

Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung

von

M. Gläser und Th. Morawski.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

Bei einem Versuche der Oxydation des Glycerins mit Bleihyperoxyd unter Mitwirkung von Ätzkali in wässriger Lösung beobachteten wir eine schon bei gelindem Erwärmen eintretende, reichliche Gasentwicklung. Das in diesem Falle entstehende Gas brennt mit nicht leuchtender Flamme und wurde, wie später eingehend gezeigt werden soll, als Wasserstoff erkannt. Diese auffallende Erscheinung des Auftretens von freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Bleihyperoxyd gab Veranlassung, die erwähnte Reaction genauer zu verfolgen und auch zu versuchen, ob nicht andere organische Substanzen unter gleichen Umständen ebenfalls Wasserstoffgas abgeben. Wir haben vorläufig die diesbezüglichen Versuche mit Glycerin und Äthylalkohol zum Abschlusse gebracht und erlauben uns im Nachfolgenden über diesen Gegenstand zu berichten.

Glycerin.

Wenn man in einem Kolben circa 2g Glycerin in 100cm³ Wasser löst, 5—10g Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzuzügt, dann 25g Bleihyperoxyd einträgt und hierauf langsam mit einer kleinen Gasflamme erwärmt, so beobachtet man bald eine deutliche Gasentwicklung, welche sehr lange anhält und auch noch nicht zum Abschlusse gelangt ist, wenn der Kolbeninhalt bereits zu kochen beginnt. Es bedarf vielstündigen Erhitzens, damit die Gasentwicklung gänzlich aufhört.

Dieser Umstand erschwert die quantitative Durchführung des Versuches und insbesondere das Aufsammeln des Gases, um aus seiner Menge auf das Reactionsverhältniss schliessen zu können. Wir wandten daher das Hauptaugenmerk darauf, die in der Flüssigkeit enthaltenen Umwandlungsprodukte kennen zu lernen und, wo möglich, quantitativ zu ermitteln. Um übrigens auch bezüglich des Wasserstoffgases bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt:

1. 2·3914 *g* Glycerin von 73·5% Gehalt = 1·7577 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* Bleihyperoxyd, 20 *g* Ätzkali und 100 *cm*³ Wasser 370 *cm*³ Gas von 24° C und bei 738 *mm* Druck, welches in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen wurde; entstände auf 1 Molekül Glycerin 1 Molekül freier Wasserstoff, so hätten sich 425 *cm*³ Wasserstoff von 0° C und bei 760 *mm* Druck bilden müssen. Somit wurden also circa 75 % der theoretischen Menge erhalten. Die Wasserstoffentwicklung ging aber noch langsam weiter; der Versuch musste jedoch unterbrochen werden, weil der Kolbeninhalt in Folge des Verdampfens von Wasser zu concentrirt wurde.

2. 2·3473 *g* Glycerin von 71·6% Gehalt = 1·6816 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* PbO₂ und 15 *g* KOH 370 *cm*³ Gas von 24° C und 740 *mm* Druck; theoretisch 408 *cm*³ Wasserstoff von 0° C und 760 *mm*, also nahezu 80%. Um nachzuweisen, dass das in den vorhergehenden Versuchen entstandene Gas wirklich Wasserstoff sei, wurde dasselbe in grösserer Menge hergestellt und die folgenden Untersuchungen durchgeföhrt:

1. Bei der Elementaranalyse wurde nur eine minimale Gewichtszunahme des Kaliapparates constatirt; es wurde bei der Verbrennung von etwa 500 *cm*³ des Gases 0·3888 *g* Wasser und 0·0041 *g* Kohlensäure gefunden.

2. Das in einem Glasballon eingeschlossene Gas wog bei 21° C und 735·5 *mm* Barometerstand 0·2900 *g* weniger als ein gleich grosses Volumen Luft; das Volumen betrug 283 *cm*³. Bei reinem Wasserstoffgas berechnet sich für dieses Luftquantum eine Gewichts-differenz von 0·2982 *g*, was mit obiger Zahl gut übereinstimmt.

3. Wurde das Gas über eine gewogene Menge von glühendem Kupferoxyd geleitet. 17·4303 *g* CuO verloren hiebei

0·2127 g O, und betrug die Gewichtszunahme des vorgelegten Chlorcalciumrohres 0·2454 g H₂O, entsprechend 0·2181 g O. Somit wurde der Sauerstoff des Kupferoxyds ausschliesslich in Wasser umgewandelt, und war das Gas demnach Wasserstoff.

Um die Untersuchung der in der Flüssigkeit gebildeten Zersetzungsprodukte nach möglichst zum Abschlusse gebrachter Reaction vornehmen zu können, wurden die Kolben im kochenden Wasserbade tagelang erhitzt, wobei sich das Bleihyperoxyd in eine miniumroth gefärbte Reductionsmasse verwandelte. Von diesem Rückstande abfiltrirt, ist die Flüssigkeit kaum geblich gefärbt, enthält nur geringe Mengen von Bleioxyd in Lösung und noch viel freies Alkali, dessen Menge wiederholt bestimmt wurde. Die eingehende Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab, dass aus dem Glycerin neben Wasserstoff hauptsächlich Ameisensäure entstanden ist.

