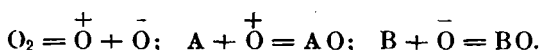


179. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[5. Mittheilung. C. Engler und J. Weissberg: Die Vorgänge bei der Autoxydation.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Durch die vor einiger Zeit durch van 't Hoff¹⁾ und seine Schüler mittels quantitativer Versuche festgestellte wichtige Thatsache, dass der gewöhnliche Sauerstoff bei gewissen Autoxydationsprocessen sich theilt, indem die eine Hälfte an den Autoxydator, die andere an einen unter sonst gleichen Bedingungen nicht direct oxydablen Körper tritt, den wir fernerhin als Acceptor²⁾ bezeichnen möchten, ist die Frage nach der Art und Weise der direct oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs wieder von Neuem aufgegriffen worden. Van 't Hoff nimmt dabei an, dass von den schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in minimaler Menge, in + O und - O-Atome dissociirten Sauerstoffmolekülen, die Ionen gleichartiger Ladung an die autoxydirende Substanz treten, worauf die restirenden Ionen entgegengesetzter Ladung andere, unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct oxydable Stoffe (Indigo, arsenige Säure etc.) zu oxydiren im Stande sind:



In ähnlicher Richtung, doch ohne die Unterlage gleich exacter Thatsachen, bewegen sich Ansichten, welche früher von Schönbein, Meissner, Clausius, Hoppe-Seyler, Richarz u. A. vertreten worden sind.

Als eine wesentliche Stütze für seine Auffassung zieht van 't Hoff³⁾ die Versuche von Ewan über die Reaktionsgeschwindigkeit heran. Indessen können diese Versuche noch nicht als endgültige angenommen werden, denn die in Frage kommenden Reactionen verlaufen complicirter als dabei angenommen ist, auch erleidet die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bildung von Oxyden auf der Oberfläche Störungen. Van 't Hoff selbst bezeichnet die Wirkung des Sauerstoffs mit Coëfficient $\frac{1}{2}$ nur als wahrscheinlich und auch Bodländer⁴⁾

¹⁾ Verhandl. d. Naturf. Vers. Frankfurt 1896, II. Theil, 1. Hälfte 107. Chem.-Zeitg. 1896, 807. Zeitschr. f. physikal. Chem. 16, 411. W. P. Jo-rissen, diese Berichte 30, 1951.

²⁾ Wir schlagen diese Bezeichnung »Acceptor« zur Abkürzung vor und verstehen darunter einen Körper, der für sich allein durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht oxydirbar ist, dagegen durch Vermittelung eines anderen Körpers (Autoxydator) oxydirt werden kann.

³⁾ Van 't Hoff, »Vorlesungen über theoret. und phys. Chemie« I, 196.

⁴⁾ Bodländer, »Ueber langsame Verbrennung« 419.

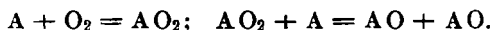
macht eine Reihe berechtigter Einwendungen gegen die aus den Ewan'schen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen geltend. Sollte es gelingen, elektrische Begleiterscheinungen zu constatiren, welche auf die Wirkung von Sauerstoffionen hinweisen, so würde man der Frage einer Wirkung des Sauerstoffs in polarisirten Einzelatomen bei Autoxydationen wieder näher zu treten haben. Der Nachweis getrennter Elektricitäten bei Oxydation der arsenigen Säure mit Hilfe von Kaliumsulfid, welcher vor einiger Zeit¹⁾ in Aussicht gestellt wurde, ist bis jetzt nicht geführt worden.

Gegenüber den vorstehend erörterten Ansichten sind Engler und Wild für die Auffassung eingetreten²⁾, dass die Sauerstoffmoleküle sich zunächst an die activirende Substanz als Ganzes zu einer superoxydartigen Verbindung anlagern, dass dann aber von diesen zwei Sauerstoffatomen die Hälfte, also 1 Atom Sauerstoff, an andere Stoffe leicht abgegeben werde. Hiernach verläuft der Oxydationsvorgang in den folgenden Phasen:



A z. B. als Triäthylphosphin, B als Indigo gedacht, so entsprechen die vorstehenden beiden Gleichungen dem von van 't Hoff geschilderten Oxydationsprocess.

