

Nitrit veranlasst. Aber auch diese Ausnahme ist eine nur scheinbare, denn es wird, wie ich in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung nachweisen werde¹⁾, die Nitritbildung hier nicht durch das Kupfer während seiner Oxydation bewirkt, sondern durch das bei dem Vorgang entstehende Kupferoxydammoniak.

Es war Schoenbein, der zuerst den Irrthum beging, den Vorgang der Autoxydation einerseits und der Aktivirung des Sauerstoffs andererseits als nothwendig mit einander verknüpft hinzustellen, indem er allen autoxydablen Körpern die Fähigkeit zuschrieb, den Sauerstoff in erregten Zustand zu versetzen. Derselbe Irrthum lag allen später über diesen Gegenstand aufgestellten Hypothesen zu Grunde. Es war daher vor Allem nothwendig, diese irrige Auffassung zu widerlegen, den Vorgang der Autoxydation auf seine wahren Ursachen zurückzuführen und zu zeigen, dass die Fähigkeit gewisser Körper, Sauerstoffgas unter intermediärer Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu binden, weder identisch, noch überhaupt nothwendig verknüpft ist mit der weit selteneren Fähigkeit mancher Körper, den Sauerstoff zu aktivieren, d. h. ihn zur energischen Oxydation anderer, gegen Sauerstoffgas an sich indifferenten Körper zu disponiren. In späteren Abhandlungen werde ich die Ursachen erörtern, auf denen diese letztere Eigenschaft beruht.

Meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. Adler, der mich bei Ausführung der Experimente dieser und der vorigen Abhandlung eifrig unterstützte, sage ich besten Dank.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

461. Moritz Traube: Ueber die Aktivirung des Sauerstoffs.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

In meiner Abhandlung über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei Oxydationsprozessen²⁾ war ich zu dem Ergebniss gelangt, dass dieses Hyperoxyd nicht, wie man bisher annahm, durch Oxydation des Wassers mittelst aktiver Wasserstoffatome, sondern durch Reduktion von Sauerstoffmolekülen, d. h. durch Anlagerung

¹⁾ Ich habe darüber bereits im Juli 1881 in der Schlesischen Gesellschaft f. vaterl. Cultur Vortrag gehalten.

²⁾ Diese Berichte XV, 663.

von 2 Atomen Wasserstoff an 1 Sauerstoffmolekül entsteht. Die nachstehenden Versuche über die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Electrolyse verdünnter Schwefelsäure liefern einen weiteren direkten Beweis für diese Theorie.

Als Stromerzeuger diente eine Bunsen'sche Kette von 4 Elementen, als elektrolytische Flüssigkeit in der Zersetzungszelle in allen Fällen mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure.

Da es sich zunächst darum handelte, festzustellen, an welchem Pol Wasserstoffhyperoxyd auftritt, mussten die, die beiden Pole umgebenden Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand getrennt werden. Es wurde deshalb als Zersetzungszelle ein Becherglas verwandt, in welches ein (unten geschlossener) Thoncyliner¹⁾ hineingestellt war. In jedes dieser beiden Gefäße, die mit Schwefelsäure gleicher Concentration gefüllt waren, tauchte einer der beiden Pole. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Bei der elektrolytischen Zersetzung verdünnter Schwefelsäure tritt an der positiven Platinelektrode keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd auf. Da der sich am positiven Pol entwickelnde, überaus aktive Sauerstoff die kräftigsten Oxydationswirkungen auszuüben vermag, so müsste, wenn Wasser überhaupt oxydirbar wäre, am positiven Pol reichlich Wasserstoffhyperoxyd auftreten. Da dies nicht der Fall, so ist damit die frühere Hypothese über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds aus Wasser durch aktive Sauerstoffatome direkt widerlegt.

2. Dagegen bildet sich bei Anwendung von Platinelektroden Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol, wo in Folge der Entwicklung von Wasserstoff selbstverständlich nur Reduktionsprozesse vor sich gehen können.