Die Ameisensäure wurde vorerst durch die charakteristischen qualitativen Reactionen erkannt, dann aber noch durch Darstellung und Analyse geeigneter Salze, besonders des in schönen Nadeln krystallisirenden, schwerlöslichen Bleisalzes, bestimmt nachgewiesen.

Natriumsalz 1·0314 g lieferte bei der Analyse 0·8077 g Na₂CO₃,
 Baryumsalz 0·3457 „ „ „ „ „ 0·3530 „ Ba SO₄,
 Bleisalz 0·3132 „ „ „ „ „ 0·3187 „ Pb SO₄,

Gefunden	Berechnet
33·98% Na	33·82% Na
60·04 „ Ba	60·35 „ Ba
69·50 „ Pb	69·69 „ Pb

Nach erfolgtem qualitativen Nachweise wurde zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure geschritten. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit syrupförmiger Phosphorsäure übersättigt, und die Ameisensäure durch Abdestilliren quantitativ ausgetrieben. Das Destillat wurde mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator titirt.

Hiebei wurden folgende Resultate erhalten:

2·3245 g Glycerin von 71·64% Gehalt = 1·6653 g reines Glycerin brauchten zur Absättigung der in das Destillat überge-

gangenen Ameisensäure 50.5 cm^3 norm. Na OH, entsprechend 2.323 g Ameisensäure. Unter der Voraussetzung, dass der ganze Kohlenstoff des Glycerins in Ameisensäure übergeht, sich somit 3 Moleküle hievon bilden, hätten aus 1.6653 g Glycerin 2.4979 g Ameisensäure entstehen sollen; es wurde also in obigem Versuche 92.99% der theoretischen Menge gefunden.

Da wir uns überzeugten, dass die von Wasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung des Bleihyperoxyds auf Glycerin in mit Ätzkali oder Ätznatron alkalisch gemachter Lösung ebenso bei Gegenwart von Kalk als Base stattfindet, so bedienten wir uns auch des letzteren, um den quantitativen Verlauf der Reaction besser verfolgen zu können, in folgender Weise:¹

1. 5 g Glycerin von 71.64% Gehalt = 3.7833 g reines Glycerin wurden mit 150 cm^3 Wasser, 10 g frisch gelöschtem gebranntem Kalk und 25 g Bleihyperoxyd zunächst einige Stunden über freiem Feuer und hierauf noch 2 Tage lang im kochenden Wasserbade erhitzt. In die filtrirte Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet und, nachdem zum Zwecke der Zersetzung des gebildeten Bicarbonates durch einige Zeit erhitzt worden war, abermals eine Filtration vorgenommen; das hiebei erhaltene Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und auf diese Art 7.778 g Kalksalz bei 110° C getrocknet erhalten. Wäre alles Glycerin in Ameisensäure übergegangen, so hätten 8.0189 g ameisenaurer Kalk entstehen müssen; sonach haben sich 96.99% der theoretischen Menge gebildet.

Dass der gewogene Abdampfrückstand ameisenaurer Kalk ist, zeigt die folgende Bestimmung:

0.8888 g Substanz lieferten 0.9174 g Ca SO_4 .

	Berechnet für
Gefunden	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$
Ca 30.35%	30.77%

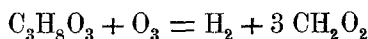
¹ H. Kiliani erhielt bei der Oxydation des Glycerins mit Silberoxyd bei Gegenwart von Kalkhydrat neben Ameisensäure grössere Mengen von Glycolsäure; eine hiebei auftretende Gasentwicklung wird nicht erwähnt. (Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 2415.)

2. 2·9235 g Glycerin von 71·64% Gehalt = 2·0932 g reines Glycerin wurden so wie früher mit 100 cm³ Wasser, 25 g Bleihyperoxyd und 10 g gelöschtem Kalk erhitzt und als Abdampfrückstand 4·3401 g ameisensaurer Kalk erhalten, was 97·83% der theoretischen Ausbeute entspricht.

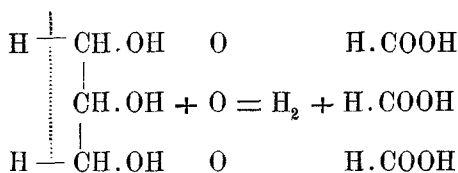
Aus 0·5625 g des Kalksalzes wurden 0·5825 g Ca SO₄ erhalten.

