

Kristallographische Bestimmungen leisten noch mehr für die Identifizierung als die bisher beschriebenen Methoden. Der optische Charakter, die Auslöschung, der Achsenwinkel, das Kristallsystem und die Brechungsindices sind gut kennzeichnende Merkmale. Aber auch diese, vom Standpunkt des Kristallographen nicht erschöpfenden Untersuchungen, erfordern kristalloptische Kenntnisse und Erfahrungen. Kaum ein Gebiet der chemischen Literatur weist so viele Fehler auf wie die kurzen kristalloptischen Angaben, die man bei vielen organischen Substanzen findet. Manchmal springen die Widersprüche ohne weiteres in die Augen. Z. B. enthält der für das Kodein und manche andere Substanzen gebrauchte Ausdruck „rhombisches Oktaeder“ einen Widerspruch in sich, denn ein Oktaeder ist ein regelmäßiges Polyeder, das im rhombischen System unmöglich ist. Prüft man die Angaben des Schrifttums nach, so entdeckt man auch bei sehr bekannten Substanzen zahlreiche Fehler¹⁾.

Um die Brechungsindices α , β und γ zu bestimmen, muß man die Lage der Kristalle kennen. Nichtbeachtung dieser selbstverständlichen Voraussetzung hat schon viele Irrtümer verursacht.

Zur Umgehung dieser Schwierigkeit wurde von *Schroeder van der Kolk* empfohlen, das Hauptaugenmerk auf die größten und kleinsten Brechungsindices zu legen und diese an einer größeren Anzahl von Kristallsplittern zu bestimmen. Auch *Kley* hat diese Methode unter Berücksichtigung der Farbenzerstreuung geübt. Es wurden von einigen Autoren nach der Höhe der so bestimmten und auf zwei Dezimalen abgekürzten Brechungsindices und nach dem Grad der Doppelbrechung Tabellen zusammengestellt, die zur Identifizierung der einzelnen Substanzen dienen sollten. Vergleicht man die von verschiedenen

Untersuchern angegebenen größten und kleinsten Brechungsexponenten untereinander, so findet man oft weitgehende Unterschiede, die die praktische Verwendung zum Identitätsnachweis unsicher erscheinen lassen. Die Unterschiede in den Angaben der Literatur sind zum Teil auch dadurch verursacht, daß nicht immer wasserfreie und wasserhaltige Kristalle desselben Stoffes auseinandergehalten werden (Coffein, Morphin, Kodein). Desgleichen wurden die verschiedenen Modifikationen nicht beachtet (Veronal und Morphin). Es sollte daher das Suchen nach dem größten und kleinsten Brechungsexponenten als Arbeitsmethode in der Mikrochemie aufgegeben werden.

Mit diesen Hinweisen wollen wir in keiner Weise den großen Wert kristalloptischer Untersuchungen für die Identifizierung organischer Substanzen herabsetzen. Es soll nur eindringlich betont werden, daß an solche Untersuchungen nur mit ausreichenden kristalloptischen Kenntnissen herangetreten werden darf. Das häufige Fehlen dieser Voraussetzung ist die Ursache der zahlreichen oben angedeuteten Fehler in der Literatur.

Schlußbemerkung.

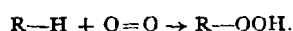
Die Kennzeichnung organischer Substanzen durch mikroskopisch-kristalloptische Methoden muß daher dem Spezialisten vorbehalten bleiben. Die Identifizierung durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Brechungsexponenten der Schmelzen unter dem Mikroskop dagegen kann von jedem Chemiker sehr leicht erlernt und in einfacher Weise erfolgreich durchgeführt werden. Die höchste Leistungsfähigkeit in der Identifizierung organischer Substanzen wird nach unseren Erfahrungen durch die Vereinigung von kristalloptischen Bestimmungen mit den Mikroschmelzpunktmethoden erreicht. [A. 85.]