An Stelle von B kann wiederum A treten; der Reactionsverlauf ist dann folgender:



Alle Autoxydationsvorgänge verlaufen im Grossen und Ganzen im Sinne obiger Gleichungen. Selbstverständlich können aber durch Variation der gegenseitigen Mengenverhältnisse (z. B. $A + 2 O_2 = AO_4$ etc.), ferner durch Umlagerung eines anfänglich gebildeten Superoxyds in ein gewöhnliches Oxydationsproduct, auch dadurch, dass sich der Sauerstoff nur mit einem Theil des Autoxydators, z. B. Wasserstoff, zu Superoxyd vereinigt u. a. m., die verschiedensten Modificationen auftreten.

Unsere Auffassung stimmt mit den Ansichten, welche Moritz Traube³⁾ schon vor Jahren über die Autoxydationen ausgesprochen und begründet hat, insofern überein, als er dabei eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Atome ebenfalls nicht, oder doch nur in äusserst seltenen Fällen annimmt. Das Wesentliche der Traube'schen Ansicht besteht aber darin, dass bei Autoxydationen die Wirkung des molekularen Sauerstoffs durch Vermittelung des Wassers erfolgt, wie z. B. bei der Oxydation des Zinks in Gegenwart von Wasser. Jede

¹⁾ Diese Berichte 30, 1953.

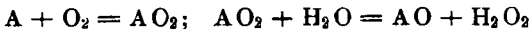
²⁾ Diese Berichte 30, 1669. Siehe auch Verhandlgn. d. Nat. Ver. Karlsruhe XIII (1896), 71.

³⁾ Diese Berichte 26, 1474.

Oxydation dieser Art ist nach Traube mit der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verbunden, welches als primäres Oxydationsproduct der Wasserstoffatome zweier Moleküle Wasser auftritt. In einzelnen Fällen, indessen nur ausnahmsweise, giebt Traube in seinen letzten Arbeiten eine directe Einwirkung der Sauerstoffmoleküle auf den Autoxydator auch ohne Wasser zu, z. B. bei Bildung der Superoxyde des Natriums, Kaliums etc., bleibt aber im Allgemeinen bei seinem Satze stehen: »kein Körper vermag sich in trockenem Zustande direct mit Sauerstoff zu verbinden«. Während er sonach stets directe Bildung des Wasserstoffsuperoxyds aus Wasser annimmt, nehmen wir die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, falls solche überhaupt statthat, nur an, entweder als directes Oxydationsproduct vorher in dem Autoxydator gebunden gewesener Wasserstoffatome, oder aber als Folge der Einwirkung des aus dem Autoxydator durch Einwirkung des Sauerstoffs primär gebildeten Superoxyds auf Wasser. So erfolgt die Bildung des H_2O_2 nach Traube:



nach unserer Auffassung:



oder auch:



wobei im ersteren Fall dahingestellt bleiben mag, ob Zwischenbildung von Superoxydhydrat eintritt, im letzteren Fall, ob der Abspaltung der Wasserstoffatome die intermediäre Bildung eines additionellen Superoxyds (AH_2O_2) vorausgeht.

Unabhängig von uns ist Bach¹⁾ mit der Begründung einer Ansicht über Oxydationsprocesse hervorgetreten, die mit der unsrigen im Wesentlichen übereinstimmt. In zahlreichen Fällen weist er die primäre Bildung superoxydartiger Oxydationsproducte, von denen eine grössere Zahl übrigens schon durch Schönbein, Traube u. A. beobachtet worden war, qualitativ nach.

An zahlreichen Beispielen theils schon längst bekannter Oxydationswirkungen lässt sich zeigen, wie bei allen Autoxydationen. mögen sie auch noch so complicirt erscheinen, sich zunächst immer zwei oder je zwei Sauerstoffatome, also Sauerstoffmoleküle, anlagern, dass sich also primär stets superoxydartige Verbindungen bilden, welche dann die weiteren Oxydationsprocesse bedingen.

Von grosser principieller Bedeutung ist in dieser Beziehung die schon wiederholt herangezogene, von Erdmann und Köthner festgestellte Thatsache, dass sich bei Verbrennung des Rubidiums in der Luft nur Rubidiumsuperoxyd bildet. Hier bleibt das primäre Pro-

¹⁾ Compt. rend. 124, 951. Monit. scient. 1897, 479.

duct erhalten. Aehnlich verhalten sich Kalium und Natrium, nur dass die primär gebildeten Superoxyde sich mit Metall theilweise in Oxyde umsetzen. In gleicher Weise ist jede directe Oxydation der Metalle zu erklären. Reste des primär entstandenen Superoxyds lassen sich auch in dem Verbrennungsproduct des Magnesiums nachweisen.

