Schwefelsäure wird die Empfindung deutlicher.

Es lag uns nun noch daran, festzustellen, ob es möglich ist, die Reaktionen auch außerhalb des Reaktionsgefäßes zu bekommen. Wir haben

³⁾ Fresenius, Qual. Analyse, 17. Aufl. [1919], S. 475.

⁴⁾ Krauss und Tampke, Chem.-Ztg. 45, 521 [1921].

daher 200 ccm einer 5-proz. Lösung von Oxalsäure und 30 ccm einer 5-proz. Lösung von Kaliumpermanganat zusammen erwärmt und dann einen Teil überdestilliert. Am besten verfährt man so, daß man das Destillat in ein stark gekühltes Reagensglas einleitet, in dem sich 1 ccm Wasser befindet. Zuerst verwendeten wir Lauge, doch gibt es dann leicht Komplikationen durch die beim Ansäuern entstehenden, die Reaktion störenden Neutralsalze. Zur Sicherheit brachten wir noch einen Tropfenfänger zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Reagensglas an.

Im Destillat bekamen wir eine Trübung beim Erwärmen mit HgCl_2 und bei der Reaktion mit Resorcin und Schwefelsäure nicht mehr den Oxalsäure-Ring, wohl aber das Ameisensäure anzeigende orangefarbige Band und Gasentwicklung. Ein Zusatz einiger ccm verd. Schwefelsäure zu dem Reaktionsgemisch nach der Entfärbung befördert das Gelingen. Ein paralleler Versuch mit verd. Ameisensäure gab dieselben Erscheinungen.

Um die Anwesenheit der Ameisensäure sicherzustellen, haben wir 200 ccm einer 5-proz. Lösung von Oxalsäure mit 30 ccm einer 5-proz. Lösung von Kaliumpermanganat vermengt und 25 ccm abdestilliert, da orientierende Versuche gezeigt hatten, daß der größte Teil der Ameisensäure mit den ersten ccm übergeht. Von dem Destillat wurden jeweils 10 ccm mit $n/_{10}$ -NaOH titriert; der Verbrauch betrug bei verschiedenen Destillationen 0.49, 0.46, 0.50, 0.49, 0.48, 0.49, und 0.48 ccm. Die Werte zeigen, daß bei den angeführten Versuchsbedingungen die Reaktion gleichmäßig verläuft.

Da in der Literatur⁵⁾ angegeben ist, daß beim Kochen von Oxalsäure Ameisensäure entsteht, haben wir in derselben Weise von 200 ccm unserer Oxalsäure-Lösung 25 ccm überdestilliert. Als wir 10 ccm dieses Destillates, wie angegeben, titrierten, erhielten wir in allen Fällen bereits bei Zugabe des ersten Tropfens der $n/_{10}$ -Natronlauge eine Rotfärbung des Phenol-phthaleins.

Weiterhin haben wir das Destillat von mehreren Destillationen mit NaOH neutralisiert, zur Trockne eingedampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Gleichzeitig haben wir Ameisensäure mit NaOH neutralisiert und das Gemenge ebenso weiter behandelt. Beide Produkte sind identisch. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab 253 und 251°, in der Literatur findet sich der Wert 253°. Das Gemenge von beiden Stoffen schmolz bei 251°. Unter dem Mikroskop sahen beide Produkte gleich aus.

Zum Schluß haben wir von der durch unsere Destillationen gewonnenen Substanz eine Mikrobestimmung des Natriums vornehmen lassen⁶⁾, mit folgendem Ergebnis:

Na.COÖH. Ber. Na 33.82. Gef. Na 33.91, 33.95.

Auf Grund dieser Versuche erscheint uns erwiesen, daß beim Zusammenbringen von Kaliumpermanganat und Oxalsäure unter den angegebenen Bedingungen Ameisensäure entsteht, und daß diese die von Oberhauser und Hensinger beobachteten Reduktions-Erscheinungen bedingt⁷⁾. Der Annahme, daß eine „aktivierte Form“ der Oxalsäure bei der erwähnten Reaktion auftritt, können wir uns nicht anschließen.

⁵⁾ Beilstein, 3. Aufl., I. S. 392.

⁶⁾ Für die Ausführung sind wir Hrn. Dr.-Ing. Cissée zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ Wir beabsichtigen eine eingehende Untersuchung über diese Reaktion.