Zur Frage der Oxydation von Aldehyden mit Luftsauerstoff

Von Dr. A. RIECHE, Wolken, Dozent an der Universität Leipzig

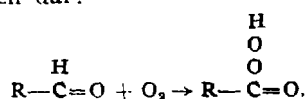
Eingep. 20. August 1938

In verschiedenen Abhandlungen wurde die Anschauung von mir vertreten, daß bei der Oxydation organischer Stoffe im allgemeinen als erste Zwischenstufen der Oxydation durch Einschieben des Sauerstoffes in eine CH-Bindung Alkyl-Hydroperoxyde entstehen¹⁾. Eine CH-Bindung verhält sich gegen Sauerstoff besonders aktiv, wenn das Kohlenstoffatom durch ungesättigte oder aromatische Reste, durch einfach oder mehrfach gebundenen Sauerstoff, wie bei Alkoholen, Äthern und Aldehyden, oder eine C=O-Gruppe, wie bei Ketonen, besetzt ist. Es findet also gleichsam nach Auflockerung der CH-Bindung eine Addition von R—H an das ungesättigte O₂-Molekül statt:



Die Erforschung des Ablaufs der Oxydation von Äthern, Aldehyden, Ketonen, Olefinen und hydroaromatischen Verbindungen mit Luftsauerstoff hat ergeben, daß die Anschauung der „Addition der organischen Reste an das Sauerstoffmolekül“ für die meisten Fälle zutreffend ist.

Diese Fragen wurden in den erwähnten Abhandlungen bereits eingehend erörtert. Die Oxydation der Aldehyde stellt sich gemäß diesen Anschauungen dann folgendermaßen dar:



¹⁾ Diese Ztschr. 44, 896 [1931]; 49, 101 [1936]; 50, 520 [1937]. Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik, Enke, Stuttgart 1936, S. 32 ff.

Als erstes definierbares Zwischenprodukt der Aldehydoxydation würde dann Persäure entstehen, die bekanntlich als solche isoliert werden kann. Persäure und Aldehyd gibt dann ein Additionsprodukt, das 2 Moleküle Säure liefert. Dieser Reaktionsablauf ist bereits Gegenstand von Veröffentlichungen verschiedener Autoren gewesen.

Von Fachgenossen wurde ich dankenswerterweise auf eine Lücke aufmerksam gemacht, die bei den bisherigen Erörterungen noch bestand: Es wurde die Tatsache nicht berücksichtigt, daß die Oxydation der Aldehyde unter gewissen Bedingungen auch zu Säureanhydriden führen kann.

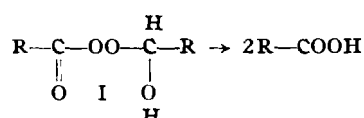
Nach einem Patent der Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger²⁾ entstehen nämlich aus Aldehyden und Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen, bei denen für einen raschen Entzug des entstehenden Reaktionswassers gesorgt wird, nicht nur Säuren, sondern auch zu erheblichen Anteilen die Anhydride der entsprechenden Säuren. Im allgemeinen werden nach den Angaben der Patentschrift 10–30% d. Th. des eingesetzten Aldehyds als Anhydrid erhalten, nur im Falle des Önanthols werden über 60% erhalten. Auf Grund dieser Ergebnisse liegt der Gedanke nahe, daß die Bildung von Säuren aus Aldehyden stets über Anhydride als Vorstufen führt.

Zunächst erhebt sich nun die Frage: Bildet sich Anhydrid als normales erstes Hauptreaktionsprodukt und die Persäure erst aus dem Anhydrid? Entsteht also Persäure vielleicht als „anomales“ Nebenprodukt? Mit einiger

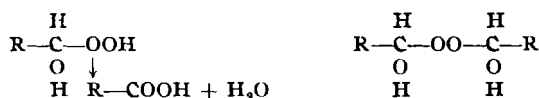
²⁾ Franz. Pat. 781 326; Chem. Ztrbl. 1935, II, 2446.