Im hiesigen Laboratorium wurde ferner durch quantitative Versuche festgestellt¹⁾, dass Triäthylphosphin nicht ein, sondern zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, auch konnte später die Bildung eines Superoxydes dargethan werden. Im Gegensatz zu dem Rubidium giebt das Triäthylphosphin seinen superoxydartigen Sauerstoff sehr leicht wieder ab.

In schöner Weise zeigt sich ein gleicher Reactionsverlauf bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls²⁾. Arbeitet man dabei in der Kälte, so bleiben erhebliche Mengen des primär gebildeten Superoxyds erhalten; geht man mit der Temperatur höher, so findet zwar eine rasche Zunahme des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs statt, und auch der active Sauerstoff nimmt zunächst noch zu, dagegen zeigt sich eine rapide Abnahme des gebildeten activen Sauerstoffs im Verhältniss zu dem aufgenommenen Gesamtsauerstoff, und wenig über 140° lässt sich überhaupt kein Superoxyd mehr nachweisen. Was beim Triäthylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur, tritt beim Terpentinöl erst über 140° ein: rasche Sauerstoffaufnahme mit minimalem Superoxydrest. Aehnlich verhalten sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Hexylen, Amylen, Styrol u. s. w.³⁾.

Mit dem Nachweis⁴⁾, dass der bei langsamer Oxydation des Terpentinöls von diesem aufgenommene Sauerstoff zur Hälfte auf Acceptoren (Indigo etc.) übertragen wird, ist ein neuer Beleg für die Gleichartigkeit der activirenden und übertragenden Wirkung des Triäthylphosphins und des Terpentinöls, damit aber auch der Autoxydation im Allgemeinen gegeben. Es hängt nur von der relativen Geschwindigkeit des Verlaufes der beiden Reactionen ab, ob man das Superoxyd beobachten kann oder nicht. Verläuft der primäre Process (Superoxydbildung) rascher als der secundäre (weitere Oxydationswirkungen), so wird man, wie beim Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur, das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall — z. B. beim Terpentinöl bei hoher Temperatur, oder beim Triäthyl-

¹⁾ Engler und Wild, a. a. O.

²⁾ Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046. Siehe auch die vorhergehende Mittheilung.

³⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

⁴⁾ Siehe vorhergehende Mittheilung.

phosphin bei gewöhnlicher Temperatur — entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung.

Eine Reihe schon lange bekannter, indessen bis jetzt nicht erklärter Thatsachen, findet unter Zugrundelegung dieser Auffassung über die Oxydationswirkung freien Sauerstoffs ihre ungezwungene Erklärung:

Rohes, ungebleichtes Wachs bleicht nach Ramboe¹⁾ in der Hälfte der Zeit, wenn man es mit der Hälfte seines Gewichtes durchgebleichten Wachses zusammenschmilzt. Der superoxydartige Sauerstoff des durchgebleichten Wachses wird an das rohe Wachs abgegeben. Carnaubawachs²⁾, für sich allein nicht bleichfähig, kann durch Zusammenschmelzen mit Bienenwachs, also wohl in Folge Sauerstoffübertragung durch das Letztere, gebleicht werden.

Palmöl, welches durch längere Berührung mit Luft eine gelbliche Farbe angenommen hat, wird durch nachträgliches Erhitzen im geschlossenen Gefäss vollständig gebleicht. Auch hier spielt das Palmöl, in welchem übrigens schon Schönbein Superoxydreaction constatirt hat, die Rolle des Autoxydators, der Farbstoff die des Acceptors. Auch das Nachbleichen des Paraffins auf Lager gehört offenbar hierher und ebenso der Process des Ranzigwerdens der Fette, wobei nach Ritsert³⁾, in Uebereinstimmung mit unseren Voraussetzungen, die Sauerstoffaufnahme am energischsten am Licht und in trockenem Zustande erfolgt. Aehnliches findet Kissling⁴⁾ für das Leinöl, indem dies an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, aber erst beim darauffolgenden Erhitzen flüchtige Oxydationsproducte bildet. Hazura⁵⁾ endlich constatirt, dass die Aufnahme proportional der Jodzahl, also der Menge der ungesättigten Kohlenstoffgruppen, vor sich geht. Die Analogie mit dem Terpentinöl wird vollständig durch den Befund A. Jorissen's⁶⁾, dass feuchte Fette durch Berührung mit Luft Wasserstoffsuperoxydreaction annehmen.

