

Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche sind aber fehlgeschlagen. Die Base bezw. ihre Salze erwies sich allen Oxydationsmitteln gegenüber als ziemlich indifferent, wenigstens konnten keine glatten Oxydationsproducte erhalten werden. Auch die von O. Fischer angewandte Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel. Erhitzt man das Chlorhydrat der Base für sich, so geht es in einen violetten Farbstoff über, welcher aber kein Fluorindin ist, sondern mehr an ein Indulin erinnert.

o-Phenylendiamin giebt bei dieser Behandlung Fluorindin, Tetraamidobenzol augenscheinlich ein Amidoderivat desselben. Das in diesem Fall erhaltene negative Resultat liefert zwar keinen directen Beweis gegen die Richtigkeit obiger Constitutionsformel, muss aber immerhin auffallen. Die Arbeiten mit dem Dinitrodichlorbenzol werden in obiger Richtung fortgesetzt.

Nietzki's organ. Laborat. an der Universität Basel.

## 298. C. Engler und W. Wild: Ueber die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs und über Superoxydbildung.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Durch die in neuester Zeit von A. Bach veröffentlichten Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde bei den Prozessen der langsamen Oxydation<sup>1)</sup> sehen wir uns veranlasst, die Resultate von Versuchen schon jetzt mitzuthemen, die wir in Fortsetzung unserer früheren Arbeiten auf ähnlichem Gebiete<sup>2)</sup> erhalten haben. Dieselben betreffen die sogenannte »Activirung« des Sauerstoffs, d. h. die in zahlreichen Fällen beobachtete, aber bis auf den heutigen Tag noch nicht genügend erklärte Erscheinung, dass bei der Oxydation einer Substanz durch den Sauerstoff der Luft auch solche gleichzeitig anwesende Körper energisch oxydirt werden, die für sich allein gegen freien, gasförmigen Sauerstoff beständig sind. Viele Versuche wurden gemacht, um diese Erscheinung zu erklären, ohne dass man zu einem in jeder Hinsicht befriedigenden Resultat gelangt wäre.

Schönbein<sup>3)</sup>, der Entdecker des Ozons, war der Ansicht, dass bei diesen Prozessen zuerst eine Zustandsänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs, eine Umwandlung in Ozon und Antozon erfolge. Eine ähnliche Vorstellung war die von Brodie<sup>4)</sup> und Clausius<sup>5)</sup>, die

<sup>1)</sup> Comp. rend. 124, 951 (3. Mai 1897); Chem.-Ztg. 1897, 398, 436.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1929.

<sup>3)</sup> Verh. Basl. naturw. Ges., N. F. I 467, II 113.

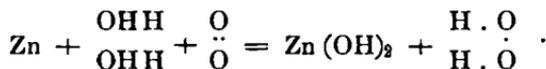
<sup>4)</sup> Phil. Transact. 1850, Part. II, 759; Jahresb. f. Chem. 1850, 248.

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 103, 644, 121, 256.

diesen Vorgang durch die Annahme erklärten, dass das Sauerstoffmolekül aus zwei entgegengesetzt elektrisch polarisirten Atomen bestehe. Loew<sup>1)</sup> nahm auf Grund seiner Versuche mit Terpentinöl ebenfalls eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in seine Atome an und unterschied Ozon und freie Sauerstoffatome.

Hoppe-Seyler<sup>2)</sup> und Baumann<sup>3)</sup> vertraten die Ansicht, dass der nascirende Wasserstoff das Sauerstoffmolekül spalte und sich dabei nur ein Atom desselben aneigne, während das andere als activer Sauerstoff energische Oxydationen zu verursachen im Stande sei.

Wesentlich verschieden hiervon war die Ansicht von Moritz Traube<sup>4)</sup>, der, auf zahlreiche Versuche gestützt, einer Spaltung des Sauerstoffmoleküls energisch widersprach und dafür eine Spaltung der gleichzeitig anwesenden, viel leichter zerlegbaren Wassermoleküle annahm, deren Hydroxylgruppen von der autoxydablen Substanz aufgenommen würden, während die Wasserstoffatome sich mit Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffsperoxyd vereinigten, also nach folgendem Schema:



Er wies nach, dass die bei der Oxydation des Zinks entstehende Menge Wasserstoffsperoxyd quantitativ der obigen Gleichung entspricht<sup>5)</sup>, ähnlich wie dies früher schon Schönbein<sup>6)</sup> bei der Oxydation des Bleis gezeigt hatte. Ferner wusste er in überzeugender Weise darzuthun, dass Wasserstoffsperoxyd niemals durch Oxydation des Wassers entstehen kann, dass folglich die Theorien von Schönbein und Clausius, die zu dieser Annahme führten, nicht haltbar seien. Auch die Ansicht von Hoppe-Seyler und Baumann wurde von ihm widerlegt<sup>7)</sup>. Ein Mangel der Traube'schen Theorie ist jedoch, dass sie nur die bei Gegenwart von Wasser verlaufenden Autoxydationen zu erklären vermag.