Sicherheit kann wohl behauptet werden, daß dies nicht der Fall ist. Das Anhydrid ist sicher nicht als erstes oder eines der ersten Reaktionsprodukte anzusehen. Zu der weiteren Frage, ob alle Säure über Anhydrid gebildet wird, soll noch Stellung genommen werden. Für die primäre Bildung der Persäure spricht vor allem ihre präparative Erfassbarkeit bei der Oxydation. Die Säure kann sich als solche abscheiden, oder sie kann, wenn die Oxydation bei Gegenwart von Carbonsäureanhydriden vor sich geht, als Diacylperoxyd abgefangen werden. Von besonderer Bedeutung für die Klärung des Ablaufs der Aldehydoxydation sind auch die von verschiedenen Forschern, besonders von Meerwein³⁾, Wieland⁴⁾, Briner⁵⁾ und von Kagan u. Lubarsky⁶⁾, durchgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Persäuren auf Aldehyde.

Persäuren bilden mit Aldehyden labile Anlagerungsverbindungen wahrscheinlich von der Konstitution eines Peresters des Aldehydhydrats:



die den wesentlich beständigeren Anlagerungsverbindungen von H_2O_2 an Aldehyde analog gebaut sind:



Die Untersuchungen der katalytischen Beeinflussung der Einwirkung von Persäuren auf Aldehyde und vor allem die kinetischen Untersuchungen bilden einen Beweis für den oben gegebenen Reaktionsablauf.

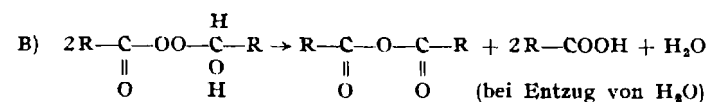
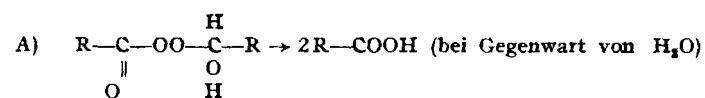
Vor kurzem wurde die Frage erörtert, ob Metallkatalysatoren, etwa Fe, die Anlagerung des Sauerstoffs an Aldehyd oder die Spaltung der Zwischenverbindung I zu Säure katalytisch beeinflussen⁷⁾. Diese Frage erscheint jetzt für das Mangan dahin entschieden, daß beide Reaktionen beeinflußt werden⁸⁾.

Die erste Stufe der Aldehydoxydation ist also die Persäurebildung, wobei noch eine lockerere Additionsverbindung zwischen Aldehyd und Sauerstoff vorausgehen kann. Dann folgt die Anlagerung der Persäure an Aldehyd zu I. Diese Reaktion geht unter mildesten Bedingungen vor sich, z. B. schon bei -41° in Toluol. Bei dieser Temperatur ergibt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante das Vorliegen einer bimolekularen Reaktion. Bei höherer Temperatur, z. B. 20° , tritt bereits Spaltung von I in 2 Moleküle Säure ein, und es ergibt sich die Konstante einer monomolekularen Reaktion⁹⁾. Hierdurch ist also das Vorliegen von zwei Teilvorgängen bewiesen, und es ist die Richtigkeit des von Wieland u. Richter seinerzeit gegebenen Reaktionsschemas im Prinzip bestätigt worden, obwohl bezüglich der beschleunigenden Wirkung des Wassers einige Meinungsverschiedenheiten bestehen. Während Wieland die Bildung von Aldehydhydrat und die Dehydrierung des Hydrats verantwortlich macht, neigen Lubarsky u. Kagan zu der Ansicht, daß durch Wasser die Zersetzung der Zwischenverbindung I beschleunigt wird.

Nun zur Frage, ob in allen Fällen erst Essigsäureanhydrid entsteht und dann Essigsäure: Wir können wohl auf Grund vorstehender Literaturangaben und Erörterungen

und im Hinblick auf den analogen Verlauf der Oxydation anderer organischer Verbindungen als sicher voraussetzen, daß zunächst peroxydische Zwischenstufen auftreten. Die erwähnten reaktionskinetischen Messungen scheinen mir darauf hinzudeuten, daß der Zerfall der peroxydischen Zwischenverbindung I in den untersuchten Fällen gleich zu Essigsäure führt und nicht erst zu Anhydrid und dann zu Essigsäure.