In einer sehr schönen Arbeit über Sauerstoffaufnahme durch Oele und Harze hat Weger⁷⁾ constatirt, dass wenn man z. B. Leinöl dem Licht und der Luft aussetzt, wobei die sich bildenden flüchtigen Producte aufgefangen und analysirt wurden, sich eine Proportionalität zwischen Jodzahl und aufgenommenem Sauerstoff ergibt, indessen nicht von 2 Atomen Jod auf 1 Atom, sondern auf 2 Atome Sauerstoff, ein Verhältniss, wie es die Superoxydbildung voraussetzt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1896, II, 1004. ²⁾ Pharm. Centralhalle 1898, 475.

³⁾ Inaug.-Dissert. der Univ. Bern. Fischer's Jahresber. der Chem. Technol. 1891, 1167.

⁴⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 398.

⁵⁾ Ibid. 1888, 316.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1898, 162.

⁷⁾ Chem. Rev. über die Fett- und Harz-Ind. 1898, Heft 11 und 12.

Nach Schützenberger und Riesler¹⁾ nimmt eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser gerade doppelt so viel Sauerstoff auf, als für seine Umwandlung in Natriumbisulfit, das Endproduct dieser Oxydation, erforderlich ist. Die dieser Art aufgenommene überschüssige Hälfte des Sauerstoffs ist gegen einen Ueberschuss des hydroschwefligsauren Natriums bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam, tritt aber beim Erwärmen auf 40° in Action und oxydirt dann noch ein gleiches Quantum hydroschwefligsaures Natrium, wie das zuerst zugesetzte zu Bisulfit, ein Verhalten, welches von Tiemann und Preusse bei Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs berücksichtigt wurde²⁾. Wie das Terpentingöl bindet das hydroschwefligsaure Natrium in der Kälte den Sauerstoff zunächst superoxydartig, um ihn in der Wärme oder mit der Zeit zur Selbstoxydation zu verwenden. Die Anwesenheit einer superoxydartigen Verbindung in einer an der Luft gestandenen Lösung des hydroschwefligsauren Natriums giebt sich durch das Verhalten gegen Lösungen von Titansäure und Vanadinsäure zu erkennen. Durch die reducirende Wirkung des gebildeten Bisulfites verschwinden indessen die Färbungen sofort beim Umschütteln. Genau ebenso verhält sich verdünntes Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Natriumbisulfit. Dass aber erstere Reaction nicht auf Bildung von Wasserstoffsperoxyd beruht, lässt sich durch Chromsäure und Aether nachweisen, abgesehen davon, dass die neuerdings von Bernthsen³⁾ definitiv festgesetzte Formel des hydroschwefligsauren Natriums eine directe Bildung von Wasserstoffsperoxyd ausschliesst.

Ganz ähnlich wirkt nach Schützenberger und Riesler⁴⁾ ammoniakalische Kupferoxydullösung beim Vermischen mit sauerstoffhaltigem Wasser, wobei die zweite Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs ebenfalls erst beim Erwärmen zur Action gelangt.

Endlich lässt sich auch die von Jorissen⁵⁾ gemachte Beobachtung, dass beim Schütteln eines Lösungsgemisches von Natriumsulfit und Natriumarsenit mit Luft von dem Sulfit gerade so viel Sauerstoff aufgenommen wird, wie von dem Arsenit durch die Aufnahme molekularen Sauerstoffs durch das Sulfit und darauf folgende hälftige Abgabe an das Arsenit erklären.

Wie die meisten langsamen Oxydationsprocesse bei gewissen Temperaturen zu raschen Verbrennungen werden, so muss angenommen werden, dass die Letzteren bei niederen Temperaturen einen langsamen Verlauf nehmen und dabei die Zwischenbildung der primären Super-

1) Diese Berichte 6, 678.

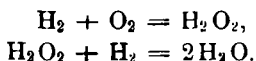
2) Diese Berichte 12, 1768.

3) Diese Berichte 33, 126.

4) Diese Berichte 6, 678; Bull. soc. chim. 1873, 20, 154.