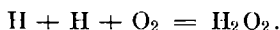
3. Die Bildung des Hyperoxyds am negativen Pol findet aber nur dann statt, wenn Sauerstoffgas zugegen ist. Sind die beiden Elektroden durch einen Thoncyliner getrennt, so dass der am positiven Pol sich entwickelnde Sauerstoff nicht zu der am negativen Pol befindlichen Flüssigkeit gelangen kann, so treten nur minimale Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auf, herrührend von der geringen Menge in der Flüssigkeit gelösten, atmosphärischen Sauerstoffs, und sich weiterhin nicht vermehrend, sondern meist nach vollendeter Absorption des

¹⁾ Alle Thoncyliner, die ich prüfte, wurden von Schwefelsäure, selbst von verdünnter, angegriffen und gaben an dieselbe Thonerde und Kali ab unter Ausscheidung von Kieselsäureflocken. Nur die Thoncyliner, die diesen Fehler in geringem Grade besitzen, sind zu den Versuchen brauchbar, da die aus dem Thon aufgelösten Bestandtheile einen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in der Zersetzungszelle auszuüben scheinen.

Sauerstoffs bald verschwindend. Leitet man aber einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit am negativen Pol (es geschieht dies am besten mittelst eines Blasebalgs, der in eine zur Capillare ausgezogene Glasröhre mündet), so nimmt die Menge des Wasserstoffhyperoxyds schon nach wenigen Minuten zu. Ebenso nimmt sie sichtlich zu, wenn bei Abwesenheit einer porösen Scheidewand der am positiven Pol austretende Sauerstoff frei in Form feiner Gasbläschen in der Flüssigkeit bis zum negativen Pol hin zu circuliren vermag. In solchem Fall bedarf es einer Zuführung von Luft nicht.

Da also Wasserstoffhyperoxyd, das nur am negativen Pol auftritt, nur durch einen Reduktionsvorgang entstanden sein kann, da ferner der hier reducirte Körper nur Sauerstoff ist, so ist damit die neue Theorie direkt erwiesen und festgestellt, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduktion passiven Sauerstoffs mittelst angelagerter Wasserstoffatome erzeugt wird. Das Wasserstoffhyperoxyd besitzt demnach einen durchaus anderen chemischen Charakter, als die Hyperoxyde der Schwermetalle, die, wie z. B. Silber- oder Bleihyperoxyd, sich nur am positiven Pol bilden, also wirkliche **Oxydationsprodukte** sind.

4. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, das Wasserstoffhyperoxyd entstehe durch direkte Vereinigung des am negativen Pol auftretenden nascirenden Wasserstoffs mit den Molekülen des Sauerstoffgases nach Gleichung



So einfach ist jedoch der Vorgang nicht, da nascirender Wasserstoff, wie ich in den vorangehenden beiden Mittheilungen bereits erwiesen habe, mit Sauerstoffgas niemals Wasserstoffhyperoxyd erzeugt. Dies geht auch schon daraus hervor, dass, wie weitere Versuche lehrten, das Material, aus dem die negative Elektrode besteht, eine wesentliche Rolle in dem Prozess spielt.

Eine auffallend grosse Menge Wasserstoffhyperoxyd tritt auf (selbstverständlich bei Zuführung von Sauerstoffgas), wenn die negative Elektrode aus Palladium besteht; weniger Wasserstoffhyperoxyd, aber immer noch reichlich, geben Platin oder Quecksilber als negative Elektrode, weit weniger Silber und Gold und die unedlen Metalle Kupfer, Blei, Zink (diese 3 letzteren nur unter gewissen, später mitzutheilenden Bedingungen). Keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd entsteht bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, wenn der negative Pol aus Kohle besteht — eine Thatsache, die direkt beweist, dass jenes Hyperoxyd nicht durch unmittelbare Verbindung des nascirenden Wasserstoffs mit Sauerstoffgas gebildet wird, denn die Wasserstoffentwicklung am negativen Pol wird durch Kohle in keiner Weise modificirt.