	Gefunden	Berechnet für Ca (HCO ₂) ₂
Ca	30·46%	30·77%

Nach den angeführten Beobachtungen ist also anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Glycerin in alkalischer Lösung folgender Process verläuft:



Findet auch dieser Process nicht vollkommen quantitativ statt, so sind doch die durch Nebenprocesse zersetzten Glycerinmengen höchst unbedeutend, und können wir uns den wichtigsten wenn nicht alleinigen Vorgang auch folgendermassen denken:



Äthylenalkohol.

Beim Erwärmen von Äthylenalkohol mit Bleihyperoxyd und Ätzkali unter Zusatz von Wasser findet eine Gasentwicklung statt, welche noch lebhafter ist, als die bei Glycerin beobachtete. Als wichtigstes Umwandlungsproduct des Äthylenalkohols wurde wieder Ameisensäure gefunden; Kohlensäure konnte nur in minimaler Menge entstanden sein, Oxalsäure findet sich hier ebenso wenig wie beim Glycerin.

Um auch hier die quantitativen Reactionsverhältnisse festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt, wobei ein durch Elementaranalyse als chemisch rein erkannter Äthylenalkohol zur Verwendung kam:

2·9990 *g* Äthylenalkohol wurden mit 10 *g* Atzkali, 50 *g* Bleihyperoxyd und 100 *cm*³ Wasser in einem Kolben allmählig bis zum Kochen erwärmt und — solange es anging — das entweichende Gas gesammelt. Nach vierstündigem Erhitzen war die Gasentwicklung schwach, aber nicht ganz zu Ende. Es wurden 733 *cm*³ Gas von 24° C und 740 *mm* Druck (entsprechend 636·4 *cm*³ von 0° C und 760 *mm* Druck) gesammelt; wenn auf 1 Molekül Äthylenalkohol sich 1 Molekül Wasserstoff bildet, so würden aus obiger Menge 1079 *cm*³ Wasserstoff entstehen.

Somit wurden also nahezu 59% der theoretischen Menge erhalten.

Die Flüssigkeit wurde dann noch zwei Tage lang am Wasserbade erwärmt und ebenso wie beim Glycerin untersucht.

Von der auf $\frac{1}{4}$ Liter gebrachten filtrirten Flüssigkeit wurden 100 *cm*³ mit Phosphorsäure übersättigt, und die darin enthaltene Ameisensäure abdestillirt. Zur Neutralisation des Destillates waren 33 *cm*³ Normalnatronlauge nöthig, welche 3·795 *g* Ameisensäure entsprechen.

Würde der gesammte Kohlenstoff des Äthylenalkohols in Ameisensäure übergegangen sein, in welchem Falle aus 1 Molekül des Äthylenalkohols 2 Moleküle Ameisensäure entstehen, so hätten 4·4500 *g* Ameisensäure erhalten werden müssen. Es ist also 85·3% der theoretischen Ausbeute gefunden worden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·1027 *g* Glycol mit 15 *g* Ätzkali, 40 *g* Bleihyperoxyd und 150 *cm*³ Wasser zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, jedoch auch keine höhere Ausbeute an Ameisensäure erzielt. Es wurden nämlich 84·7% der berechneten Menge gefunden, da 57·5 *cm*³ Normalnatronlauge zur Absättigung des Destillates erforderlich waren.

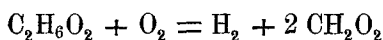
Das genau neutralisirte Destillat wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt und durch Umsetzung mit Bleiacetat hieraus das Bleisalz dargestellt, welches in glänzenden Nadeln auskrystallisirte.

1·5247 *g* desselben lieferten bei der Analyse 1·5569 *g* PbSO₄, entsprechend 69·75% Pb; ameisen-saures Blei fordert 69·69% Pb.

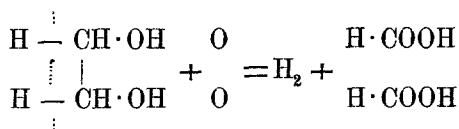
Entschieden verläuft der Process der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Äthylenalkohol in alkalischer Lösung langsamer

als bei Glycerin; die lebhaftere Gasentwicklung ist nur darauf zurückzuführen, dass sich hier überhaupt relativ mehr Wasserstoff bildet als beim Glycerin. Insbesondere überzeugten wir uns, dass hier auch Kalk langsamer wirkt als Atzkali, denn nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade waren noch kleine Mengen unveränderten Glycols nachweisbar.

Der Hauptvorgang beim Äthylenalkohol scheint aber demjenigen, der beim Glycerin stattfindet, ganz analog zu sein, entsprechend der Gleichung:



oder



Andere organische Substanzen wurden in den Kreis dieser Untersuchung bisher nur insoferne einbezogen, als durch einfache Versuche geprüft wurde, ob dieselben unter den erwähnten Umständen auch freien Wasserstoff abgeben. Es zeigte sich, dass dies bei folgenden Substanzen thatsächlich der Fall ist:

Erythrit, Mannit, Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Inulin und Gummi arabicum. Wir behalten uns vor, die hiebei stattfindenden Vorgänge einem eingehenden Studium zu unterziehen.