

Folgendes waren die Resultate:

Gehalt an Na_2CO_3	Reaction.
0.005 g	Starke Trübung.
0.0005 g	Sehr deutliche Trübung.
0.00005 g	Bei genauer Beobachtung Trübung noch deutlich zu erkennen.

Durch Umrechnen ergibt sich, dass es möglich ist, vermittelt des beschriebenen Apparates noch 0,02 Milligramm Kohlensäure nachzuweisen.

Diese Angaben mögen zur Beurtheilung der erreichbaren Empfindlichkeit genügen.

Heidelberg, im Juli 1887.

548. C. Wurster: Ueber Oxydationen durch Wasserstoff-superoxyd.

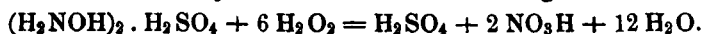
(Eingegangen am 13. August.)

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Kohlehydrate und organische Säuren habe ich vor Kurzem an anderem Orte berichtet¹⁾. Es zeigte sich hierbei, dass die organischen Säuren von dem Wasserstoffsuperoxyd rasch zu Kohlensäure verbrannt werden, besonders die Oxalsäure, während die höheren Fettsäuren und die fetten Oele sich als ziemlich beständig diesem Oxydationsmittel gegenüber erwiesen, ebenso Rohr- und Traubenzucker, während gekochte Stärke zuerst Erythroextrin bildet, dann langsam verzuckert wird.

Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin.

Lässt man schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin bei 40° auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so wird die Flüssigkeit unter geringer Sauerstoffentwicklung rasch intensiv sauer.

Schwefelsaures Hydroxylamin wird hierbei quantitativ oxydirt zu Schwefelsäure und Salpetersäure nach der Gleichung:



¹⁾ Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

Verdunstet man das überschüssige Wasser auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand, so steigt das Thermometer rasch auf 120° C. und es destillirt in quantitativer Menge die 68 procentige Salpetersäure über, es steigt dann das Thermometer plötzlich auf 330°, das Destillat ist reines Schwefelsäurehydrat.

Salzsaures Hydroxylamin wird durch Wasserstoffsuperoxyd unter denselben Umständen quantitativ zu Salzsäure und Salpetersäure oxydirt nach der Gleichung:



Dies Resultat ist um so auffallender als bis jetzt bei der Oxydation des Hydroxylamins, hauptsächlich die Bildung von Stickoxydul und Stickoxyd beobachtet wurde ¹⁾.

In alkalischer Lösung hingegen verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd wie die von andern Forschern angewandten Oxydationsmittel, doch kann hierbei immer das Auftreten von salpetriger Säure nachgewiesen werden. Auch bei der Oxydation des Hydroxylamins durch Kupfersulfat in alkalischer Lösung und zwar benutzte ich Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur, tritt salpetrigsaures Salz auf. Griess'sches Reagens giebt mit der eingeeengten Mutterlauge einen tief braunrothen Niederschlag.

Trotz der Intensität der Griess'schen Reaction ist jedoch die Menge der salpetrigsauren Salze nur eine geringe. Wiederholt wurde bei der quantitativen Bestimmung durch Titration der salpetrigen Säure mit übermangansauerm Kali nur 0.5 bis 0.8 pCt. salpetrige Säure gefunden. Dies ist leicht erklärlich, da Victor Meyer nachgewiesen ²⁾, dass schwefelsaures Hydroxylamin und salpetrigsaures Natron in Stickoxydul und Wasser zerfallen.

Hydroxylamin, Wasserstoffsuperoxyd und Phenol.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Phenol ein Hydroxylaminsalz und Wasserstoffsuperoxyd, so tritt in der Kälte langsam eine Gelbfärbung auf, bei 40° entsteht rasch die für das Nitrosophenol charakteristische Färbung. Schüttelt man nach einiger Zeit die Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten das Nitrosophenol in braunen Krystallen. Ist noch unverändertes Phenol vorhanden, so gelingt es nur schwierig, das Nitrosophenol zum Krystallisiren zu bringen, jedoch wird die Lieberman'sche Reaction beim Zufügen von Schwefelsäure immer erhalten. Der Liebermann'sche Farbstoff lässt sich aus der concentrirten alkalischen Lösung die in Folge von Reduction zuweilen gelb oder nur roth gefärbt ist, leicht durch Amylalkohol aus-

¹⁾ Donath, diese Berichte X, 766.

²⁾ V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 175, 141.

schütteln, die blaue Lösung des Amylalkohols giebt beim Schütteln mit Wasser den Farbstoff an dieses ab und kann der Liebermannsche Farbstoff auf diese Art und Weise leicht rein gewonnen und durch sein charakteristisches Verhalten im Spectralapparat erkannt werden.

Wasserstoffsuperoxyd und Phenylhydrazin.

Uebergiesst man Phenylhydrazin mit Wasserstoffsuperoxyd, so löst sich das Hydrazin zuerst auf, dann trübt sich die Flüssigkeit unter Gelbfärbung und einer starken Gasentwicklung. Schon beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf zeigt es sich, dass das gelbe Oel aus einem mit Wasserdampf leicht flüchtigen und einem schwer flüchtigen Antheil besteht. Beim Fractioniren des Destillats geht die Hauptmenge bei 80.5° C. über, die Prüfung des farblosen Productes zeigte, dass reines Benzol vorlag. Mit Salpetersäure nitriert entstand rasch Nitrobenzol, aus diesem wurde durch weiteres Nitriren Dinitrobenzol gewonnen, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 89° zeigte.

Das schwer flüchtige Oel wurde nochmals mit Wasserdampf übergetrieben und zeigte die Eigenschaften des von Griess beschriebenen Diazobenzolimid. Letzteres wurde von E. Fischer nur bei der Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Phenylhydrazin erhalten¹⁾. Ganz dieselben Producte wie durch salpetrigsaures Kali entstehen, wenn Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig auf Phenylhydrazin einwirken. Es bilden sich dann zuerst die gelben Blättchen des Nitrosoderivats des Phenylhydrazins, welche schon beim Stehen in der Flüssigkeit Diazobenzolimid bilden, ganz wie E. Fischer dies beschreibt. Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd scheinen deshalb zur Bildung von Nitrosokörpern geeignet zu sein.

Die Bildung des Benzols aus Phenylhydrazin und Wasserstoffsuperoxyd lässt voraussetzen, dass bei der Oxydation des Hydrazins, zuerst freies Diazobenzol entsteht. A. Pfülf²⁾ hat durch Oxydation der Hydrazinbenzolsulfosäure glatt Diazobenzolsulfosäure erhalten, also ebenfalls die Hydrazingruppe zu der Diazogruppe oxydirt.

Berlin, den 11. August 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

¹⁾ E. Fischer, Diese Berichte VIII, 1008.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 216.