

Einwandfrei wäre das  $\alpha$ -Dilaurin darzustellen aus  $\beta$ -Monochlorhydrin. Ich habe oft versucht, diese letzte Verbindung darzustellen, aber ohne Resultat. Aber auch so wäre es eine schwere Aufgabe gewesen, aus  $\beta$ -Monochlorhydrin absolut reines  $\alpha$ -Dilaurin darzustellen. In meiner Dissertation habe ich dies ausführlicher besprochen, als es im Auszug möglich war. Die Darstellung von  $\alpha$ -Dilaurin nach der Methode von Guth halte ich für fehlerhaft; Grün hat also nicht erwiesen, daß sein festes Dilaurin<sup>1)</sup> eine  $\alpha$ -Verbindung ist. Außerdem muß sein flüssiges Dilaurin gemischt sein mit  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin oder mit chlorhaltenden Glyceriden<sup>2)</sup>.

Zum Schluß wiederhole ich noch einmal: »Die Darstellung der Mono- und Diglyceride nach der Methode von Guth und von Krafft ist zu verwerfen.« An deren Stelle empfehle ich die Methode von Grün und Theimer<sup>3)</sup>, modifiziert von mir mit Hilfe von Chlorsulfonsäure und der Jodide. Die Verwendung der Jodide an Stelle der Chloride ist dabei vorteilhaft, weil die Ausbeute an Glycerid sich verdoppelt<sup>4)</sup>.

**204. K. A. Hofmann, O. Ehrhart und Otto Schneider:  
Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. II. Mitteilung.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. April 1913.)

Bekanntlich wirken die Alkalichlorate in schwach saurer oder neutraler Lösung nur ausnahmsweise oxydierend, obwohl sie unter Wärmeentwicklung in Sauerstoff und Chloride zerfallen können. Diese Trägheit läßt sich beseitigen, wenn man nach der früheren Mitteilung von K. A. Hofmann<sup>5)</sup> spurenweise Osmiumtetroxyd zusetzt. An verschiedenen Beispielen aus der anorganischen und aus der organischen Chemie wurde gezeigt, daß so aktivierte neutrale Chloratlösungen ihren Sauerstoff glatt und vielfach auch sehr rasch an die oxydierbare Substanz abgeben, ohne daß zwischendurch niedere

<sup>1)</sup> B. 45, 3694 [1912].

<sup>2)</sup> S. 286 und 289 meiner Abhandlung.

<sup>3)</sup> Wenn Hr. Grün S. 289 und 290 meiner Abhandlung noch einmal liest, so wird er sehen, daß ich Grün und Theimer wohl genannt habe.

<sup>4)</sup> Bei  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{O.R}).\text{CH}_2\text{Cl}$  war die Ausbeute an  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{O.R}).\text{CH}_2(\text{OH})$  11%; nach Überführung in die Jodide 28%.

<sup>5)</sup> B. 45, 3329 [1912].

Oxyde des Chlors auftreten, wie dies sonst in stark sauren Lösungen geschieht.

Die Wirkungsweise des Osmiums wurde als Sauerstoffübertragung aufgefaßt in dem Sinne, daß Osmiumtetroxyd auf das gegebene Objekt oxydierend wirkt und das hierbei entstehende niedere Osmiumoxyd durch das Chlorat wieder zum Tetroxyd oxydiert wird.

Die neueren Versuche, über die wir hier berichten wollen, haben diese Ansicht bestätigt und insofern vertieft, als wir zu der Erkenntnis gelangten, daß der Oxydationsvorgang sich innerhalb einer Additionsverbindung: Chlorat  $\rightarrow$  Osmiumtetroxyd  $\rightarrow$  Objekt abspielt, in der der Sauerstoff im Sinne der Pfeile sich verschiebt.

Nach einer Äußerung von Frémy<sup>1)</sup> sollte ein flüchtiges Osmiumoxyd von noch höherem Sauerstoffgehalt als  $OsO_4$  existieren und es lag nahe, dieses als die wirksame Substanz in den von uns untersuchten Oxydationsvorgängen anzunehmen. Wir fanden aber, daß Osmiumtetroxyd aus den Chloratlösungen keinen Sauerstoff mehr aufnimmt und daß die niederen Osmiumoxyde genau so viel Sauerstoff dem Chlorat entziehen, als sie zur Bildung von Osmiumtetroxyd brauchen.

Weil Kaliumchlorat und auch Natriumchlorat unter Wärmeentwicklung: 11 Cal. bzw. 12 Cal. zerfallen können, schien es zulässig anzunehmen, daß durch das Osmiumoxyd die Sauerstoffentwicklung aus dem Chlorat katalytisch beschleunigt wird, so wie dies bekanntlich Braunstein, Eisenoxyd, Vanadinoxyd usw. tun können und daß dann der aus dem Chlorat austretende Sauerstoff unmittelbar das Objekt oxydiert.

