

77. Erich Schröer: Bemerkung zu der Arbeit von K. Weber und A. Režek: „Über die aktivierte Oxalsäure“¹⁾.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1937.)

K. Weber und A. Režek nehmen in der im Titel genannten Arbeit an, daß die Oberhausersche „aktivierte Form“ der Oxalsäure ein durch Energie-Aufnahme (aus der Reaktion $[\text{COOH}]_2 + \text{MnO}_4'$) aktiviertes Oxalsäure-Molekül ist. Nach allem, was wir wissen, ist die Lebensdauer solcher Anregungszustände sehr geringe Bruchteile einer Sekunde, und in Lösung müßte vollends sofortige Desaktivierung erfolgen. Da die Lebensdauer der „aktivierten Form“ etwa 24 Stdn. ist, bleibt nur, daß sie ein Tautomeres der Oxalsäure²⁾ oder überhaupt ein anderes chemisches Individuum ist.

Ich bemerkte³⁾ das Auftreten von Aldehydkörpern bei der Oberhauserschen Reaktion, eine Beobachtung, die Weber und Režek durch einen weiteren Nachweis noch bekräftigt haben. Da Formaldehyd ausgeschlossen war, an welchen Aldehyd konnte man vernünftigerweise denken als an Glyoxylsäure? Ich vermutete, daß Glyoxylsäure für das Verhalten der „aktivierten Form“ der Oxalsäure verantwortlich zu machen wäre, da ihr Verhalten im frisch dargestellten Zustand die Erscheinungen befriedigend zu erklären vermochte; m. a. W., ich habe angenommen, daß sie oder unmittelbare Reaktionsprodukte Kettenträger sind in der Reaktionskette, die ja der Vorgang unzweifelhaft sein muß. Denn die „aktivierte Form“ der Oxalsäure ist — unabhängig von Vorstellungen über ihre Natur — nur in geringer Konzentration vorhanden; das zeigen gerade die durch sehr kleine Inhibitor-Konzentrationen verursachten negativ-katalytischen Wirkungen der Versuche von Weber und Režek. Die Umsätze, die die „aktivierte Form“ der Oxalsäure bewirken kann, stehen in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu dem Stoff, der den „Anstoß“ zur Bildung der „aktivierten Form“ gibt (z. B. MnO_4' oder Mn^{++}); hierüber bestand schon immer Klarheit. Mein Schema enthielt ausdrücklich keine diesbezügliche Stöchiometrie und läßt es offen — und jedes andere muß das auch tun —, große oder kleine Mengen Oxalsäure über den Weg der „aktivierten Form“ umzusetzen; dies wird immer von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängen.

Wie schon angekündigt⁴⁾, wird über die reaktionskinetische Frage demnächst noch in anderem Zusammenhange eingehend berichtet werden, wobei dann vielleicht noch eine weitere Stellungnahme möglich werden wird.

¹⁾ B. **70**, 407 [1937].

²⁾ Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 214 [1928].

³⁾ B. **69**, 2037 [1936].

⁴⁾ B. **69**, 2243 [1936].