In neuester Zeit haben van't Hoff<sup>8)</sup> und Jorissen<sup>9)</sup> das Problem der Sauerstoffactivirung wieder aufgenommen. Sie haben zunächst die Frage nach der Menge des activirten Sauerstoffs experimentell beantwortet und sind zu dem interessanten Ergebniss gelangt, dass der langsam sich oxydirende Stoff ebensoviel Sauerstoff activirt, als er

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 610.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 24; diese Berichte 12, 1551.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 666.

<sup>5)</sup> Traube, diese Berichte 26, 1471.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 93, 25.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 15, 2421.

<sup>8)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 411, Chem. Ztg. 1896, 807.

<sup>9)</sup> Diese Berichte 29, 1707, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 34—59.

selbst bei der Bildung seines primären Oxydationsproducts aufnimmt. Sie nehmen, in Anlehnung an die frühere Theorie von Clausius, ebenfalls einen Zerfall des Sauerstoffmoleküls in einzelne Atome an und erklären die Erscheinung, dass der eine Stoff das eine, der andere das andere Sauerstoffatom bevorzugt, durch die Annahme einer verschiedenen elektrischen Ladung derselben. Auf Grund der Versuche von Ewan über die Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Aldehyd<sup>1)</sup> soll die Spaltung des Sauerstoffmoleküls nicht erst bei der Oxydation stattfinden, sondern der gewöhnliche Sauerstoff soll bereits, wenn auch in geringem Maasse, in Atome dissociirt sein, welche die Oxydation verursachen.

Diese Theorie lässt vor Allem die Entstehung von Wasserstoff-superoxyd bei den Autoxydationsprocessen unerklärt, da dasselbe nicht aus activem Sauerstoff und Wasser gebildet werden kann.

Wie aus obigen Darlegungen ersichtlich, wurde, abgesehen von der Traube'schen Theorie, bei fast allen bisher aufgestellten Theorien die Existenz freier Sauerstoffatome angenommen. Wir bestreiten nicht die Möglichkeit der Existenz solcher, halten jedoch die bisher hierfür angeführten Gründe nicht für überzeugend genug, um eine derartige Annahme zu rechtfertigen.

Wir sind auf Grund unserer Versuche über die langsame Oxydation zu einer von den bisherigen abweichenden Ansicht gelangt, die sowohl die von Traube wie die von van't Hoff und Jorissen gefundenen interessanten Thatsachen in anderer Weise zu erklären vermag, ohne zugleich auf ähnliche Schwierigkeiten wie die erwähnten Theorien zu stossen.

Das Resultat unserer Untersuchungen stimmt im Wesentlichen überein mit der erst kürzlich von A. Bach ausgesprochenen und durch Versuche begründeten Ansicht.

Bei Autoxydationsprocessen werden nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Superoxydverbindungen

von der Form  $\begin{matrix} R \cdot O \\ R \cdot O \end{matrix}$  oder  $\ddot{R} < \overset{\cdot}{O}$  bilden. Diese Verbindungen können wie das Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Der »activirte« Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff. Die Thatsache, dass schliesslich sowohl die autoxydable, wie die andere oxydirte Substanz gleich viel

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 342.

Sauerstoff aufgenommen haben, findet hierdurch eine sehr einfache Erklärung, indem die Superoxydverbindung ein Sauerstoffatom behält und eins abgibt.

Die Richtigkeit dieser Vorstellung lässt sich zunächst prüfen durch Messung des von der autoxydablen Substanz aufnehmbaren Sauerstoffs bei Abwesenheit anderer gleichzeitig oxydirbarer Körper. Diese Versuche müssen bei Abschluss von Wasser erfolgen, da die Superoxyde durch Wasser zum Theil in einfaches Oxyd und Wasserstoffsuperoxyd, zum Theil in Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Es zeigt sich dann, dass bei der Autoxydation die doppelte Menge des zum Uebergang in einfaches, normales Oxyd erforderlichen Sauerstoffs aufgenommen wird.

Es ist längst bekannt, dass Natrium und Kalium bei ihrer Verbrennung nicht die einfachen Oxyde, sondern Natriumsuperoxyd und Kaliumsuperoxyd liefern. Vor Kurzem erst haben Erdmann und Köthner<sup>1)</sup> gezeigt, dass Rubidium durch trocknen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Rubidiumdioxyd übergeht, welches mit Wasser in Rubidiumhydroxyd und Sauerstoff zerfällt; nebenbei entsteht auch Wasserstoffsuperoxyd<sup>2)</sup>.