5. Behufs Erklärung des Einflusses, den die verschiedenen Metalle auf die Wasserstoffhyperoxydbildung bei der Elektrolyse ausüben, ist es nöthig, vorher ihr Verhalten ausserhalb des galvanischen Stroms unter sonst gleichen Bedingungen zu erörtern.

Die leicht oxydirbaren unedlen Metalle erzeugen mit Sauerstoff und sehr verdünnter Schwefelsäure fast sämmtlich Wasserstoffhyperoxyd. (Eine Ausnahme hiervon machen nur diejenigen, die, wie z. B. Arsen und Eisen, das Wasserstoffhyperoxyd sofort wieder zerstören.) Mit Sauerstoff und stärkerer Schwefelsäure (1 Theil Monohydrat auf 5—7 Theile Wasser) aber geben nur solche Metalle Wasserstoffhyperoxyd, die mit Säure keinen Wasserstoff entwickeln, wie z. B. Kupfer oder Blei. Zink giebt mit concentrirter Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd, weil es mit solcher Säure sehr energisch Wasserstoff entwickelt, der wie mehrfach erwähnt, *in statu nascendi* die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd gänzlich zu hindern vermag.

Ein anderes Verhalten zeigen die Edelmetalle, Palladium, Platin u. s. w., die sich bekanntlich an der Luft weder bei Gegenwart von Wasser, noch von verdünnter oder concentrirter Säure oxydiren und in Berührung mit diesen Körpern ausserhalb des galvanischen Stroms niemals auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd bilden.

Als negative Elektroden verhalten sich also die Metalle entgegengesetzt, wie **ausserhalb** des galvanischen Stromes. Gerade die Edelmetalle, die unter gewöhnlichen Bedingungen den Sauerstoff niemals in Wasserstoffhyperoxyd überführen, bewirken dies als negative Elektrode in der Zersetzungszelle mit Leichtigkeit. Die unedlen Metalle dagegen, die ausserhalb des galvanischen Stroms mit Sauerstoff und Wasser oder verdünnter oder concentrirter Säure sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, büssen diese Eigenschaft als negative Elektrode fast gänzlich ein.

Den Ausgangspunkt zur Erklärung dieser Erscheinungen liefert das Palladium. Dieses Metall, das an sich mit Sauerstoff und Wasser oder Säure kein Wasserstoffhyperoxyd liefert, erlangt, wie ich in der vorigen Abhandlung gezeigt habe, diese Fähigkeit, wenn es mit Wasserstoff beladen ist. Dient es als negativer Pol in der Kette, so bleibt die Entwicklung von Wasserstoff in der Zersetzungszelle gänzlich aus, weil dieses Gas mit dem Palladiumblech sofort in chemische Verbindung tritt, und das so entstehende Wasserstoffpalladium giebt, wenn man gleichzeitig Luft durch die umgebende verdünnte oder stärkere Schwefelsäure leitet, ebenso rasch Wasserstoffhyperoxyd, wie ausserhalb des galvanischen Stroms. Der elektrische Strom spielt demnach hierbei keine andere Rolle, als dass er das Palladium in die Wasserstoffverbindung überführt. Die Entwicklung von Wasserstoffhyperoxyd ist in der Zersetzungszelle um so intensiver, als aller nascirender Wasserstoff sofort mit dem Metall in Verbindung

tritt und in dieser Verbindung seinen zerstörenden Einfluss auf das Wasserstoffhyperoxyd einbüsst.

Eine ähnliche Rolle wie Palladium spielen offenbar die anderen Edelmetalle am negativen Pol der Kette. Auch sie verbinden sich unzweifelhaft zunächst mit dem hier auftretenden Wasserstoff und geben dann als autoxydable Wasserstoffverbindungen mit zutretendem Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd. Aber sie erzeugen weit geringere Mengen davon, weil einmal der Wasserstoff sich nicht so leicht mit ihnen verbindet — sie absorbiren ihn in der Zersetzungszelle nicht entfernt so vollständig wie Palladium —, dann aber auch der nicht gebundene Wasserstoff *in statu nascendi* das Wasserstoffhyperoxyd wieder theilweis zerstört.