Es muß aber zugegeben werden, die Angaben des erwähnten Patentes der Gesellschaft für Stickstoffdünger sprechen dagegen. Wenn stets Anhydrid als Umwandlungsprodukt der peroxydischen Zwischenstufe entstände, ist es zu verwundern, weshalb sich nicht die verhältnismäßig beständigen Diacylperoxyde bilden, wie sie bei der Oxydation von Aldehyd bei Gegenwart von Säureanhydrid doch bekanntlich entstehen. In diesem Zusammenhang soll die Einwirkung von Acylperoxyden auf Aldehyde einmal untersucht werden. Überhaupt erscheint es mir notwendig, ehe zur Frage der Anhydridbildung etwas gesagt werden kann, das Gebiet noch eingehend experimentell zu bearbeiten. Vorläufig möchte ich als Arbeitshypothese annehmen, daß die Oxydation in ihren peroxydischen Anfangsstufen in allen Fällen gleichartig verläuft bis zu dem Zwischenprodukt I. Es folgt dann eine exotherm verlaufende Stabilisierungsreaktion dieser sehr labilen Verbindung. Ob dann Säure oder Anhydrid entsteht, könnte von den Reaktionsbedingungen abhängen, insbesondere von der Menge des verfügbaren Wassers. Einmal bildet sich Säure (Reaktion A) durch intramolekulare Disproportionierung von I. Oder der Persäureester des Aldehydhydrates I könnte auch in anderer Weise zerfallen (Reaktion B), so daß aus 2 Molekülen 1 Molekül Säureanhydrid, 2 Moleküle Essigsäure und 1 Molekül Wasser entstehen. Einer Äußerung darüber, welche Zwischenstufen bei dieser Art der Spaltung auftreten könnten, möchte ich mich zunächst enthalten. Durchaus möglich wäre es auch, daß Reaktion B in allen Fällen vor sich geht und erst jetzt die äußeren Reaktionsbedingungen entscheiden, ob Säureanhydrid oder Säure entsteht. Da, wie erwähnt, die Geschwindigkeit der Bildung von Säure aus Persäure und Aldehyd mit dem Wassergehalt steigt, so erscheint es als durchaus wahrscheinlich, wenn die Reaktion des Zerfalls von I bei Wasserentzug in eine ganz andere Richtung gedrängt wird, etwa entsprechend Reaktion B.



Die Richtigkeit des zur Erörterung gestellten Schemas vorausgesetzt, müßte, falls die Reaktion nur nach B verläuft, die Hälfte der Aldehydmoleküle in Säureanhydrid und die andere Hälfte in Säure übergehen. Das wird nach den Angaben des Patentes der A.-G. für Stickstoffdünger nur beim Önanthol erreicht. Bei anderen Aldehyden, also z. B. Acetaldehyd, scheint Reaktion A zu überwiegen, wenn nicht bereits ein Teil des Anhydrids schon verseift war. Ungeklärt ist allerdings noch, warum bei allen bisher bekannten Versuchen aus Persäure und Aldehyd nie Säureanhydrid, sondern nur Säuren erhalten wurden. Dies kann nicht gegen die bisherigen Hypothesen der Bildung peroxydischer Zwischenstufen und für eine direkte Anhydridbildung ins Feld geführt werden; denn es ist ein Unterschied, ob sich die Moleküle der einzelnen Zwischenstufen im angeregten Zustande der Entstehung befinden, oder ob wir von „fertigen“ inaktiven Verbindungen ausgehen.

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 118, 9 [1926].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 495, 284 [1932].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 19, 1062 [1936].

⁶⁾ Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. W. Shurnal fizicheskoi Khimii] 39, 837, 847 [1935]; Chem. Ztrbl. 1936, I, 1839, 1840.

⁷⁾ Die Bedeutung der organ. Peroxyde, I. c. S. 21.