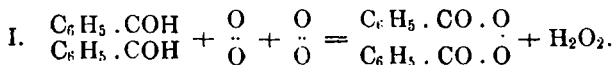
5) Zeitschr. f. physikal. Chem. 23, 667.

oxyde erkennen lassen, die bei rascher Verbrennung unserer Wahrnehmung nur entgehen, thatsächlich aber als intermediäre Producte doch angenommen werden müssen. Reste solcher superoxydischen Zwischenproducte sind öfter vorhanden, als man gewöhnlich annimmt. So wurde schon von Traube und nach ihm noch von Anderen nachgewiesen, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser stets geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden können¹⁾. Der Process verläuft also auch hier in den beiden Phasen:

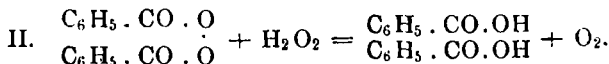


Er bildet ein vollständiges Analogon zu der Verbrennung der Alkalimetalle. Die Kenntniss zahlreicher Beispiele ähnlicher Art verdanken wir Bach. In schöner Weise hat Moritz Traube²⁾ die primäre Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei langsamer Verbrennung des Wasserstoffs durch die quantitative Ueberführung des an der Kathode sich ausscheidenden Wasserstoffs durch hinzugeleiteten Sauerstoff gezeigt. Ebenso bildet sich bei Einwirkung von Zink und Sauerstoff auf Wasser Wasserstoffsuperoxyd, was sich am einfachsten dadurch erklären lässt, dass die in das Wasser tretenden Zinkionen Wasserstoff ausscheiden, der dann gerade wie Kathodenwasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird.

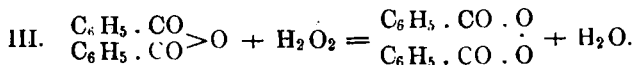
Gleich wie freier Wasserstoff können auch labil gebundene Wasserstoffatome wirken. Der Verlauf eines Processes dieser Art ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Wild³⁾ beim Benzaldehyd genauer verfolgt worden. Dabei wird der labile Aldehydwasserstoff durch molekularen Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und ein Molekül Sauerstoff tritt an dessen Stelle:



Je nach Anwesenheit oder Abwesenheit anderer Körper verläuft die weitere Reaction verschieden. Für sich allein:



Bei Gegenwart von Säureanhydriden, z. B. Benzoësäureanhydrid etc.:



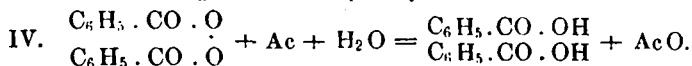
Mit dem in der ersten Phase gebildeten, entstehen hierbei zwei Moleküle Acylsuperoxyd.

¹⁾ Siehe auch die folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 26, 1473.

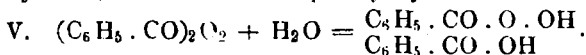
³⁾ Diese Berichte 30, 1677.

Bei Anwesenheit eines Acceptors (Indigo etc.) geht 1 Atom des in der ersten Phase gebildeten Superoxyds an diesen:

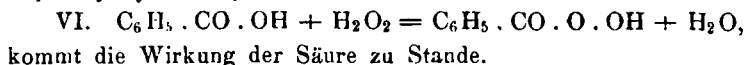


Auf Grund eines Versuches von Jorissen erhebt Bodländer¹⁾ den Einwand, dass bei der thatsächlich constatirten raschen Wirkung auf Indigo die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds ausgeschlossen sei. Wir haben aber gefunden, dass die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Indigo durch ganz geringe Mengen Benzoësäure oder Essigsäure ungemein beschleunigt wird. Somit sind die Voraussetzungen für eine rasch oxydirende Wirkung auch in obigem Process gegeben. Aehnlich wirken kleine Mengen Ameisensäure (anfänglich langsam, dann rasch), Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure (etwas langsamer), Salicylsäure (langsam). Ob nicht vielleicht der Wasserstoffsuperoxydbildung trotzdem die Bildung eines additionellen Superoxyds vorausgeht, ist weiter unten erörtert.

Benzoylsuperoxyd wird, analog dem Natriumsuperoxyd, Terpentinölsuperoxyd etc., mit Wasser in Superoxydhydrat und Säure zerlegt²⁾:



Indem Wasserstoffsuperoxyd die Säure zu einem zweiten Molekül Superoxydhydrat oxydirt:



Bei Anwesenheit von Säureanhydrid kommt die Mitwirkung des Wassers in Fortfall und der Process verläuft nach Gleichung III.

Palladiumwasserstoff bildet bei Autoxydationsprocessen in vieler Beziehung ein Analogon des Benzaldehyds³⁾. Auf Grund der Versuche von Mond Ramsay, und Shields⁴⁾, nehmen wir den an das Palladium tretenden Sauerstoff als chemisch gebunden an, den Wasserstoff ebenfalls, aber nur in labiler Bindung⁵⁾. Palladium-

¹⁾ a. a. O. S. 469.

²⁾ Benzoylsuperoxyd zeigt in der That erst, nachdem es eine Zeit lang mit Wasser gestanden, die Titansäurereaction.