Eine weitere Prüfung unserer Theorie bot die Messung der Sauerstoffaufnahme des Triäthylphosphins. Schon Jorissen<sup>3)</sup> hat gefunden, dass bei Abwesenheit von Wasser die Sauerstoffaufnahme eine um mehr, als die Hälfte grössere ist, als dem Uebergang in Triäthylphosphinoxid entspricht. Er erklärte dies durch Bildung von Diäthylphosphinsäureester, vielleicht entstanden infolge weiterer Oxydation des Triäthylphosphinoxids durch activen Sauerstoff. Indessen muss es von vornherein als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass durch Oxydation von Triäthylphosphinoxid Diäthylphosphinsäureester gebildet werden kann, indem eine solche directe Zwischenschiebung des Sauerstoffs zwischen Phosphor und Kohlenstoff allen bisherigen Erfahrungen widerspricht. So sagt Victor Meyer<sup>4)</sup>: »Es gilt in der organischen Chemie als Regel, dass bei Oxydationen der Sauerstoff sich nicht zwischen zwei mit einander verbundene Atome einschleibt.«

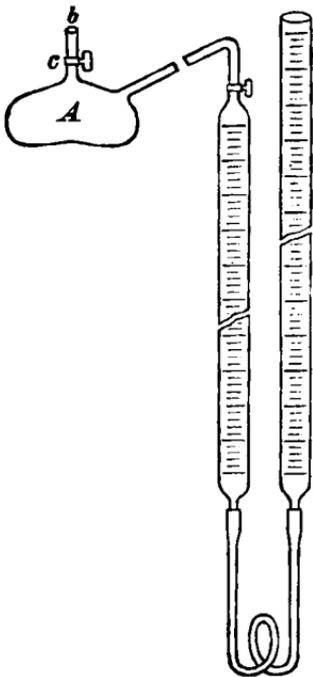
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 66.

<sup>2)</sup> Anmerkung: Erdmann und Köthner ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass sich die Oxydform  $R_2O$  als typisch für die Alkalimetalle nicht mehr aufrecht erhalten lasse. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschliessen. Die Bildung der Superoxyde hat eben ihren Grund allein darin, dass nicht  $-O-$ , sondern  $-O-O-$  aufgenommen wird. Durch Erhitzen von metallischem Rubidium mit  $RbO_2$  dürfte auch  $Rb_2O$  zu erhalten sein.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 38.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 395.

Wir haben zunächst die Frage, ob Triäthylphosphinoxyd ohne Zerstörung der Aethylgruppen weiter oxydirt werden kann, experimentell zu entscheiden gesucht. Nach der Methode von Crafts und Silva<sup>1)</sup> hergestelltes und wiederholt destillirtes Triäthylphosphinoxyd wurde einem kräftigen Ozonstrom ausgesetzt, der theils in das auf dem Wasserbad geschmolzene, theils durch wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigte Präparat eingeleitet wurde. Die ersten Versuche zeigten zwar eine schwache Absorption von Ozon und gaben dann mit Titansäure eine auf Superoxydbildung hinweisende Gelbfärbung, nachdem jedoch das Präparat mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, Ozon längere Zeit eingeleitet und die saure Lösung im Vacuum destillirt war, zeigte das hierbei übergehende Triäthylphosphinoxyd bei erneutem Einleiten von Ozon keine Absorption mehr, es trat keine Gewichtszunahme und keine Gelbfärbung mit Titansäurelösung mehr ein, was darauf schließen lässt, dass bei den Anfangsversuchen eine Superoxyd bildende Verunreinigung vorhanden war. Triäthylphosphinoxyd verhält sich also sowohl gegen gewöhnlichen Sauerstoff wie gegen Ozon völlig indifferent, es ist ebenso wenig wie Wasser weiter oxydirbar. Die anfangs vorhandene Verunreinigung rührte vielleicht von einer geringen Zersetzung des Triäthylphosphinoxydes bei der sonst üblichen Destillation mit Kali her.