Diese Auffassung mußte aufgegeben werden, weil weder bei festem noch bei gelöstem Chlorat durch Osmiumtetroxyd die Sauerstoffentwicklung erheblich über den sonstigen Wärmezfall hinaus gesteigert werden kann.

Dagegen sprechen sehr gewichtige Gründe dafür, als wirksame Substanz eine Addition von Chlorat an Osmiumtetroxyd anzunehmen, nämlich: 1. die Löslichkeitserhöhung von Kaliumchlorat in der neutralen Osmiumtetroxydlösung; 2. die Entfaltung eines ganz bestimmten elektromotorischen Potentials, das höher liegt als das der einzelnen Komponenten; 3. läßt die Geschwindigkeit, mit der Jod aus Jodkalium abgeschieden wird, berechnen, daß die Konzentration der wirksamen Substanz proportional ist dem Produkt aus der Osmium- und aus der Chlorat-Konzentration.

<sup>1)</sup> C. r. 38, 1008 [1905].

Weil die wirksame Additionsverbindung wasserlöslich und demgemäß ihre Oberfläche unbegrenzt ist, zeigt sie nicht die Vergiftungserscheinungen, an denen suspendierte Sauerstoffüberträger mit begrenzter Oberfläche leiden, wie z. B. das von uns näher untersuchte, vielfach ähnlich wirkende Ruthenhydroxyd.

Damit nun die Verbindung Chlorat-Osmiumtetroxyd oxydierend wirkt, muß sie sich mit dem oxydierbaren Objekt erst verbinden, sei es durch Restaffinitäten, sei es durch Adsorptionskräfte.

Dies erklärt ihre schon früher als scharf auswählend bezeichnete Wirksamkeit, die der Reaktionsfähigkeit parallel geht, mit der Osmiumtetroxyd allein gegen das Objekt auftritt. Die Stellung des Objektes in der elektromotorischen Spannungsreihe kommt nicht unmittelbar zur Geltung, wie die Indifferenz des Wasserstoffs zeigen wird, sondern die addierenden bzw. adsorbierenden Kräfte des Objektes geben den Ausschlag. So werden Stoffe mit olefinischer Doppelbindung, die leicht Halogen oder Ozon anlagern, von unserem Reagens in demselben Sinne, aber milder angegriffen als wie von Permanganat, und die stark adsorbierende amorphe Kohle wird lebhaft oxydiert, während das chemisch energischere, aber kaum adsorbierende amorphe Silicium nicht reagiert.

Die schon früher<sup>1)</sup> von uns nachgewiesene Tatsache, daß in neutraler, bicarbonat-alkalischer oder schwach saurer Lösung das Chlorat zum Chlorid reduziert wird, ohne daß Chlorit oder Hypochlorit als Zwischenstufe auftreten, erklärt sich einfach aus der Zusammensetzung des im System Chlorat  $\rightarrow$  Osmiumtetroxyd  $\rightarrow$  Objekt entstehenden niederen Osmiumoxyds. Dieses hat nach unserem Befund die Analysenformel  $Os_2O_3$  bzw.  $OsO_2 \cdot OsO_3$  und verbraucht somit bei der Regenerierung zu  $2OsO_4$  restlos den ganzen Sauerstoff aus einem Chloratmolekül.

#### Experimenteller Teil.

Die untere Grenze der noch wahrnehmbaren Aktivierung von Kaliumchlorat durch Osmium bestimmten wir an einer Lösung von 20 ccm Anilin, 20 g Kaliumchlorat in 1 l 1.8-prozentiger Schwefelsäure bei 20°.

Wir fanden, daß für je 50 ccm dieser Lösung 0.008 mg  $OsO_4$  genügen, um binnen 4 Stunden deutliche grüne Flöckchen zu liefern. Bei 0.16 mg  $OsO_4$  geschieht dies schon nach 20 Minuten. Das in der Anilinschwarz-Erzeugung bestens bekannte Ammoniumvanadinat erfordert bei 0.006 mg 70 Stunden, bei 0.12 mg 10 Stunden zur sichtbaren Grünfällung, steht also bedeutend zurück. Cersalz ist viel zu wenig

<sup>1)</sup> B. 45, 3334 [1912].

wirksam, um einen direkten Vergleich zu gestatten. Sehr nahe kommt dem Osmiumtetroxyd sowohl hinsichtlich der Anilingerün- als auch der Chinhydron-Bildung<sup>1)</sup> und der Entfärbung von Indigolösung das olivschwarze, tintenartig suspendierte Ruthenhydroxyd, wie es aus Ruthenchlorid mittels Bicarbonat erhalten wird, indem sich noch 0.005 mg bemerklich machen.