Zusammenfassung.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Versuchsergebnisse scheint nach wie vor festzustehen, daß die erste definierte Stufe der Aldehydoxydation Persäure ist. Ebenso ist es am wahrscheinlichsten, daß sich die Persäure zunächst mit 1 Molekül Aldehyd zu einem Additionsprodukt, einem Persäureester des Aldehydhydrats, vereinigt. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß diese Zwischenverbindung

je nach den vorliegenden Bedingungen reagieren kann, indem sie Säure oder Anhydrid bildet.

Die Frage, ob die Säurebildung bei der Herstellung von Säuren aus Aldehyden durch Oxydation mit Sauerstoff immer über das Anhydrid erfolgt oder ob zwei verschiedene Reaktionen stattfinden, von denen eine zur Säure und eine andere zum Anhydrid führt, ist bisher noch ungeklärt. [A. 82.]

Anorganische Chromatographie (III. Mitteilung)

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB und GRETLE DATTLER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München

Eingegr. 13. August 1938

Einleitung.

Schon in unserer ersten Mitteilung über anorganische Chromatographie (Schwab u. Jockers)¹⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß der permutoide Charakter der Ionenadsorption an Aluminiumoxyd eine grobe quantitative Analyse durch Vergleich von Zonenlängen ermöglichen müsse. Diese Vermutung wurde durch den Ausfall der qualitativen Versuche fast stets bestätigt, jedoch wurden auch schon Abweichungen beobachtet (l. c. S. 552). An anderer Stelle²⁾ wurden auch bereits die Komplikationen angedeutet, die bei der quantitativen Chromatographie auftreten können. In der vorliegenden Mitteilung haben wir diese Störungen und die Bedingungen, unter denen eine quantitative Arbeit möglich ist, genauer untersucht.

Versuchsmethode.

Zunächst ist klar, daß wegen der nicht scharf reproduzierbaren Schüttdichte des Adsorbens die absolute Länge einer Zone nur ein sehr rohes Maß der vorgegebenen Menge eines Adsorptivs darstellt und daß daher stets Längenverhältnisse zweier Zonen auf ein und derselben Säule gemessen werden müssen³⁾.

Zu unseren Versuchen wurde technisches Aluminiumhydroxyd durch Erhitzen in Oxyd übergeführt. Neue Proben wurden jeweils mit den alten durch Adsorption einer Standardmischung verglichen, ohne daß Unterschiede in den Zonenverhältnissen gefunden werden konnten. Für quantitative Zwecke verwendet man, um gut meßbare Zonen mit ebenen Grenzen zu bekommen, zweckmäßig enge und dafür lange Säulen, deren unterer Abschluß (Watte) möglichst waagrecht und glatt ist, und füllt den Brei des Adsorbens in einem Gusse ein. Etwas besser werden die Zonen noch, wenn man durch Sieben das Oxyd auf gleichmäßige Korngröße bringt. Beim Aufgießen der zu untersuchenden 1–3 cm³ Mischlösung aus der Pipette muß man darauf achten, daß die Lösung nicht an einer Seite der Wand herabfließt, weil das von vornherein ausgebuchtete Zonenränder ergibt. Man kann entweder während des Aufgießens die Säule drehen oder einen kleinen Trichter dicht einsetzen, aus dem die Lösung langsam in einige Tropfen über der Säule stehenden Wassers tropft. Man läßt die Lösung ohne Saugen einfließen und wäscht auch ohne Saugen nach, bis die unterste gefärbte Zone nicht mehr wächst. Die Säule darf dabei niemals trocken werden, weil dann das Wachstum vorzeitig aufhört. Das beschriebene Verfahren dauert zwar länger als das Durchsaugen, jedoch werden dabei die Zonengrenzen meist waagrecht. Wo trotz dieser Maßnahmen besonders bei Trennungen noch ausgezackte Zonen entstanden, wurde ihre Länge auf verschiedenen Seiten gemessen und gemittelt.

Die untersuchten Lösungen waren 1/10 molar ohne Rücksicht auf die Wertigkeit der Ionen. Sie wurden durch Einwiegen analysenreiner Salze hergestellt und ihre Konzentration mit üblichen gravimetrischen, elektroanalytischen oder titrimetrischen Methoden genau festgelegt. Aus ihnen wurden durch Vermischen und gegebenenfalls Verdünnen die Versuchsmischungen hergestellt. Die im folgenden meistens erwähnten äquimolekularen Lösungen waren also m/10 für jede der Komponenten.