Im Anschluss daran haben wir die Oxydation des Triäthylphosphins durch gewöhnlichen Sauerstoff studirt und gefunden, dass dasselbe hierbei nicht ein Atom, sondern ein Molekül Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufnimmt. Dieses Resultat wurde sowohl durch volumetrische Messung der Sauerstoffabsorption wie durch Bestimmung der Gewichtszunahme erhalten. Der für erstere Methode gebrauchte, nebenstehend abgebildete Apparat bestand aus einem flachen, ungefähr 300 ccm fassenden Gefäß A, welches durch einen seitlichen Ansatz mittels Kautschukschlauches an eine 80 ccm fassende, in  $\frac{1}{5}$  ccm getheilte Glasröhre angeschlossen war, die ihrerseits wieder mit einer mit mm-Theilung versehenen Druckröhre in Verbindung stand. Durch den seitlichen Ansatz des Glasgefäßes A wurden dünnwandige, beiderseits zugeschmolzene Glaszylinderchen mit einer bestimmten Menge

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chemie N. F. VII (1871), 359.

Triäthylphosphin eingeführt. Nachdem bei b mehrere Male evacuirt und trockene Luft eingelassen war, wurde der Apparat in Verbindung mit einem Phosphorperoxydröhrchen noch einige Zeit zum Temperatenausgleich stehen gelassen, dann der Hahn c geschlossen, Volumen, Druck und Temperatur abgelesen und das Cylinderchen mit Triäthylphosphin durch Schütteln zerbrochen. Es ist nun nur nöthig, die Volumenabnahme zu bestimmen, nicht das Anfangs- und End-Volumen selbst, wie sich aus Folgendem ergibt: Sei  $v_1$ ,  $t_1$  und  $p_1$  Volumen, Temperatur und Druck zu Anfang,  $v_2$ ,  $t_2$  und  $p_2$  Volumen, Temperatur und Druck zu Ende des Versuches, so ist die gesuchte Sauerstoffabsorption

$$x = \frac{v_1 p_1}{760 (1 + \alpha t_1)} - \frac{v_2 p_2}{760 (1 + \alpha t_2)}$$

Der Druck  $p_2$  wird so gewählt, dass

$$\frac{p_1}{760 (1 + \alpha t_1)} = \frac{p_2}{760 (1 + \alpha t_2)}$$

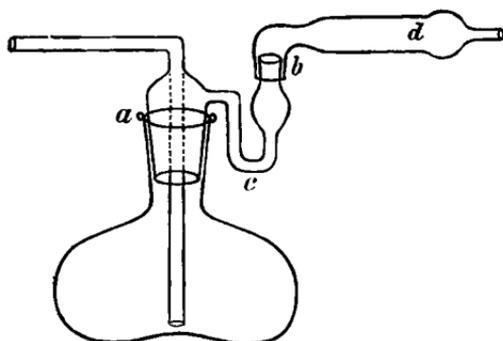
wird. Man kann den hiernach ausgerechneten Druck  $p_2$  vor der Endablesung leicht herstellen, indem man das Quecksilber in einem Rohr ebensoviel mm höher oder niedriger, als im anderen Rohr stellt, wie  $p_2$  über oder unter dem jeweils herrschenden Atmosphärendruck liegt. Man hat also dann

$$x = \frac{(v_1 - v_2) p_1}{760 (1 + \alpha t_1)}$$

$v_1 - v_2$  ist die abgelesene Volumenabnahme. In Wirklichkeit gestaltet sich bei Triäthylphosphin die Sache noch einfacher, indem hier die Sauerstoffabsorption in wenig Stunden beendet ist, während welcher sich gewöhnlich der Druck nicht merklich ändert und man die Temperatur ebenfalls constant halten kann. Man kann dann ohne weiteres  $x$  nach der letzten Gleichung ausrechnen. So geschah es bei folgenden Versuchen:

Angewandte Menge	Volumabnahme in ccm	Temperatur in °C.	Druck in mm	Absorbirter Sauerstoff in g	pCt. der für O <sub>2</sub> berechn. Menge
0.1456	27.4	17	770	0.0373	94.4
0.2612	48.2	11	761	0.0663	93.7
0.1607	30.4	13	741	0.0405	92.9
0.2058	39.9	15	750	0.0533	95.5
0.1855	34.8	16	753.5	0.0466	92.6

Zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption aus der Gewichtszunahme benutzten wir ein kleines Gefäß von nebenstehender Form mit 2 Schliffen *a* und *b*.



Bei *c* wurden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure (Concentration 1 : 1) eingeführt, um verdampfendes Triäthylphosphin zurückzuhalten und den sonst dadurch entstehenden Fehler zu verringern. Das hieran sich anschliessende Röhrchen *d* war mit Chlorcalcium gefüllt, während ein

weiteres, bei den Wägungen abgenommenes Chlorcalciumröhrchen den Zutritt der Luftfeuchtigkeit verhinderte.