Gegen eine Mischung von 15 g Arsenik, 10 g Kaliumchlorat, 25 ccm Wasser versagen 3 mg Ruthenhydroxyd, während 0.006 mg  $\text{OsO}_4$  noch deutliche Temperatursteigerung infolge der Oxydation bewirken und 1 mg  $\text{OsO}_4$  binnen 15 Sekunden zum schäumenden Überkochen führt.

Gegen die später zu besprechende Jodkalium-Kaliumchlorat-Bicarbonat-Lösung ist Osmiumtetroxyd 100-mal wirksamer als Ruthenhydroxyd. Dieses Versagen des Ruthenhydroxyds bei seinem sonst dem Osmiumtetroxyd ähnlichen Wirkungscharakter erklärt sich daraus, daß Ruthenhydroxyd von der neutralen Chloratlösung nicht gelöst wird, sondern mit begrenzter Oberflächenentwicklung nur suspendiert bleibt, während Osmiummetall, Osmiumdioxyd und intermediäres Osmiumoxyd,  $\text{OsO}_2 \cdot \text{OsO}_3$ , von neutraler oder bicarbonathaltiger Chloratlösung rasch als Tetroxyd aufgelöst werden, mithin eine sehr viel größere Oberfläche erlangen. Die Lähmung oder Vergiftung eines Katalysators beruht aber nach Bredig auf der Veränderung, welche die Oberfläche des Katalysators durch die Adsorption des Giftes, in unserem Falle Arsenik oder Jod, erfährt und ist somit um so wirksamer, je kleiner diese Oberfläche ist.

Den Nachweis, daß durch die Chloratlösung das Osmium nur zu  $\text{OsO}_4$  und nicht zu einem von Frémy vermuteten höheren Oxyd oxydiert wird, führten wir nach folgendem neuen Verfahren aus, das wir zur Analyse osmiumhaltiger Verbindungen empfehlen wollen.

Das fragliche Osmiumoxyd wird bei Ausschluß reduzierender Substanzen mit überschüssiger, chloridfreier Kaliumchlorat-Lösung unter Zuleiten von reinstem Kohlendioxyd erhitzt und das gebildete flüchtige Oxyd in eine Vorlage getrieben, die mit einer Lösung von 3—4 ccm Hydrazinhydrat auf 200 ccm 50-proz. Sprit beschickt ist. Das in der Vorlage sich ansammelnde schwarze Oxyd wird zur Verminderung seiner Verpuffungsfähigkeit mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbad erhitzt, im Gooch-Tiegel filtriert, durch eine aus der Tiegelöffnung brennende Wasserstoffflamme vorgewärmt und schließlich nach dem Glühen und Erkalten im Wasserstoffstrom als Metall gewogen. Verfäht man, ohne diese Einzelheiten<sup>2)</sup> zu beobachten, so verpufft das schwarze Osmiumdixyd-hydrat gegen 200<sup>0</sup> unter Wasseraustritt.

<sup>1)</sup> l. c. S. 3333.

<sup>2)</sup> Otto Ruff, Z. a. Ch. 65, 429 ff., vermeidet die Verpuffung auf andere Weise.

In der bei der Destillation zurückbleibenden Chloratlösung bestimmt man das entstandene Chlorid als Chlorsilber.

Aus Kaliumosmiat,  $\text{OsO}_4 \cdot \text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten 0.5446 g Os und 0.1356 g AgCl, also auf 1 Atom Os (= 190.9) verbraucht 1 Atom O (15.91 g).

Aus Osmiumtetroxyd,  $\text{OsO}_4$ , erhalten 0.9510 g Os und weniger als 1 mg AgCl, also kein Sauerstoffverbrauch.

Das mittels Spirit aus wäßriger Kaliumosmiatlösung warm gefällte schwarze Oxyd lieferte 0.6430 g Os und 0.2648 g AgCl, also auf 1 Atom Os verbraucht 3.2 Äquiv. Sauerstoff. Das mit verdünnter Schwefelsäure aus Kaliumosmiatlösung gefällte schwarze Oxyd lieferte 0.5032 g Os und 0.1922 g AgCl, also auf 1 Atom Os verbraucht 24.43 g = 3 Äquiv. Sauerstoff und 0.5150 g Os und 0.1984 g AgCl, also auf 1 Atom Os verbraucht 24.63 g = 3 Äquiv. Sauerstoff.