Dass Platin als negative Elektrode an seiner Oberfläche etwas Wasserstoff bindet und dadurch positiv polarisirt wird, ist längst bekannt. Ebenso geht Quecksilber als negative Elektrode unzweifelhaft zunächst theilweis in Quecksilberwasserstoff über. Nach Versuchen von Loew¹⁾ entsteht durch Einwirkung von Zink und Quecksilber auf Wasser, namentlich dann, wenn dasselbe Platinchlorid enthält (also offenbar auf galvanischem Wege), ein sehr leicht zersetzbares Hydrogeniumamalgam. Ob Silber und Gold Verbindungen mit Wasserstoff eingehen, ist bis jetzt direkt nicht ermittelt, aber die, wenn auch sehr geringe Menge von Wasserstoffhyperoxyd, die sie am negativen Pol bei Mitwirkung von Luft erzeugen, deuten darauf hin, dass auch sie etwas Wasserstoff sich anzueignen vermögen.

Die unedlen Metalle zeigen, wie nun ebenfalls leicht erklärlich, als negative Elektrode, je nach der Concentration der angewandten Schwefelsäure, ein verschiedenes Verhalten. Taucht man eine Kupferplatte als negativen Pol in ziemlich starke Säure (1 Theil Monohydrat auf 7 Theile Wasser) und lässt 20 Minuten lang einen kräftigen Luftstrom einwirken, so enthält die Säure doch immer nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, dessen Menge sich sofort beträchtlich vermehrt, sobald man den galvanischen Strom unterbricht und nur den Luftstrom einwirken lässt. Das Kupfer büsst also die ihm an sich zukommende Fähigkeit, mit starker Schwefelsäure und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, unter dem Einfluss des negativen Stromes ein.

Nimmt man jedoch zu dem Versuch sehr verdünnte Säure, so ist der hemmende Einfluss des negativen Stroms sehr gering und das Kupfer bewirkt auch als negative Elektrode die Bildung reichlicher Mengen Wasserstoffhyperoxyd.

Die Erklärung dieser Thatsachen ist einfach folgende: Bekanntlich setzt reines Wasser dem galvanischen Strom einen fast unüber-

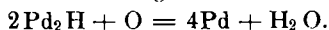
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 1, 307; Chem. Centralbl. 1871, 414.

windlichen Widerstand entgegen. Erst durch Zusatz von Schwefelsäure wird es leitungsfähig und um so mehr, je mehr Säure man zusetzt. Daher entwickelt sich in der Zersetzungszelle um so mehr Wasserstoff, je concentrirter die Säure, und da derselbe *in statu nascendi* das Wasserstoffhyperoxyd energisch zerstört, so bildet sich von letzterem um so weniger, je stärker die Säure und mit ihr die Wasserstoffentwicklung, je mehr also die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs vor der des Kupfers prävalirt.

Zink giebt an sich, (d. h. ausserhalb des galvanischen Stroms) mit Luft und sehr verdünnter Schwefelsäure sehr bald Wasserstoffhyperoxyd und zeigt diese Eigenschaft auch als negative Elektrode bei Verwendung sehr verdünnter Säure, d. h. bei sehr geringer Stromstärke. Bei Gegenwart einer mehr concentrirten Säure aber giebt es weder innerhalb noch ausserhalb des galvanischen Stroms Wasserstoffhyperoxyd, weil dann hier wie dort sich reichlich Wasserstoff entwickelt, der *in statu nascendi* das Hyperoxyd zerstört.

Fasst man das Ergebniss der Versuche kurz zusammen, so stellt sich die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd am negativen Pol als ein rein chemischer Akt dar, der mit dem galvanischen Strom nur in so weit zusammenhängt, als derselbe nascirenden Wasserstoff liefert. Es entsteht bei Anwesenheit von Sauerstoffgas um so mehr Wasserstoffhyperoxyd, je mehr Wasserstoff durch das Metall der Elektrode in gebundenen Zustand übergeführt wird.