Auch hier wurde das Triäthylphosphin in zugeschmolzenen, gegewogenen Glaskügelchen eingeführt, die dann beim Beginn des Versuchs zerbrochen wurden. Es wurde Sauerstoff eingeleitet und zur Verhinderung von Explosionen mit Eis gekühlt.

Angewandte Menge	Gefundene Gewichtszunahme	Berechnete Gewichtszunahme	pCt. der berechn. Menge
1.1956	0.3056	0.3242	94.3
0.8578	0.2185	0.2326	93.9
0.7645	0.1937	0.2073	93.4
0.7091	0.1804	0.1923	93.8

Dass bei obigen Versuchsreihen niemals 100 pCt. gefunden wurden, ist wohl der schwer zu vermeidenden geringen Oxydation des Triäthylphosphins vor dem eigentlichen Versuch zuzuschreiben.

Bei Anwesenheit von Wasser ist die Sauerstoffabsorption durch Triäthylphosphin eine andere, indem hierbei nur die Hälfte, also 1 Atom Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufgenommen wird<sup>1)</sup>; allein dies ist bei der zersetzenden Wirkung des Wassers auf die Superoxyde, wobei, wie bei den Alkalisuperoxyden, Sauerstoff entwickelt werden kann, nicht merkwürdig.

Das zu unseren Versuchen verwandte Triäthylphosphin war zweimal im Wasserstoffstrom destillirt, da das Triäthylphosphin häufig theilweise oxydirt ist, was sich am Steigen der Temperatur über 127° am Schluss der Destillation zeigt. Dieser Nachlauf darf also nicht benutzt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1709.

Bei obigen Versuchen erstarrte das mit Eis gekühlte Triäthylphosphin bei der Oxydation vollständig zu langen, nadelförmigen Krystallen, die sich von Triäthylphosphinoxyd dadurch unterscheiden, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Oel zerfliessen, das dann selbst durch Abkühlung auf  $-15^{\circ}$  nicht mehr erstarrt. Vielleicht findet hierbei eine molekulare Umlagerung statt, denn das Oel zeigt nachher die von Jorissen beobachtete Verseifbarkeit mit Barytlösung. Weder die ursprünglich entstandenen Krystalle, noch das daraus entstandene Oel zeigte eine Einwirkung auf Titansäure, Jodkaliumstärke, Indigoschwefelsäure, salzsaure Zinnchlorürlösung. Ohne uns schon jetzt für eine bestimmte Ansicht binden zu wollen, halten wir es für das Wahrscheinlichste, dass bei der Oxydation des Triäthylphosphins in jedem Fall zunächst ein Superoxyd entsteht, welches bei Gegenwart von Wasser von diesem unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird und dabei etwa anwesende Indigolösung oxydirt, während es bei Abwesenheit von Wasser sich polymerisirt und dann in den Diäthylphosphinsäureester umlagert. Für die Superoxydnatur des Oxydationsproductes sprechen die Explosionen, die immer eintreten, wenn man reinen Sauerstoff einige Zeit in Triäthylphosphin ohne gleichzeitige Kühlung einleitet.

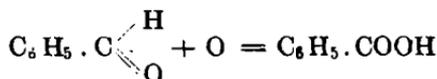
Wir haben, um die Existenz eines Triäthylphosphinsuperoxydes auf anderem Wege nachzuweisen, einen Ozonstrom auf durch Eis gekühltes Triäthylphosphin einwirken lassen.

Es scheiden sich Krystalle aus, die bei gewöhnlicher Temperatur in dem flüssigen Theil des Triäthylphosphins sich wieder auflösen, durch Kühlung aber wieder ausscheiden. Das Oel zeigt Explosionserscheinungen, Bläuung von Jodkaliumstärke, Gelbfärbung von Titansäurelösung, Entfärbung von Indigolösung. Namentlich die Gelbfärbung durch Titansäure ist charakteristisch, weil diese nur durch Superoxyde, nicht aber durch Ozon oder activen Sauerstoff hervorgerufen wird. Die Bildung von Superoxyd durch Ozon kann nicht überraschen, wenn man an die Bildung von Aethylsuperoxyd durch Einleiten von Ozon in Aether, an die Bildung von Superoxyden im Terpentinöl durch Ozon u. s. w. denkt. Zwischen dem mittels Ozon und dem mittels gewöhnlichen Sauerstoff erhaltenen Product besteht aber zur Zeit ein noch nicht völlig aufgeklärter Unterschied.