Hieraus ergibt sich, daß in Chloratlösung als höchstes Oxyd nur  $\text{OsO}_4$  auftritt, und daß die schwarzen, aus neutraler oder saurer Lösung zunächst entstehenden Osmiumfällungen dem intermediären Oxyd,  $\text{OsO}_2 \cdot \text{OsO}_3$ , entsprechen. Bei langanhaltender Einwirkung von Reduktionsmitteln entsteht, wie Ruff<sup>1)</sup> und Bornemann ausführlich zeigten, stets das hydratische Osmiumdioxyd. Für die von uns untersuchten Fälle der Chlorat-Osmiumtetroxyd-Wirkungen kommt nur das anfängliche Reduktionsprodukt in Betracht. Aus seiner Zusammensetzung  $\text{OsO}_2 \cdot \text{OsO}_3$  erklärt sich die Tatsache, daß aus dem Chlorat ohne die Zwischenstufen von Chlorit bezw. Hypochlorit direkt Chlorkalium entsteht, während das Osmiumtetroxyd nach der Gleichung  $\text{Os}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 = 2\text{OsO}_4 + \text{KCl}$  regeneriert wird und dann wieder oxydierend wirkt.

Um die entgegengesetzte Auffassung zu prüfen, ob nämlich das Osmiumtetroxyd die Chlorate in der Weise aktiviert, daß es den exothermen Zerfall  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O} + 11 \text{ Cal.}$  beschleunigt, erhitzen wir:

1. 5 g Kaliumchlorat in 50 ccm Wasser und 2. dasselbe nach Zugabe von 0.03 g  $\text{OsO}_4$  während 36 Stunden auf  $180^\circ$ . Das Glas war stark angegriffen und die Reaktion stark alkalisch geworden. Das aus 1. gefällte Chlorsilber wog 3.2 mg, das aus 2. gefällte 5.4 mg.

3. 6 g Kaliumchlorat in 100 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig sowie 4. dasselbe nach Zugabe von 0.03 g  $\text{OsO}_4$  während 48 Stunden auf  $175^\circ$  erhitzt. 3. lieferte 0.218 g AgCl, 4. lieferte 0.345 g AgCl.

Man sieht hieraus, daß der Zerfall des Kaliumchlorats schon in sehr schwach saurer Lösung bei  $180^\circ$  viel beträchtlicher ist, als in schwach alkalischer Lösung, daß aber ein erheblicher Zusatz an Osmiumtetroxyd diesen Vorgang nicht bemerkenswert beschleunigt.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 65, 429.

Auch der trockne Zerfall von Kaliumchlorat wird in einer Atmosphäre von Osmiumtetroxyd kaum beschleunigt, während Kaliumosmiat, Ruthenhydroxyd, Braunstein, Vanadinpentoxyd die Zerfallstemperatur ziemlich gleichermaßen um ca.  $130^{\circ}$  herabdrücken.

Die Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium beruht also nicht auf einer Beschleunigung des Chloratzerfalles in Chlorid und freien Sauerstoff.

Für unsere Auffassung, daß die oxydierend wirkende Substanz eine Addition von Chlorat an Osmiumtetroxyd sei, spricht zunächst die Löslichkeitserhöhung von Kaliumchlorat durch Osmiumtetroxyd.

Wir fanden, daß in gesättigter Lösung auf 100 g Wasser bei  $14^{\circ}$  treffen 5.32 g Chlorat, wenn kein Osmiumtetroxyd zugegen ist. Enthält das Wasser 10 Gew.-Proz.  $\text{OsO}_4$ , so treffen auf 100 g Wasser bei  $14^{\circ} = 5.65$  g Chlorat. Diese durch das chemisch neutrale Osmiumtetroxyd bewirkte Erhöhung der Löslichkeit des Kaliumchlorates weist auf die Bildung einer Additionsverbindung dieser beiden Stoffe hin.

Daß diese Additionsverbindung die oxydierend wirkende Substanz sei, folgt aus den Messungen des Oxydationspotentials, die Hr. Dr. Pfeleiderer ausführte.

Die angewandte Lösung enthielt 1 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0.5 g  $\text{NaCl}$ , 5 g  $\text{NaClO}_3$  auf 100 ccm. Als Elektrode diente ein Platinblech von 1 qcm mit angeschweißtem Platindraht. Um die Konzentration der Wasserstoffionen konstant zu halten, wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Gegengeschaltet war die  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomel-Elektrode. Es ergab sich, daß die Lösung ohne Osmium ein schwankendes Potential von 0.1—0.15 V zeigt, das aber nach Zusatz von 0.01 g  $\text{OsO}_4$  auf 50 ccm bis 0.34 V steigt und den auch nach wiederholtem Ausglühen des Platinbleches gut reproduzierbaren Wert von 0.32—0.34 V beibehält. Osmiumtetroxyd ohne Chlorat gibt in der sonst gleichen Lösung das Potential 0.25 V mit guter Konstanz.

Die Leitfähigkeit der Lösung von 1 g  $\text{OsO}_4$  auf 100 ccm des hier verwendeten destillierten Wassers beträgt  $\lambda_{18} = 1.09 \times 10^{-5}$ , die des destillierten Wassers selbst  $\lambda_{18} = 0.5 \times 10^{-5}$ . Die molekulare Leitfähigkeit des  $\text{OsO}_4$  folgt daraus  $\lambda_{\text{mol}} = 0.15$ , der Dissoziationsgrad beträgt ca.  $\frac{1}{2000}$  von dem einer stärkeren Säure.