6. Es war noch zu ermitteln, ob Palladiumwasserstoff am positiven Pol mit dem dort auftretenden aktiven Sauerstoff ebenso Wasserstoffhyperoxyd liefern würde, wie am negativen Pol mit gewöhnlichem Sauerstoff. Der Versuch ergab Folgendes: Mit Wasserstoff reich beladenes Palladiumblech absorbirt den activen Sauerstoff an der positiven Elektrode vollständig, so dass sich kein Gas an derselben entwickelt. Trotzdem entsteht hier keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd, sondern durch vollständige Verbrennung des Wasserstoffs nur Wasser nach Gleichung:



Das Palladium selbst erleidet hierbei keine Veränderung und es geht nichts davon in Lösung über, wie die Reaktion mit Schwefelwasserstoff ergibt.

Damit ist dann ein neuer, in jeder Beziehung entscheidender Beweis für die neue Theorie der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds und seine Struktur geliefert. Weder Wasser, noch Wasserstoff wird durch aktive Sauerstoffatome zu Hyperoxyd oxydirt, das allemal nur durch Vereinigung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff entsteht.

Ausserdem ist es eine bemerkenswerthe, bis jetzt wohl einzig dastehende Thatsache, dass ein Element — Sauerstoff — sowohl als Molekül, wie auch als freies Atom auf Wasserstoffpalladium chemisch einwirkt, aber hierbei verschiedene Produkte erzeugt, in dem einen Falle Wasserstoffhyperoxyd, in dem anderen Wasser. Diese Thatsache wäre ohne die »moderne« Chemie unerklärlich gewesen.

7. Besteht (wie im vorigen Versuch) die positive Elektrode aus Wasserstoffpalladium und treibt man durch die sie umgebende verdünnte Schwefelsäure einen starken Luftstrom, wirken also bei geschlossener Kette aktive (durch den Strom frei gemachte) Sauerstoffatome und passive (atmosphärische) Sauerstoffmoleküle gleichzeitig auf Wasserstoffpalladium, so zeigen sich sofort deutliche, wenn auch nur minimale Spuren von Wasserstoffhyperoxyd, aber, wenn man auch noch so heftig $\frac{1}{2}$ Stunde lang Luft hindurchtreibt, so gelingt es doch nicht, die Menge des Hyperoxyds zu vermehren. In dem Kampfe der Sauerstoffmoleküle mit den Sauerstoffatomen um den Wasserstoff in der Palladiumverbindung bleiben die letzteren Sieger. Bei Anwendung eines sehr starken Stromes würde wahrscheinlich auch die kleinste Spur von Wasserstoffhyperoxyd ausbleiben.

Unterbricht man den galvanischen Strom und damit die Einwirkung aktiven Sauerstoffs, lässt aber den Luftstrom fort dauern, so giebt das Wasserstoffpalladium selbstverständlich schon nach wenigen Minuten reichliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd.

Durch aktiven Sauerstoff büsst demnach das Wasserstoffpalladium die ihm sonst zukommende Eigenschaft ein, mit passivem Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden. Die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd wird nicht, wie man bisher annahm, durch aktiven Sauerstoff **bewirkt**, sondern im Gegentheil **verhindert**. Damit sind dann wohl die letzten Zweifel über die wahre Struktur des Wasserstoffhyperoxyds und dessen Ursprung bei Oxydationsprozessen beseitigt.

Bei vorstehenden Versuchen assistirte mir Hr. stud. phil. Hermann Traube.

Da ich aus Referaten über die erste Abhandlung »über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds« u. s. w.¹⁾ entnehme, dass die Beweisführung für die von mir dort aufgestellte Theorie mehrfach nicht richtig aufgefasst wurde, gestatte ich mir, hier nochmals einen kurzen Ueberblick über diese Theorie und deren experimentelle Grundlagen zu geben:

¹⁾ Diese Berichte XV, 663.