Die ebenfalls von Jorissen ausgeführte Messung der Sauerstoffaufnahme der Aldehyde<sup>1)</sup> scheint auf den ersten Blick der oben aufgestellten Behauptung, dass bei Autoxydationen der Sauerstoff nicht als Atom, sondern als Molekül wirke, zu widersprechen, indem die bei Abwesenheit anderer Stoffe aufgenommene Menge Sauerstoff der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 54—59.

zum Uebergang in Benzoësäure erforderlichen entspricht. Indessen verläuft die Reaction jedenfalls complicirter, als der Gleichung

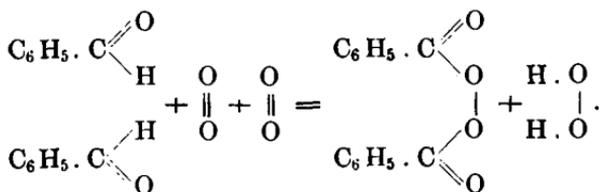


entspricht. Es ist, wie schon oben erwähnt, a priori nicht anzunehmen, dass der Sauerstoff sich mit solcher Leichtigkeit zwischen zwei miteinander verbundene Atome einschleibt und ausserdem ist die jedesmal bei der Oxydation der Aldehyde eintretende Bildung von Wasserstoffsperoxyd, die ja nicht direct durch activen Sauerstoff erfolgen kann, mittels dieser Gleichung nicht zu erklären.

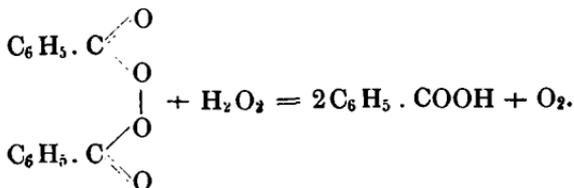
Das Studium der von Erlenmeyer<sup>1)</sup> aufgefundenen Superoxydbildung aus Aldehyden bei Gegenwart von Säureanhydriden gestattet einen gründlichen Einblick in den Mechanismus der Oxydation der Aldehyde. Jorissen<sup>2)</sup> fand, dass hierbei genau das doppelte Volumen des zur Bildung von Benzoësäure nöthigen Sauerstoffs absorbiert wird.

Wir haben die Menge des bei der Oxydation entstehenden Superoxyds titirt und gefunden, dass auf zwei Moleküle Aldehyd nicht ein, sondern zwei Moleküle Superoxyd gebildet werden. Infolgedessen gelangten wir zur folgenden ungezwungenen Erklärung der Erlenmeyer'schen Reaction und der Oxydation der Aldehyde überhaupt:

Bei der Oxydation der Aldehyde wird sowohl der Acylrest, wie der Wasserstoff zu dem entsprechenden Superoxyd oxydirt, entsprechend der Gleichung:



Unter gewöhnlichen Verhältnissen zersetzt sich das gebildete Wasserstoffsperoxyd mit dem Acylsuperoxyd in Säure und Sauerstoff nach der Gleichung:

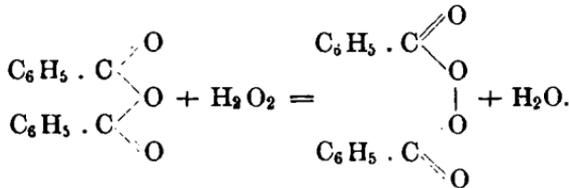


<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1959.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 56.

In Uebereinstimmung hiermit fand schon Brodie<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Benzoylsuperoxyds, dass überschüssiges Barymsuperoxyd auf dieses zersetzend unter Bildung von Baryumbenzoat und Sauerstoff einwirkt. Ferner erklärt diese Gleichung, weshalb bei der Oxydation eines Aldehyds bei Abwesenheit anderer Stoffe nur die zum Uebergang in Säure nöthige Sauerstoffmenge verbraucht wird.

Durch Gegenwart von Säureanhydriden wird jedoch die erste Phase des Oxydationsprocesses festgehalten, indem das Wasserstoffsuperoxyd sich mit dem Säureanhydrid zu Acylsuperoxyd umsetzt:



Das gebildete Wasser wird natürlich wieder von einem weiteren Molekül Säureanhydrid aufgenommen.

Es werden also dann, entsprechend den experimentellen Ergebnissen, auf zwei Moleküle Aldehyd zwei Moleküle Sauerstoff aufgenommen und zwei Moleküle Superoxyd gebildet.

Bei der Titration des Superoxydsauerstoffs verfahren wir folgendermaassen. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Wasserstoffsuperoxyd aus Jodwasserstoff bzw. Jodkalium mit einem grösseren Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure die äquivalente Menge Jod ausscheidet, bestimmten wir zunächst den Superoxyd-Gehalt von reinem, aus Alkohol umkrystallisirtem Benzoylsuperoxyd jodometrisch. 0.2–0.3 g dieser Substanz wurden in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, 10 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen Eisessig und 10-proc. Jodkaliumlösung, sowie 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zugegeben und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titirt. Der Zusatz von Schwefelsäure dient zur rascheren Umsetzung, ebenso erweist sich bei manchen Superoxyden Erwärmen im Kohlensäurestrom zweckmässig.

