

81. F. Krauss und Käthe Berge: Bemerkungen zu den Untersuchungen von F. Oberhauser und Mitarbeiter „Über das aktive Molekül der Oxalsäure“.

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

(Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

Vor einiger Zeit haben F. Oberhauser und Hensinger¹⁾ der Ansicht Ausdruck gegeben, daß die Oxalsäure befähigt sei, in einer zweiten, aktiven Form aufzutreten, und geglaubt, dies durch Experimente bewiesen und durch theoretische Betrachtungen erklärt zu haben. Demgegenüber konnten Krauß und Bruchhaus²⁾ zeigen, daß die von Oberhauser und Hensinger als Grundlage für die Annahme der Existenz einer aktiven Form der Oxalsäure angeführte Reaktion — in der Hauptsache handelt es sich um die Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid — viel einfacher erklärt werden kann, nämlich durch die Anwesenheit von Ameisensäure.

Am Ende einer neuen langen Abhandlung über das „aktive Molekül“ der Oxalsäure glaubte Oberhauser³⁾ in einer Arbeit mit Schormüller den experimentell bewiesenen Einwand von Krauss und Bruchhaus kurz abtun zu können, mit dem Bemerken, daß nach der nun vorliegenden Arbeit ein Eingehen auf die Kritik sich erübrige, und mit einer Aufforderung an die Genannten, nachzuweisen, daß bei seinen Versuchen sich Ameisensäure bilde.

Wenn es auch wohl richtiger gewesen wäre, wenn F. Oberhauser selbst noch einmal versucht hätte, bei seinen Reaktionen das Entstehen von Ameisensäure nachzuweisen, so haben wir doch, um die Frage der Existenz der aktiven Form der Oxalsäure zu klären, eine eingehende Untersuchung⁴⁾ über dieses Gebiet begonnen und zuerst vier grundlegende Reaktionen von Oberhauser und Mitarbeitern nachgearbeitet.

Es hat sich hierbei ergeben, daß in zwei Fällen — bei den Reaktionen zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat, sowie beim Zusammenbringen von Oxalsäure mit Ammoniumpersulfat — aus der Oxalsäure Ameisensäure entsteht, und diese die Bildung von Kalomel aus Sublimat verursacht. Im dritten Falle, beim „Aktivieren“ der Oxalsäure durch Erhitzen mit Eisen(III)-chlorid und Wasserstoffperoxyd, bildete sich zwar auch Ameisensäure, ferner zeigte sich aber, daß die Reduktion von Sublimat zu Kalomel in neutraler Lösung auch bei Abwesenheit von Oxalsäure vor sich geht. Im vierten Falle sollte eine Aktivierung durch Behandlung von Ammoniumoxalat durch den elektrischen Strom stattfinden. Die Versuche ergaben jedoch, daß die Entstehung von Kalomel schon beim Kochen von Ammoniumoxalat mit Sublimat eintritt, auch ohne Anwendung des „aktivierenden“ elektrischen Stromes. Als Ursache für die Reduktion konnte auch hier Ameisensäure festgestellt werden.

¹⁾ Oberhauser und Hensinger, B. **61**, 521 [1928].

²⁾ Krauss und Bruchhaus, B. **62**, 487 [1929].

³⁾ Oberhauser und Schormüller, A. **470**, 111 [1929].

⁴⁾ Wir werden hierüber an anderer Stelle eingehend berichten.

Es ergibt sich also, daß bei den alten und neuen, von Oberhauser und Mitarbeitern mitgeteilten Versuchen die Annahme der Existenz einer „aktiven Form“ der Oxalsäure nicht aufrechterhalten werden kann, und daß somit alle an diese geknüpften theoretischen Betrachtungen hinfällig sind.

Beschreibung der Versuche.

Versuch 1: 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure werden mit 2 ccm $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung zusammen erwärmt, bis Entfärbung eingetreten ist. Die entstandene Ameisensäure wurde nochmals nachgewiesen⁵⁾ durch Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid zu Kalomel und durch die Reaktion mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nach Krauß und Tampke⁶⁾ in der Lösung selbst und im Destillat, ferner durch Darstellung von Natriumformiat⁵⁾ aus dem Destillat.

Versuch 2: 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure und 5 ccm einer 3-proz. Ammoniumsulfat-Lösung werden zusammen erwärmt. Es bildet sich Ameisensäure, erkennbar an dem Entstehen von Kalomel aus Sublimat und dem Auftreten des orangefarbenen Bandes beim Versetzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure. Die letztgenannte Reaktion wurde in diesem Falle dadurch etwas behindert, daß durch das entstandene Wasserstoffperoxyd sich ein brauner Ring bildete. Bei den Versuchen, die Ameisensäure abzudestillieren, trat stets Zersetzung ein, erkennbar an dem Auftreten großer Mengen von Kohlendioxyd im Destillat.

Versuch 3: Nach den Angaben werden 5×10^{-4} g Atome Fe⁺⁺ und 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Oxalsäure mit und ohne Zusatz von 1 ccm 3-proz. H₂O₂ zusammen erwärmt. Es bildet sich Ameisensäure, die nachgewiesen wird durch die Reduktion von HgCl₂ und durch die Resorcin-Probe. Bei Anwesenheit von H₂O₂ wird die Probe durch das Auftreten des braunen Ringes erschwert. Eine Trennung der Ameisensäure durch Abdestillieren ist auch in diesem Falle nicht möglich da — wohl infolge der Anwesenheit des Eisens — Zersetzung eintritt. In neutraler Lösung findet die Reduktion von Sublimat zu Kalomel auch bei Abwesenheit von Oxalsäure statt.

Versuch 4: 10 ccm einer mit Essigsäure angesäuerten Ammoniumoxalat-Lösung von der von Oberhauser und Schormüller verwendeten Konzentration wurden mit Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zusammen erhitzt. Hierbei bildete sich Kalomel, auch ohne daß der „aktivierende“ elektrische Strom eingeschaltet worden war. Die Anwesenheit von Ameisensäure haben wir dann noch wie üblich nachgewiesen.

⁵⁾ Siehe hierzu: Krauss und Bruchhaus, B. 62, 487 [1929].

⁶⁾ Krauss und Tampke, Chem.-Ztg. 45, 521 [1921].