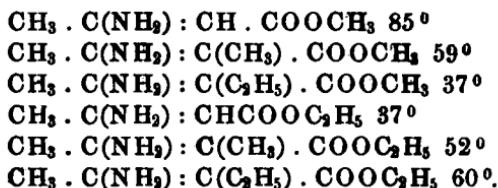
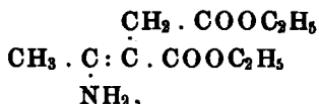


Er schmilzt bei 58—59°, so dass sich für die Amidoester folgendes merkwürdige Verhalten der Schmelzpunkte ergiebt:



Von den verschiedenen Derivaten des Acetessigesters wurde noch der Acetsuccinsäureester auf sein Verhalten gegen Ammoniak geprüft. Der hierbei resultirende Amidoacetsuccinsäureester,



bildet weisse, glänzende Prismen, die bei 72° schmelzen.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden
H      7.91	7.83 pCt.
C      55.81	55.77 ,
N      6.51	6.49 ,

### 622. Lothar Meyer: Ueber Sauerstoffüberträger.

(Eingegangen am 7. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor vierundzwanzig Jahren stellte F. Kessler<sup>1)</sup> unter der Bezeichnung der »inducirten Sauerstoffübertragung« eine Reihe von theils von ihm selbst, theils von Anderen beobachteten Fällen zusammen, in welchen die Oxydation eines Stoffes durch einen zweiten durch die Gegenwart eines dritten erheblich beschleunigt wird. Als typisches Beispiel hebe ich aus diesen Beobachtungen die Hempel'sche Titrirung der Oxalsäure durch Uebermangansäure hervor, bei welcher bekanntlich die Farbe des Chamäleons um so schneller verschwindet je mehr bereits von demselben zugesetzt wurde. Kessler zeigte, dass diese Beschleunigung der Reaction durch die Gegenwart des Manganoxydulsulfates bedingt wird, welches als Sauerstoffüberträger wirkt. Aehnliche Beobachtungen theilte um dieselbe Zeit A. Vernon-

<sup>1)</sup> F. Kessler, Pogg. Ann. 1863, 119, 218 ff.

Hinzu kommt<sup>1)</sup> mit. Nach ihm wird Oxalsäure durch Chromsäure in der Kälte nur bei Gegenwart von Mangansulfat, für sich allein jedoch nicht oxydiert; ebenso die Oxydation von schwefliger Säure durch den Sauerstoff der Luft durch dasselbe Sulfat sehr beschleunigt. Vor einigen Jahren fand Heinr. Roessler<sup>2)</sup>, dass durch die Gegenwart von Kupfervitriol die Oxydation der schwefligen Säure durch Luft in siedend heißer Lösung so erheblich abgekürzt werde, dass er darauf ein praktisches Verfahren zur Beseitigung der bei der Auflösung von Silber und anderen Metallen in concentrirter Schwefelsäure entstehenden schwefligsauren Dämpfe gründen konnte. Da Vorgänge dieser Art sowohl theoretisches wie praktisches Interesse bieten, habe ich Hrn. F. Binnecker<sup>3)</sup> veranlasst, eine Reihe von verschiedenen Metallesalzen auf die Fähigkeit, die Oxydation der schwefligen Säure zu beschleunigen, einer Prüfung zu unterziehen. Die Versuche wurden so ange stellt, dass durch Lösungen von bekannter Concentration, die in Glaskolben im siedenden Wasserbade sich befanden, gleichzeitig aus einem Gasometer Sauerstoff und aus einem kupfernen Gefässer der von A. W. Hofmann<sup>4)</sup> beschriebenen Form schweflige Säure in möglichst gleichförmigem Strome eine bestimmte Zeit (in der Regel 4 Stunden) hindurch geleitet, dann die noch vorhandene schweflige Säure durch Kohlensäure verdrängt und schliesslich der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure quantitativ bestimmt wurde. Von der gefundenen Menge derselben war natürlich, wo ein Sulfat untersucht wurde, die in demselben zugesetzte Schwefelsäure abzuziehen.

Weitaus am wirksamsten von allen untersuchten Salzen erwies sich Manganoxydulsulfat. Von  $MnSO_4$ ,  $5H_2O$  2.404 g in 200 ccm Wasser gelöst, d. i. ein Molekulargewicht in 20 Litern, lieferten jin 4 Stunden sechsmal so viel an neugebildeter Schwefelsäure als das Salz enthielt, also  $5H_2SO_4$  auf  $1MnSO_4$ . Aehnlich kräftig wirkte Manganchlorür, das unter entsprechenden Bedingungen ( $MnCl_2$ ,  $4H_2O = 197,4$  in 20 Litern) in gleicher Zeit  $4.3H_2SO_4$  gab. Kupfervitriol wurde nach verschiedenen Richtungen untersucht und zunächst bestätigt, dass seine concentrirte Lösung das unlösliche rothe Chevreul'sche schwefligsame Oxydoxydul,  $C_{n_3}S_2O_6$ ,  $2H_2O$ , liefert, die verdünntere dagegen grünes lösliches Salz, welches unter Abscheidung von einem Theile (etwa  $\frac{1}{8}$ ) des Kupfers im metallischen

<sup>1)</sup> British Assoc. 34. Meeting, 1864; Communication to the sections p. 28: «On the Rate of Chemical Change». Diese Abhandlung ist im Jahresberichte f. 1864 zwar erwähnt (S. 9), ihr Inhalt jedoch nicht wiedergegeben.

<sup>2)</sup> Dingl. pol. Journ. 1881, 242, 278.