Das Osmiumtetroxyd ist also chemisch neutral und keine Säure.

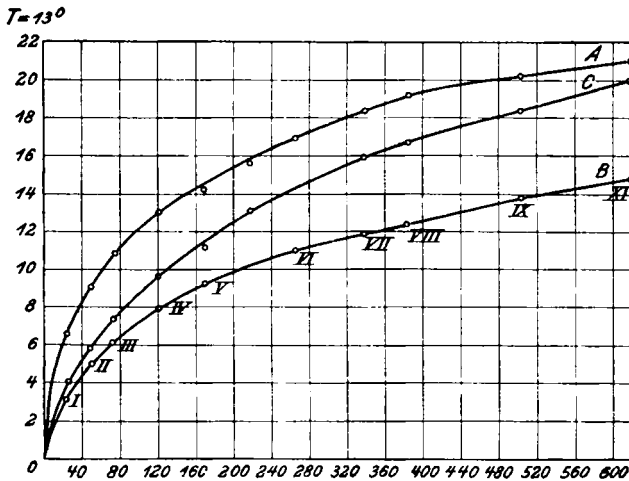
Das Vorausgehende lehrt, daß aus Osmiumtetroxyd und Natriumchlorat eine Substanz von bestimmtem und erhöhtem Oxydationswert entsteht. Da nun weder ein höheres Chlorat noch ein höheres Osmiumoxyd in Frage kommen, bleibt die Annahme einer Verbindung von Chlorat mit Osmiumtetroxyd übrig, in der man die oxydierende Substanz zu erblicken hat.

Weil diese ein Potential von 0.32—0.34 V zeigt, wird sie Jod, dessen entsprechendes Potential nur 0.29 V ist, aus Jodkalium frei

machen, nicht aber Brom aus Bromkalium, da für Brom das Potential 0.76 V gilt.

In der Tat macht eine mit Osmium aktivierte Kaliumchloratlösung weder bei kohlensaurer noch bei essigsaurer Reaktion aus Bromkalium Brom frei, während aus Jodkalium Jod ausgetrieben wird.

Einzelheiten über diesen Vorgang bringt die folgende graphische Darstellung, in der die Abszissen die Stunden bedeuten, die Ordinaten die für je 10 ccm zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. Um den Säuregrad konstant zu halten, wurde dauernd ein sehr langsamer Kohlensäurestrom zugeführt.



A pro 1 l: 0.0943 Mol  $\text{NaClO}_3$ , 0.9638 Mol KJ und 10 ccm 2-proz. Osmiumlösung und 100 g Kaliumbicarbonat.

B pro 1 l: 0.0943 Mol  $\text{NaClO}_3$ , 0.9638 Mol KJ und 3.333 ccm 2-proz. Osmiumlösung und 100 g Kaliumbicarbonat.

C pro 1 l: 0.2201 Mol  $\text{NaClO}_3$ , 0.9638 Mol KJ und 3.333 ccm 2-proz. Osmiumlösung und 100 g Kaliumbicarbonat.

Bis zu Punkt VIII ist die jeweilige Geschwindigkeit der Jodausscheidung für A annähernd dreimal so groß als für B, weil die Konzentration an dem wirksamen Chlorat-Osmiumtetroxyd für A dreimal größer ist als für B. Weiterhin aber werden die Geschwindigkeiten kleiner und nähern sich schließlich bei 1000 Stunden, wie besonders ermittelt wurde, dem Nullwert. Die Reaktion steht dann still, und zwar für A bei 0.213 Grammatom freiem Jod pro Liter, für B bei 0.165, für C bei 0.228, während die vollständige Jodausscheidung rund das Drei- bis Vierfache liefern müßte.

Dieses Stillstehen kann nicht durch eine gegenläufige Reaktion verursacht sein, weil dann die Gleichgewichtskonzentrationen für A

und *B* gleich sein müßten, da die Menge eines Katalysators auf die Gleichgewichtslage keinen Einfluß hat. Man muß annehmen, daß der Katalysator unwirksam wird, womit übereinstimmt, daß ohne den Zusatz von Osmium überhaupt kein Jod abgeschieden wird. Unwirksam kann aber in unserem Falle der Katalysator nur durch das freigemachte Jod werden. Wie der Vergleich von *C* mit *B* lehrt, ist auch die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit nicht einfach der Konzentration an Natriumchlorat proportional. Das Natriumchlorat ist also nicht selbst unmittelbar der auf das Jodkalium wirkende Stoff, sondern sein Einfluß ist geringer als seiner jeweiligen Konzentration entspricht; er macht sich aber besonders auffällig dahin geltend, daß er den Katalysator länger, d. h. bis zu höheren Jodkonzentrationen hinauf wirksam erhält.