1. Die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung (für welche ich die Bezeichnung Autoxydation vorgeschlagen habe), von Zink, Blei, Pyrogallussäure, Gerbsäure und vieler anderer Körper, wurde bisher durch die Annahme erklärt, der sich oxydirende Körper, z. B. das Zink, spalte das Sauerstoffmolekül, indem er sich mit 1 Atom desselben verbinde und das andere als aktives Atom in Freiheit setze. Durch dieses aktive Sauerstoffatom werde das Wasser zu Hyperoxyd oxydirt. Diese Hypothese ist aus folgenden Gründen unhaltbar:

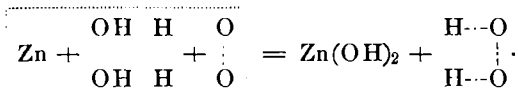
a) Bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis u. s. w. anwesende, sehr leicht oxydable Körper, wie Indigoschwefelsäure oder Ammoniak, werden, wie ich gefunden habe, nicht oxydirt, woraus die Abwesenheit aktiver Sauerstoffatome unzweifelhaft hervorgeht.

b) Es werden im Gegentheile, wie ich nachgewiesen habe, anwesende reducirbare Körper kräftig reducirt, z. B. Salpeter zu Nitrit und sogar bis zu Ammoniak. Das Wasserstoffhyperoxyd kann also nicht durch Oxydation des Wassers entstehen, denn Wasser widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, dem Ozon und der Uebermangansäure, und man kann unmöglich annehmen, dass es gerade dort oxydirt werde, wo leicht oxydable Körper intact bleiben, gleichzeitig sogar kräftige Reduktionsprocesse vor sich gehen.

c) Auch werden (wie ich nachträglich hervorhebe) die unedlen Metalle bei der langsamen Verbrennung (Autoxydation) nicht, wie jene Hypothese annimmt, in Oxyde, sondern thatsächlich allemal in Hydroxyde übergeführt.

d) Die Thatsache, dass ohne Anwesenheit von Wasser eine langsame Verbrennung nicht zu Stande kommt, bleibt durch die Hypothese unerklärt.

2. Die von mir aufgestellte, alle hierher gehörige Thatsachen einfach erklärende Theorie des Vorgangs lautet: Das Wasserstoffhyperoxyd wird nicht durch einen Oxydations-, sondern einen Reduktionsprocess erzeugt. Nicht die Moleküle des Sauerstoffs werden zerlegt, sondern die des Wassers, dessen Anwesenheit bei jeder langsamen Verbrennung nothwendig ist. Das Zink z. B., das für sich allein Wasser nicht zerlegt, vermag demselben Hydroxyd zu entziehen, wenn es durch eine zweite Affinität unterstützt wird, durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers.

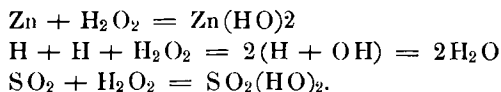


3. Das Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung von einem Sauerstoffmolekül mit 2 angelagerten Atomen Wasserstoff. Es

ist darin nicht, wie man annahm, ein Atom Sauerstoff schwächer, als das andere, sondern beide in gleicher Weise gebunden.

4. Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein leicht oxydirbarer Körper. Beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln, wie Uebermangansäure, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, unterchlorige Säure u. s. w. wird es nicht wie man bisher annahm, reducirt, sondern oxydirt. Seine Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Sauerstoff jener leicht reducibaren Körper und sein Sauerstoffmolekül wird frei. Der frei werdende Sauerstoff stammt aus dem Wasserstoffhyperoxyd allein.

5. Das Wasserstoffhyperoxyd wirkt indess auch oxydierend, aber nicht, indem es 1 Atom Sauerstoff abgibt, sondern indem es (was ich hier nachträglich hervorhebe) gewöhnlich in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird, z. B.:



So erklärt sich seine zwitterhafte Natur. Es wirkt oxydierend auf reducirende, desoxydierend auf reducibare Körper.