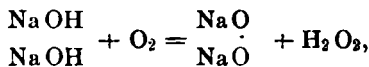
³⁾ Siehe darüber Moritz Traube, diese Berichte 15, 222, 2421, 2325, 2434, 2854; 16, 123, 1201; 18, 1877; Hoppe-Seyler, *ibid.* 12, 1551; 16, 117, 1917; 22, 2215; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2, 22; 10, 35; Baumann, *ibid.* 5, 244.

⁴⁾ *Proc. R. Soc.* 62, 290; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 16, 325; *Chem. Centr.* 1898, I, 553, 1159.

⁵⁾ Siehe darüber Hoitzuma, *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 17, 1; Bodländer, a. a. O., S. 420; Shields, *Pharm. Journ.* 1898, 281, *Chem. Ztg-Rep.* 1898, 93.

wasserstoff giebt mit 2 Mol. Sauerstoff neben Wasserstoffsuperoxyd wahrscheinlich noch ein superoxydartiges Oxydationsproduct (siehe oben Gleichung I), auf welch' Letzteres dabei die stark oxydirende Wirkung zurückzuführen ist. Die stark oxydirende Wirkung des metallischen Palladiums mit Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ lässt sich dadurch erklären, dass dabei ebenfalls ein Superoxyd oder dessen Hydrat gebildet wird (siehe oben Gleichung III, V, VI), und wirkt darauf weiter Wasserstoffsuperoxyd ein, so entwickelt sich Sauerstoff (Gleichung II), ist aber ein Acceptor (Kohlenoxyd, Indigo etc.) zugegen, so wird dieser durch das Superoxyd oder dessen Hydrat oxydirt (Gleichung IV). Damit finden die hauptsächlichsten Wirkungen des Palladiums ihre Erklärung. Dass aber Palladium mit Wasserstoffsuperoxyd direct, wenn auch nur vorübergehend, ein Hydrat bilden kann, ist a priori nicht unwahrscheinlich, da Weltzien²⁾ analoges Verhalten für Eisen ($\text{Fe}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{OH})_6$), Aluminium, Magnesium und Thallium constatirt hat.

Während bei der Autoxydation des Benzaldehyds, und wahrscheinlich auch des Palladiumwasserstoffs, an Stelle mittels molekularen Sauerstoffs zu Wasserstoffsuperoxyd herausoxydirt Wasserstoffatome Sauerstoff unter Bildung von Superoxyden tritt, wird viel häufiger labiler Wasserstoff zu Wasserstoffsuperoxyd herausoxydirt, ohne dass Sauerstoff an seine Stelle tritt, sodass die Reste für sich auftreten. Die bekannte Thatsache, dass schmelzende ätzende Alkalien mit Luft oder gewöhnlichem Sauerstoff energisch oxydirend wirken, lässt sich am einfachsten dadurch erklären, dass der Wasserstoff derselben durch den Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd wegoxydirt wird, unter vorübergehender Hinterlassung der Reste als Superoxyd,



wobei das Wasserstoffsuperoxyd entweder mit den Aetzkalkalien weiter Superoxyd bildet, oder in der Hitze zerfällt.

Mit derselben Superoxydbildung hängt wahrscheinlich auch die von Berthelot³⁾ beobachtete beschleunigende Oxydationswirkung der Hydroxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zusammen.

Zur Prüfung dieses Verhaltens haben wir nenerdings durch ganz schwach alkalisch gemachte Indigoschwefelsäure wohl gereinigte Luft geleitet und dabei (nach Wiederansäuern) eine sehr rasche Zerstörung der Indigoschwefelsäure beobachtet. Alkalische Lösung von Indigoschwefelsäure bleicht zwar, wie wir uns überzeugten, auch in Wasserstoffatmosphäre ganz langsam ab, indessen ungleich viel langsamer

¹⁾ Traube, diese Berichte 16, 127.

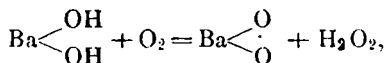
²⁾ Ann. d. Chem. 138, 129.

³⁾ Compt. rend. 125, 279; Jahresber. f. Chem. 1860, 395.

als bei Gegenwart von Sauerstoff. Ebenso haben wir uns überzeugt, dass beim Durchleiten gereinigter Luft durch nicht alkalisch gemachte Indigoschwefelsäure die blaue Farbe erhalten bleibt.