Daraus folgt, daß eine Verbindung von  $\text{NaClO}_3$  mit  $\text{OsO}_4$  die auf das Jodkalium wirkende Substanz ist. Nach dem Vorausgehenden wird sie durch steigende Jodkonzentrationen vermindert und schließlich fast aufgehoben.

Die genaue rechnerische Durchführung ergibt, daß man folgende Wechselwirkung zwischen freiem Jod, Chlorat und Osmiumtetroxyd annehmen kann:  $\text{OsO}_4 \cdot \text{NaClO}_3 + 2\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{OsO}_4 \cdot \text{J}_4 + \text{NaClO}_3$ .

Daraus ergibt sich die jeweilige Konzentration der wirksamen Additionsverbindung  $[\text{OsO}_4 \cdot \text{NaClO}_3] = \frac{[\text{Gesamt-Osmium}^1] [\text{NaClO}_3]}{K[\text{J}_2]^2 + [\text{NaClO}_3]}$  und der Verlauf der Kurven läßt sich befriedigend hieraus berechnen.

#### Neue Beispiele für die oxydierende Wirkung.

Entsprechend ihrem ausgeprägten Oxydationspotential ist die Vereinigung von Osmiumtetroxyd mit Chlorat ein kräftiges Oxydationsmittel.

So wird z. B. das aus Mercuronitrat mit Kalilauge gefällte Gemisch<sup>2)</sup> von Quecksilberoxyd und fein verteiltem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unter aktivierter konzentrierter Kaliumchloratlösung allmählich in reines Quecksilberoxyd verwandelt. Unter denselben Bedingungen werden die Sulfide von Blei, Kupfer, Wismut, Zinn, Antimon, Arsen zwar langsam, aber vollständig oxydiert, wobei allerdings die eventuell frei werdende Schwefelsäure beschleunigend wirkt. Aus Manganacetat-Lösung, aber nicht aus Kobalt- oder Nickelacetat wird das höhere Oxyd gefällt, desgleichen

<sup>1)</sup> Gesamt-Osmium = Summe der Additionsprodukte aus Osmiumtetroxyd mit Chlorat und mit Jod.

<sup>2)</sup> Beziehungsweise das Mercurioxyd.



aus Thalliumnitrat-Lösung, die mit etwas Bicarbonat abgestumpft wurde.

Im Wasserstoffstrom ausgeglühtes Elektrolyteisen (Franz Fischer) wird bei 20° 1. von gesättigter Kaliumchloratlösung während 11 Tagen fast gar nicht angegriffen. 2. Unter denselben Bedingungen aber mit einem Gehalt von 0.01 %  $\text{OsO}_4$  wirkt die Lösung schon nach 1 Stunde sehr auffällig ein und binnen 11 Tagen ist das Eisen fast ganz in Hydroxyd verwandelt. Die hierbei gebildeten Mengen von Chlorkalium verhalten sich für  $\frac{1}{2}$  wie  $\frac{1}{200}$ .

Eine blank reduzierte Kupferspirale zeigt in gesättigter Kaliumchloratlösung auch nach 2 Monaten keinen Angriff, während nach Zusatz von 0.02-proz.  $\text{OsO}_4$  schon nach 1 Tag grünliche Flöckchen auftreten.

Bleidraht wird zu Bleioxyd, desgleichen Zink und Aluminium unter Beseitigung der Passivität oxydiert. Zinn wird zu Zinnsäure, Mangan zu Mangandioxyd oxydiert.

Besonders interessant ist das Verhalten der verschiedenen Kohlesorten gegen unser Reagens. Diese Versuche hat Hr. Schumpelt ausgeführt. Taucht man einen mit Zuckerlösung getränkten, dann in Ruß-Umbüllung geglühten Kohlefingertiegel als Elektrode in 10-prozentige Natriumchloratlösung, die sich in einer als Gegenelektrode montierten Platinschale befindet, so zeigt der Voltmeter sofort einen Ausschlag von 0.02 Volt, der sehr schnell auf 0.008 Volt und dann langsamer bis 0.0024 Volt zurückgeht. Nach einer mehrere Minuten währenden Unterbrechung des Stromkreises zeigt sich bei erneutem Schließen wieder ein Ausschlag von 0.02 Volt, der dann ebenso abfällt wie das erstmal.

Wiederholt man den Versuch unter Zusatz von 0.01 g  $\text{OsO}_4$  auf 100 ccm der Natriumchloratlösung, so erhält man als momentane Anfangsspannung 0.05 Volt, die dann gegen 0.01 Volt abfällt.

Diese in elektrochemischer Richtung von uns noch weiter zu verfolgende Beobachtung lehrt zunächst, daß Kohle auf Chloratlösung einwirkt und daß dies in sehr verstärktem Maße geschieht, wenn etwas Osmium zugegen ist.