6. Palladiumwasserstoff erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Dissociation und erzeugt, wie alle anderen autoxydablen Körper, bei Gegenwart von Sauerstoff unter Zerlegung von Wasser nur Wasserstoffhyperoxyd, nicht aber aktive Sauerstoffatome.

7. Nascirender Wasserstoff giebt mit Sauerstoffgas weder aktive Sauerstoffatome, noch Wasserstoffhyperoxyd.

8. Wasserstoffhyperoxyd tritt nicht, wie die Hyperoxyde der Schwermetalle, am positiven, sondern immer nur am negativen Pol der galvanischen Säule und nur bei Anwesenheit von Sauerstoffgas auf, ein direkter Beweis dafür, dass es einen durchaus anderen chemischen Charakter besitzt, als jene Metallhyperoxyde und nicht ein Oxydationsprodukt des Wassers, sondern ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist.

9. Der nascirende Wasserstoff am negativen Pol der Kette giebt mit Sauerstoffgas nicht direkt Wasserstoffhyperoxyd, sondern bedarf hierzu der Vermittelung des Edelmetalls der Elektrode, mit dem er sich zunächst chemisch verbindet. Diese Wasserstoffverbindungen der Edelmetalle sind es, die bei Anwesenheit von Sauerstoffgas am negativen Pol Wasserstoffhyperoxyd bilden.

10. Am positiven Pol der Kette wird der Wasserstoff des Wasserstoffpalladiums zu Wasser verbrannt. Es entsteht hier kein Wasserstoffhyperoxyd.

11. Durch aktiven Sauerstoff (am positiven Pol der Kette) büsst Wasserstoffpalladium seine Fähigkeit, mit Sauerstoffgas Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, ein. Die Bildung dieses Hyperoxyds wird durch aktiven Sauerstoff nicht, wie man bisher annahm, verursacht, sondern verhindert.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

462. G. Tobias: Ueber die Bildung und Zersetzung des Formanilids und anderer formylirter Amine der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 4. September.)

Die Arbeit des Hrn. Menshutkin »über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids« in Nr. 12 dieser Berichte veranlasst mich, einige, grösstentheils bereits ältere Erfahrungen über Bildung und Zersetzung des Formanilids und einiger analoger Substanzen mitzutheilen.

Das Formanilid wurde von Gerhardt¹⁾ aus dem beim Destilliren von oxalsaurem Anilin gewonnenen Produkt, von A. W. Hofmann²⁾ durch Destillation von saurem oxalsaurem Anilin, auch durch Digestion von Ameisenäther mit Anilin³⁾ erhalten. Dass concentrirte Ameisensäure gerade wie Essigsäure Anilidbildung bewirkt, findet man zwar für das Formanilid in den Lehr- und Handbüchern nicht angegeben, darf aber wol als bekannt gelten. Die folgenden Versuche beziehen sich nur auf Formanilidbildung mittelst Ameisensäure.

Es war nicht meine Aufgabe, die Reaktionsgeschwindigkeit von Anilin und Ameisensäure genau festzustellen und ich führe den folgenden Versuch zunächst nur an, um ganz im Allgemeinen zu zeigen, um wieviel schneller und vollständiger als mit Essigsäure unter denselben Bedingungen die Anilidbildung mit Ameisensäure erfolgt.

30 g Anilin (1 Molekül) wurden mit 16.8 g 90procentiger Ameisensäure (1 Molekül) 15 Minuten am aufsteigenden Kühler gekocht, dann mit etwa 80 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Das abgeschiedene Oel wog 37 g; dasselbe gab zwar beim Erhitzen gegen 4 g Wasser ab, dagegen enthält die wässrige Lösung noch erhebliche Mengen Formanilid, so dass man annehmen kann, dass in dem vorliegenden Falle mindestens 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Formanilid gebildet wurden. 100 procentige Essigsäure würde nach Menshutkin in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 60, 310.

²⁾ Berl. Akad. Ber., Nov. 1866; Ann. 142, 121.

³⁾ Berl. Akad. Ber. 1865, 659.