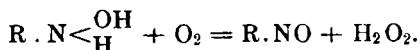
Wenn Berthelot angiebt, dass Baryumoxyd für sich allein ebenfalls beschleunigend bei directen Oxydationsprocessen einwirke, so bedarf diese Angabe noch der Bestätigung, ob dabei in der That auch jedwede Feuchtigkeit ausgeschlossen war. Wir erinnern hier an den Versuch Boussingault's¹⁾, wonach wasserfreies Baryumoxyd mit trockenem Sauerstoff so viel wie gar kein Superoxyd bildet, während die Anwesenheit einer minimalen Menge Wasser genügt, um grosse Mengen Superoxyd zu bilden. Der Ansicht, dass ein gewöhnliches Oxyd wie Baryumoxyd mittels Sauerstoff ohne Feuchtigkeit zu Superoxyd oxydirt werden könne, wofür auch Bodländer²⁾ eintritt, können wir vorerst ebensowenig beitreten, wie der Annahme, dass es möglich sei, Wasser durch Sauerstoff direct zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren. Die Angabe, dass die wasserfreien Oxyde des Kaliums und Natriums (K_2O und Na_2O) beim Glühen in Sauerstoff Superoxyde bilden, bedarf der stringenten Controlle unter Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit. Säureanhydride direct zu Acylsuperoxyden zu oxydiren, ist bekanntlich noch nie gelungen³⁾.

Die Baryumsuperoxydbildung verläuft sonach folgendermassen:



wobei das Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze selbstverständlich zersetzt wird. Bekanntlich hat Saussure⁴⁾ nachgewiesen, dass verdünnte wässrige Barythydratlösung bei Berührung mit Luft in der Kälte Baryumsuperoxyd bildet.

Eine Reihe interessanter Fälle, bei denen ebenfalls labiler Wasserstoff durch gewöhnlichen Sauerstoff herausoxydirt wird, hat in neuerer Zeit E. Bamberger⁵⁾ durch Autoxydation verschiedener Arylhydroxylamine festgestellt. Dabei bildet sich auf ein Molekül Nitrosoaryl, beziehungsweise secundär des Azoxykörpers, immer 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd nach dem summarischen Vorgang⁶⁾:



1) Annal. d. chim. phys. (3) 35, 5; Jahresb. f. Chem. 1851, 296.

2) a. a. O. S. 460.

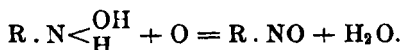
3) Bodländer, a. a. O. 465.

4) Annal. chim. phys. 44, 19.

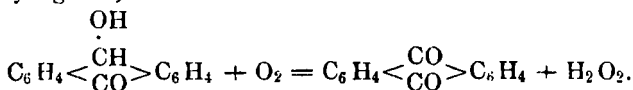
5) Arch. d. scienc. phys. et nat. VI, Okt. 1898. Diese Berichte 33, 113. Baum, Inaug.-Diss. Zürich 1899, 19.

6) Eine directe Oxydation von Wasser durch activirten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd ist nach den eingehenden Versuchen Traube's und nach den nachstehenden Betrachtungen nicht wahrscheinlich.

In deutlicher Weise zeigt sich hierbei der Unterschied der Wirkung molekularen und gebundenen atomistischen Sauerstoffs, welcher Letzterer neben Nitrosobenzol nur Wasser liefert.



Hier seien auch die Versuche von Biltz¹⁾ der Oxydation von Hydrazonen in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoffs zu α -Osazonen erwähnt, bei welchen nebenher wahrscheinlich ebenfalls Wasserstoff-superoxyd gebildet wird, vor Allem aber eine schöne Arbeit von Manchot²⁾, in welcher er nachwies, dass Oxanthranol in alkalische Lösung mit Luftsauerstoff quantitativ Anthrachinon und Wasserstoff-superoxyd giebt³⁾.



Gleiches hat Manchot für andere Hydrochinone, auch für Hydrazokörper, nachgewiesen.

Aus den bisherigen Wahrnehmungen über Autoxydationsvorgänge lässt sich der Schluss ziehen, dass dieselben eine Folge der ungesättigten Natur des Autoxydatoren oder des Vorhandenseins labiler Wasserstoffatome in demselben sind, wobei folgende Fälle zu unterscheiden sind:

- I. Der Sauerstoff lagert sich an ungesättigte Körper an und bildet Superoxyde (Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen etc.)
- II. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydatoren zu Wasserstoffsuperoxyd, der dabei entstehende Rest des Autoxydatoren nimmt sofort ein weiteres Molekül Sauerstoff auf unter Bildung eines Superoxyds (Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff).
- III. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydatoren zu Wasserstoffsuperoxyd; der Rest ist nicht weiter oxydabel und bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten. Er kann, wie bei den caustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein, oder auch nicht (bei Hydroxylaminen, Phenolen, Hydrazokörpern).