In der Tat entwickelt reiner, frisch ausgeglühter Lampenruß (10 g) mit 29 g  $\text{NaClO}_3$ , 100 ccm Wasser und 0.04 g  $\text{OsO}_4$  bei 150° solche Mengen Kohlensäure, daß das Einschmelzrohr nach 1 Stunde mit großer Gewalt gesprengt wird.

Erwärmt man dieselbe Mischung im offenen Rohr im Wasserbad, so entweicht ein andauernder Strom von Kohlensäure und das Chlorat wird so weit reduziert, daß nach 20 Stunden 14.05 g Chlorsilber aus-

fallen. Zudem enthält die Flüssigkeit Mellitsäure, die als Bariumsalz erkannt wurde. Die noch verbleibende schwarze Substanz löst sich in Ammoniakwasser mit tief brauner Farbe. Derselbe Versuch, aber ohne Osmiumzusatz gibt nur sehr wenig Kohlensäure und binnen 20 Stunden nur 0.117 g Chlorsilber.

Ganz ähnliche Ergebnisse lieferten unsere Versuche mit stärkst geglühter Rohrucker-Kohle. Gasretorten-Kohle und selbst Brodie-Graphit werden von unserem Reagens oxydiert, wenn auch viel langsamer als die amorphen Kohlen.

Um die Wirkung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen auf aktivierte Chloratlösung kennen zu lernen, füllten wir Hempel-Pipetten mit je 200 ccm 10-prozentiger Natriumchloratlösung und setzten zu 1. 0.04 g  $\text{OsO}_4$ , zu 2. 0.04 g  $\text{PdCl}_2$ , zu 3. 0.04 g  $\text{OsO}_4$  + 0.04 g  $\text{PdCl}_2$ . Für gleiche Zeiten absorbierte 1) 0 ccm Wasserstoff, 2) 17 ccm Wasserstoff, 3) 10 ccm Wasserstoff. Selbst nach wochenlanger Einwirkung verbraucht die Osmiumchloratlösung keinen Wasserstoff. Dies muß besonders auffallen, weil nach dem Vorausgehenden Stoffe, die in der Spannungsreihe edler als Wasserstoff sind, z. B. Kupfer, Quecksilber, oxydiert werden.

Diese Ausnahme wird man leicht verstehen, wenn man sich an das eingangs Gesagte erinnert, wonach die Bedingung für die Wirksamkeit der Chlorat-Osmiumlösung darin liegt, daß sich der zu oxydierende Stoff zunächst additionsweise anlagert. Weit besser als für das in sich gesättigte<sup>1)</sup> Wasserstoffmolekül ist diese Voraussetzung bei dem auch sonst additionsfähigen Kohlenoxyd erfüllt.

Für gleiche Zeiten absorbierte 1) 3.2 ccm  $\text{CO}$ , 2) 5 ccm  $\text{CO}$  und 3) 76 ccm  $\text{CO}$ . Die Wirkung auf Kohlenoxyd ist bei 3. viel größer als der Summe aus 1. und 2. entspricht. Es liegt also hier ein Fall vor, daß zwei gleichzeitig anwesende Katalysatoren nicht addiert, sondern potenziert wirken. Wahrscheinlich oxydiert die Chlorat-Osmiumlösung das an den Palladiumteilchen adsorbierte Kohlenoxyd und macht diese so von neuem wirksam.

Das im Vergleich zum Kohlenoxyd noch leichter addierende Äthylen wird gemäß unserer Annahme viel schneller aufgenommen und wie besondere Versuche ergaben, zu Äthylenglykol oxydiert.

Für gleiche Zeiten absorbierte 1) 26 ccm Äthylen, 2) 21.8 ccm, 3) 83.5 ccm. Also auch hier zeigt 3) mehr als die Summe von 1) + 2).

Ähnlich dem Äthylen werden seine Abkömmlinge an der Doppelbindung hydroxyliert, wenn sie mit der durch Osmium aktivierten Natriumchloratlösung erwärmt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. auch die auffallend geringe Reaktionsfähigkeit des gasförmigen Wasserstoffs gegen Permanganat.

Allylkohol lieferte für 6 g bei 50°, bis der Geruch verschwunden war, 9 g rohes und 7 g fraktioniertes Glycerin. Glycerin selbst wird bei mittleren Temperaturen kaum oxydiert.

Fumarsäure wird glatt zu Traubensäure, Maleinsäure zu Mesoweinsäure oxydiert.

10 g Fumarsäure mit 100 Wasser, 5 g Soda, 12 g  $\text{NaClO}_3$ , 0.02 g  $\text{OsO}_4$ , 6–10 Stunden lang auf 40° erwärmt, scheidet nach dem Erkalten 7 g primäres traubensaures Natrium ab in Gestalt von monoklinen dicken Krystallen.