¹⁾ G.-M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 546 [1937].

²⁾ G.-M. Schwab in W. Böttger: Physikalische Methoden in der analyt. Chemie III, 1938, S. 61.

³⁾ G.-M. Schwab, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 610 [1937].

Bearbeitet wurden nur Elemente, die in der Adsorptionsreihe¹⁾ unterhalb Kupfer stehen, weil die darüberstehenden, insbesondere die dreiwertigen, wegen partieller Ausfällung und sekundärer Adsorption keine scharfen Grenzen und reproduzierbaren Zonenlängen ergeben.

Wenn die untere Zone, wie insbesondere Zink, ungefärbt und auch nicht farbig entwickelbar ist, so gibt man eine geringe Menge eines noch reihentieferen, farbigen Elements, z. B. Kobalt(II), zur Lösung zu, so daß man als Abschluß der farblosen Zone noch einen dünnen gefärbten Ring erhält.

Versuchsergebnisse.

Gleiche Anionen. Für das Salzpär CuSO₄–CoSO₄ wurde zunächst das Längenverhältnis bei gleicher Konzentration (m/10), jedoch etwas variiert Absolutmenge festgestellt. Hier kann ohne Entwickler gearbeitet werden, da beide Ionen gefärbt sind und man daher ohne weiteres erkennt, daß nach dem Waschen mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser die Kobaltzone nicht mehr wächst. Es ergaben sich auf verschiedenen Säulen die folgenden Zonenlängen:

Lösungsvolumen	2	2	?	2,8
Cu ⁺⁺	28	23	25	37
Co ⁺⁺	28	20,5	24	31,5

Die Zonen sind also angenähert gleich lang. Die reihentieferen Kobaltzone wird meist etwas kürzer als die Kupferzone. Das ist dadurch bedingt, daß die Trennung nicht ganz vollständig ist; so ist bei der Trennung Zink-Kobalt die Zinkzone immer, auch nach langem Waschen, noch schwach rosa gefärbt; ebenso dürfte auch hier ein geringer Teil des Kobalts in der Kupferzone hängenbleiben.

Sodann wurde die Proportionalität zwischen Länge und Menge für Mischungen 2:1 und 1:2 geprüft mit folgendem Ergebnis:

Verhältnis Cu/Co	1:2	1:2	2:1	2:1
Lösungsvolumen	2	2	2	2
Cu ⁺⁺	16	15	19	20
Co ⁺⁺	28	29	9,5	10

Für dieses Ionenpaar besteht also mit der erwähnten geringen Abweichung Proportionalität zwischen Menge und Länge. Ebenso wurden für das Paar CuSO₄–ZnSO₄ im Verhältnis 1:1 die Längenverhältnisse Cu⁺⁺/Zn⁺⁺ = 25/23 und 21/21 erhalten.

Ganz entsprechend verhielten sich die Ionenpaare Kupfer-Nickel (hier ist allerdings ohne Entwicklung oder mit K₄Fe(CN)₆ die untere, mit (NH₄)₂S die obere Nickelgrenze nicht leicht erkennbar; Dimethylglyoxim als Entwickler ist nicht geeignet, weil Alkohol die Zonen verzerrt und weil es auf den in der Kupferzone sekundär adsorbierten Nickelrest zu empfindlich reagiert) und Cadmium-Mangan als Sulfate. Die Nitrate ergeben grundsätzlich dieselben Verhältnisse; für Cu(NO₃)₂–Co(NO₃)₂ wurde dies schon von Schwab und Jockers¹⁾ (l. c. S. 552, Abb.) gezeigt; wir fanden dasselbe auch für Cu(NO₃)₂–Ni(NO₃)₂. Hier ist das zehnfache Volumen an Waschwasser erforderlich. Ferner war als Nitrat quantitativ analysierbar das Gemenge Kupfer-Thallium.