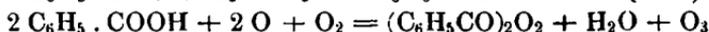
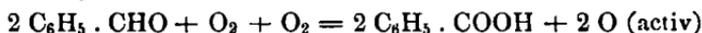
Angewandte Menge	ccm $\frac{1}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Aus der Titration berechnete Menge Superoxyd	Procente der theoretischen Menge
0.2133	17.65	0.21356	100.1 pCt.
0.2061	16.95	0.20509	99.5 »
0.2280	18.9	0.22869	100.3 »
0.2375	19.7	0.23837	100.4 »

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem., Suppl. III, 207.

Wir wandten nun dieselbe Methode auf das Benzaldehyd-Essig-anhydrid-Gemisch an, nachdem dasselbe in obigem Apparat vollkommen oxydirt und die Sauerstoffabsorption volumetrisch gemessen war. Es wurde hierbei jedesmal die Luft und damit auch etwa vorhandenes Ozon durch einen Kohlensäurestrom verdrängt, dann Eis-essig, Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure zugegeben und einige Minuten auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumthiosulfat titirt.

Angew. Menge Aldehyd	Sauerstoffabsorpt. in ccm red. auf 0° und 760 mm	Sauerstoffabsorpt. in g	Verbrauchte ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Disponibl. Sauerst. in g
0.1594	30.3	0.043329	27.1	0.02168
0.1303	24.5	0.035035	21.8	0.01744
0.1492	28.3	0.040469	25.3	0.02024
0.1243	23.7	0.033891	21.0	0.01680

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass der zur Oxydation disponible Sauerstoff die Hälfte des im Ganzen absorbirten beträgt. Da nun jede Superoxydgruppe -O-O- ein Atom, also die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts, zur Oxydation abgeben kann, so folgt daraus, dass der ganze absorbirte Sauerstoff zur Superoxydbildung verbraucht ist, dass sich folglich die von Jorissen<sup>1)</sup> aufgestellten Gleichungen:



nicht mehr aufrecht erhalten lassen. Irgend nennenswerthe Mengen Ozon konnten wir im Gegensatz zu Erlenmeyer hierbei überhaupt weder durch den Geruch noch durch chemische Reactionen nachweisen. Ausserdem müsste, wenn das Ozon nach obiger Gleichung entstände, durch allmähliche Zersetzung der grossen Menge desselben die Sauerstoffabsorption von 2 Volumina auf 1 1/2 zurückgehen.

Sehen wir aber auch von einer Nebenbildung von Ozon ab, wie es Jorissen<sup>2)</sup> neuerdings thut, so lässt sich im einen wie im andern Fall eine Superoxydbildung durch Einwirkung atomistischen Sauerstoffs auf zunächst gebildete Säure resp. Säureanhydrid nicht annehmen, da die Oxydation von Säureanhydriden zu Superoxyden noch niemals ausgeführt wurde und auch die Versuche von Erlenmeyer in dieser Richtung mittels Ozon ein negatives Resultat ergaben. Aus Säureanhydriden können Superoxyde vielmehr nur durch Einwirkung von

<sup>1)</sup> Nach der uns vom Verf. freundlichst zur Verfügung gestellten Inaugural-Dissertation, Leiden, van Nifterik 1896, 59 und 60, auch Chem. Centralblatt 1896, 965.

<sup>2)</sup> Z. phys. Chem. 22, 58.

Wasserstoffsperoxyd oder dessen Metallverbindungen (Natriumsperoxyd, Baryumsperoxyd u. s. w.) gebildet werden.

Es wäre nun noch denkbar, dass bei Gegenwart von Wasser diese Prozesse anders verlaufen als bei Abwesenheit desselben. Es lässt sich jedoch leicht an jedem Aldehyd auch bei Anwesenheit von Wasser die Entstehung von Superoxyd bei der Oxydation mittels Titansäure und anderen Reagentien nachweisen.

Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Wasser die gebildeten Superoxyde theils schnell, theils langsam und zwar meist unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt. Daher kommt die von Schönbein, Traube und anderen gefundene Entstehung von Wasserstoffsperoxyd bei der Oxydation des Bleis, des Zinks, des Kupfers, einer schwach salzsauren Kupferchlorürlösung, einer alkalischen Pyrogallollösung u. s. w.