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Tübingen, 1887.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 2667.

Zustande wieder Vitriol bildet<sup>1)</sup>). Bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff wurde viel Schwefelsäure gebildet, doch weniger als bei Anwendung des Mangansalzes. Um den Einfluss der Concentration der Lösung kennen zu lernen, wurde je  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$  und  $\frac{1}{80}$  des Moleculargewichts ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) = 248.8 g in 200 ccm gelöst, die gleiche Menge Sauerstoff (etwa 26 L) und schweflige Säure durchgeleitet und dabei auf je 1 Moleculargewicht des Salzes an neugebildeter Schwefelsäure: 0.24, 0.42, 0.80 und 0.56  $H_2SO_4$  gefunden. Im dritten Versuche mit einer 3.11 pCt.-Lösung (1 Moleculargewicht in 8 Litern) war also das Maximum der Wirkung des Salzes erzielt worden; die neu gebildete Schwefelsäure betrug hier etwa neun Zehntel der im Salze enthaltenen. Die Wirkung war aber damit durchaus nicht erschöpft. Sehr lange fortgesetzte Versuche zeigten eine ziemlich regelmässige Zunahme der Schwefelsäure mit der Zeit, die bei der 3.11 pCt.-Lösung auf 1 Cu in Lösung durchschnittlich etwa 0.23  $H_2SO_4$ , also nahezu  $\frac{1}{4}$  des Moleculargewichtes in der Stunde betrug. Um die Grenze zu finden, bei welcher die Wirkung aufhört, wurden Kupfervitriollösungen mit wachsenden Mengen Schwefelsäure versetzt und mit schwefriger Säure und Sauerstoff bei  $100^{\circ}C.$  behandelt. Erst in einer Lösung, welche 12.44 g oder  $\frac{1}{20}$  Moleculargewicht  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  im Liter und ausserdem etwa die zehnfache Menge der im Salze enthaltenen Schwefelsäure enthielt, wurde die Wirkung gering. Dem Kupfersulfat ähnlich, aber noch etwas kräftiger, wirkt das Chlorid und auch das Chlorür, trotz seiner Unlöslichkeit; etwas schwächer das Oxyd, Hydrat und sogar, wie schon Roessler angab, das Metall.

Nächst den Salzen des Kupfers wurden die des Eisens und Kobalts am wirksamsten gefunden, und zwar auch hier die Chloride etwas stärker als die Sulfate. Weniger, jedoch noch deutlich bemerkbar, wirkten die Sulfate von Nickel, Zink, Cadmium und Magnesium, während verdünnte Lösungen von Thallium- und Kaliumsulfat sowie von freier Schwefelsäure sich wie reines Wasser verhielten.

Diese Versuche bestätigen die schon von Kessler und Harcourt gemachte Annahme, dass die Sauerstoffübertragung auf einer abwechselnden Oxydation und Reduction des Ueberträgers beruhe. Dann die leicht aus einer Oxydationsstufe in die andere übergehenden Metalle sind die wirksamsten, vor allen das Mangan, dann Kupfer, Eisen und Kobalt. Dass letzterem das Nickel sich anreihet, kann nicht auffallen; dass aber diesem Zink und Cadmium nahekommen, und sogar das Magnesium noch etwas wirkt, lässt wohl darauf schliessen, dass auch diese Metalle Neigung zur Bildung von Suboxydsalzen haben, obwohl solche Salze noch nicht dargestellt wurden.

<sup>1)</sup> Vergl. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 1851, 79, 127.

Die Sauerstoffübertragung, welche man wohl passend mit dem Namen der »mittelbaren« Oxydation (statt des von Kessler benutzten der »inducirten« Oxydation) bezeichnet, erscheint der mehrfach untersuchten Chlorübertragung analog. Wie das Eisenchlorid sein Chlor an den Wasserstoff der zu chlorirenden organischen Substanz abgibt und es durch bis dahin freies Chlor (oder Brom) ersetzt<sup>1)</sup>, so betheiligt sich auch das Sauerstoff übertragende Salz an dem Vorgange, indem es die schweflige Säure oxydiert und sich dafür am freien Sauerstoffe schadlos hält.

Auffällig bleibt freilich, wenigstens auf den ersten Blick, die so oft beobachtete Thatsache, dass der leichter oxydirbare, also mit grösserer Verwandtschaft zum Sauerstoff (oder Chlor etc.) begabte Stoff von dem schwieriger oxydablen, also eine geringere Affinität besitzenden, reducirt wird. Aber diese Schwierigkeit ist eine künstlich erschaffene. Sie wird erzeugt durch die landläufige, aber unnötige Vorstellung, dass es sich hier um einen Wettstreit von Anziehungskräften handle. Von ihr ausgehend kann man freilich nicht wohl verstehen, wie die schweflige Säure das Manganoxydsalz reduciren könnte, obschon sie den Sauerstoff schwächer anzieht, als das Manganoxydsalz dies vermag. Giebt man aber diese Attractionstheorie auf, so hat man keine Schwierigkeit sich vorzustellen, dass es Stoffe gibt, an welche der Sauerstoff oder das Chlor sehr leicht hinantritt, um sie ebenso leicht wieder zu verlassen.

Tübingen, 3. November 1887.

### 623. Giacomo Ciamician: Ueber die Tetrabromide des Pyrrolyens.

(eingegangen am 10. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Magnaghi erhielt ich vor ungefähr zwei Jahren bei der Destillation des Trimethylpyrrolidylammonium-jodids mit Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff  $C_4H_6$ , der von uns Pyrrolylen<sup>2)</sup> genannt wurde:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1885, 281, 192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079.