0.1593 g mit Bleichromat verbrannt: 0.1465 g  $\text{CO}_2$  und 0.0582 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2513 g Sbst.: 0.0937 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6\text{Na} + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 25.26, H 3.68, Na 12.1.

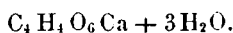
Gef. » 25.12, » 4.07, » 12.30.

Aus dem Filtrate wurde mit Chlorcalcium und Essigsäure das sehr charakteristische traubensaure Calcium gefällt: 4 g.

Die Identifizierung mit traubensaurem Calcium erfolgte nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurer Lösung unter Fällung mit Ammoniak und Essigsäure durch den direkten Vergleich mit einem aus reiner Traubensäure dargestellten Präparat wie durch die vollständige Analyse, die scharf auf  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$  stimmte.

Maleinsäure 10 g lieferte bei ähnlicher Behandlung zunächst mesoweinsaures Kalium, aus dessen Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak 16 g schön krystallisiertes mesoweinsaures Calcium gefällt wurden. Dieses wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und Essigsäure nach einigen Stunden in triklinen, viereckigen, doppelbrechenden schief auslöschenden Platten erhalten, die mit dem aus Mesoweinsäure erhaltenen Vergleichspräparat vollkommen übereinstimmten.

Auch die Elementaranalyse stimmte genau auf die für mesoweinsaures Calcium in der Literatur angegebene Formel



Der Zusatz von Carbonat in solchen Fällen hat den Zweck, zu verhüten, daß infolge stark saurer Reaktion unterchlorige Säure oder Chlordioxyd auftritt; doch soll die Reaktion nicht ausgeprägt alkalisch sein, weil sonst die oxydierende Kraft erlahmt. Deshalb empfiehlt es sich, bei Stoffen, die gegen die niederen Chloroxyde empfindlich sind, einen mäßigen Überschuß von Acetat oder Bicarbonat anzuwenden. Ob das Reagens jeweils wirkt, erkennt man an dem Auftreten bzw. Fortschreiten der Chloridbildung mittels Silbernitrat.

Zimtsäure wird, hältig neutralisiert, von unserem Reagens bei niederer Temperatur zu Dioxy-zimtsäure oxydiert. Indessen tritt schon bei 20° bald der Geruch nach Benzaldehyd auf und beim Kochen erhält man aus 10 g Zimtsäure 5.5 g Benzaldehyd.

Leitet man Acetylen unter Druck in das Reagens, so entsteht neben Essigsäure eine, ammoniakalische Silberlösung reduzierende, Säure: vermutlich Glyoxalsäure.

Gegen Benzol, Toluol oder Naphthalin ist das Reagens selbst bei 125° fast wirkungslos. Anthracen wird, wie schon früher<sup>1)</sup> mitgeteilt, zu Anthrachinon oxydiert. Vollkommen hydrierte Systeme, wie Cyclohexan und Cyclohexanol, sind bei 125° nahezu indifferent.

Dagegen werden Phenole gut oxydiert: Phenol selbst liefert bei 125° eine rubinrote Lösung und ein braungelbes Pulver.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol geben dunkle Produkte, die sich in Lauge mit grün- bzw. braunschwarzer Farbe lösen.

Eigenartig ist die Wirkung gegen  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Aminosäuren. Z. B. wird annähernd neutralisierte Milchsäure bei 40--50° zu Aldehyd und Kohlensäure oxydiert, nebenher entsteht ein wenig Oxalsäure. Aldehyde selbst werden, wie schon früher<sup>2)</sup> erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen.

Alanin liefert beim Destillieren mit aktivierter Chloratlösung Aldehyd und Ammoniumcarbonat neben etwas dunkler Substanz. Glykokoll scheidet bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Bicarbonat eine braune humusartige Fällung aus, daneben treten Ammoniak und Oxalsäure auf.

Hier wie in allen bisher untersuchten Fällen beruht die Wirksamkeit der aktivierten Chloratlösung auf dem an der Schwärzung leicht erkennbaren Angriff des Objektes durch das Osmiumtetroxyd. Die im osmiumsauren Kalium,  $\text{OsO}_3\text{NK}$ , evidente Affinität des Osmiums zum Stickstoff äußert sich auch in der rapiden Einwirkung des Osmiumtetroxyds auf eine Lösung von Glykokoll in Bicarbonat und vermittelt wohl die starke physiologische Wirksamkeit der Osmiumpräparate.

Zum Schlusse drücken wir der hiesigen Auergesellschaft, insbesondere Hrn. Direktor Dr. F. Blau, für die freundliche Überlassung einer größeren Menge Osmium unseren besten Dank aus.

<sup>1)</sup> B. 45, 3334 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 3331 [1912].