Der Grund, dass die Autoxydation fester Körper, wie des Bleis, Zinks u. s. w., durch die Gegenwart von Wasser sehr erleichtert wird, liegt gerade in der zersetzenden Wirkung des Wassers, indem dadurch die zunächst gebildete, die festen Körper bedeckende und eine weitere Oxydation verhindernde Superoxydschicht gelöst wird. Ähnliches gilt auch von der Autoxydation des Phosphors, welche in Gegenwart von Feuchtigkeit bis zu einem Partialdruck des Sauerstoffs von 700 mm noch stattfindet, während sie in trockenem Sauerstoff schon bei 377 mm aufhört<sup>1)</sup>. Höchst wahrscheinlich wird auch bei der Autoxydation des Phosphors zuerst ein Superoxyd gebildet, wie sich aus der Entstehung von Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Wasser schliessen lässt. Van 't Hoff<sup>2)</sup> schloss aus seinen Versuchen, »dass das primäre Product im durch Phosphor erregten Sauerstoff nicht Ozon ist, weil es das Leuchten des Phosphors hemmt, während Ozon dasselbe begünstigt.« Van 't Hoff glaubt, dass dieses primäre Product elektrisch geladener Sauerstoff sei. Unsere Ansicht geht dahin, dass es ein Superoxyd ist, welches durch Wasser unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt wird, während Verminderung des Sauerstoffdruckes Dissociation in ein gewöhnliches Phosphoroxyd und atomistischen Sauerstoff herbeiführt, welcher letzterer dann Ozon bildet. So ist es vielleicht möglich, auf Grund unserer Anschauung auch über den bisher unerklärten Vorgang der Autoxydation und Sauerstoffactivation des Phosphors, namentlich auch über die bekannte »geheimnisvolle<sup>3)</sup>« Druckgrenze, die wahrscheinlich nichts anderes als die Dissociationsgrenze des betr. Phosphorsperoxydes ist, Aufschluss zu erhalten.

<sup>1)</sup> Ewan, Zeitschr. phys. Chem. 16, 325, 328.

<sup>2)</sup> Zeitschrift phys. Chem. 16, 412.

<sup>3)</sup> van 't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 16, 410.

Die von Victor Meyer<sup>1)</sup> beobachtete Erscheinung, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd von saurer Kaliumpermanganatlösung unter Entwicklung einer bestimmten Sauerstoffmenge absorbiert werden, ist vielleicht ebenfalls auf Superoxydbildung zurückzuführen. Die Entstehung desselben wurde von Victor Meyer zur Erklärung jener eigenthümlichen Reaction bereits in Betracht gezogen, indessen mit Rücksicht darauf, dass bei der Oxydation von Kohlenoxyd kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden könne, wieder fallen gelassen. Nach M. Traube<sup>2)</sup> bildet jedoch Kohlenoxyd bei der Verbrennung in Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd und A. Bach nimmt mit Rücksicht hierauf die Entstehung von Carbonylhyperoxyd

$O = C < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ O \end{matrix}$  an, eine Verbindung, die mit Wasser sehr wohl Wasserstoffsuperoxyd abspalten könnte. Auch die neuerdings gelungene Darstellung der Ueberkohlenensäure deutet auf die Existenz eines höheren Oxydes des Kohlenstoffs.

Es dürfte daher die Möglichkeit der Wasserstoffsuperoxydbildung von Neuem in Betracht zu ziehen sein, obgleich es sich hierbei nicht um Oxydation durch freien Sauerstoff, sondern durch Kaliumpermanganat handelt und es von vornherein sich nicht sagen lässt, ob diese beiden Arten der Verbrennung dieselben Producte liefern.

Die rege Bearbeitung, die das Gebiet der Autoxydation und Sauerstoffactivirung gegenwärtig von verschiedener Seite erfährt, lässt hoffen, dass dieser Process bald völlig aufgeklärt sein werde.

A. Bach, der mehr qualitativ auf die Entstehung von Superoxyden prüfte, hat eine sehr grosse Anzahl von Körpern in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen und bei allen Superoxydreactionen nachweisen können. Es erscheint jedoch nöthig, eine grössere Anzahl dieser Prozesse auch quantitativ zu verfolgen. Vermuthlich werden sich noch viele Reactionen finden lassen, bei denen die sich oxydirende Substanz ebensoviel Sauerstoff »activirt«, als sie selbst aufnimmt; in allen diesen Fällen wird man aber die Entstehung von Superoxyden scharf ins Auge zu fassen haben; denn wahrscheinlich werden hierbei immer in erster Linie Superoxyde gebildet, die dann die Hälfte ihres Sauerstoffs zur Oxydation anderer Körper abgeben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2549.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1890.