Trotzdem nach obiger Eintheilung in vielen Fällen Wasserstoff-superoxyd schon als erstes Product der Autoxydation angenommen wird, ist doch eine vorausgehende vorübergehende Bildung additioneller

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 165.

²⁾ Habilitations-Schrift, Göttingen 1900 (Oct. 1899).

³⁾ Sofern man obige Formel für Oxanthranol annimmt, stimmt der Oxydationsvorgang mit dem bei den Hydroxylaminen überein.

Superoxyde, die mit Wasser erst Wasserstoffsperoxyd bilden, keineswegs ausgeschlossen. Dass nach Bamberger Indigo mit Hydroxylaminen und Luft viel rascher entfärbt wird als mit Wasserstoffsperoxyd, lässt sich durch primäre Bildung reactionsfähigerer Superoxyde sehr wohl erklären, ebenso dass sich in Benzollösung kein Wasserstoffsperoxyd bildet, denn da Superoxyde, wie die des Natriums, Terpentins u. s. w. nur mit Wasser Wasserstoffsperoxyd bilden, kann Letzteres bei Abwesenheit von Wasser unter Umständen nicht entstehen¹⁾.

Auch in den von Biltz und von Manchot beobachteten Fällen ist, wie Letzterer besonders betont, die primäre Bildung von Superoxyden nicht ausgeschlossen. Hierbei können indessen, abgesehen von der durch Manchot in Betracht gezogenen Begünstigung der Oxydation als Folge elektrolytischer Zerlegung in Ionen und der leichteren Hydratisirung aufzuspaltender Kohlenstoffgruppen unter vorübergehender Bildung reactionsfähiger Hydroxyde²⁾, unter Umständen auch Desmotropisirung der Autoxydatoren oder intermedär Natriumsperoxydbildung eine Rolle spielen.

In den sämtlichen, vorstehend besprochenen Fällen der Autoxydation kommt der freie Sauerstoff stets zu zwei Atomen, wir dürfen also vorerst annehmen in molekularer, wenn auch gelockertmolekularer Form, zur Wirkung. Die dabei gebildeten Superoxyde können als solche erhalten bleiben, oder aber unter Abgabe der Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs energische Oxydationen herbeiführen. Die oxydirende Wirkung kann sich auf die Autoxydatoren oder Theile derselben selbst, oder aber auf andere, unter sonst gleichen Umständen nicht oxydable Stoffe, die Acceptoren, erstrecken. Diese Art der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs erklärt sich am einfachsten damit, dass man das Sauerstoffmolekül als ungesättigte Verbindung ansieht, welche — ähnlich z. B. den ungesättigten Kohlenwasserstoffen — leicht Additionsproducte bildet. Michael³⁾ reiht deshalb mit Recht den Sauerstoff den ungesättigten Verbindungen ein.

¹⁾ Die Bildung von Nitrobenzol aus Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Alkali erklärt sich ebenso ungezwungen unter Annahme der Zwischenbildung von Superoxyd als durch Oxydation von Nitrosobenzol durch H_2O_2 . Auch an die oxydirende Wirkung der Luft bei Gegenwart von NaOH ist zu denken. Nitrosobenzol wird durch Natriumsperoxyd zu Nitrobenzol oxydirt.

²⁾ Gerade wie bei Bildung des Baryumsperoxyds aus Baryumoxyd bei Gegenwart von Wasser. Ausserdem kann übrigens auch der in Wasser gelöste Sauerstoff durch theilweise Aufspaltung (Dissociation in Atome ist dabei nach Henry's Gesetz ausgeschlossen) zu .O.O. oder Bildung von H.O.O.OH an sich reactionsfähiger sein.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 286.

Dass die Oxydationswirkungen so häufig, wie z. B. beim Terpentinöl, Hexylen, Benzaldehyd, Triäthylphosphin, durch das Licht in auffallender Weise beschleunigt werden, ist eine Thatsache, die noch der Aufklärung bedarf. Es erscheint immer noch nicht ausgeschlossen, dass die Sauerstoffmoleküle durch Belichtung in einen activeren Zustand versetzt werden; denn wenn auch Bredig und Pemsel¹⁾ nachgewiesen haben, dass unmittelbar vor dem Eintritt in eine zu oxydirende Sulfidlösung belichteter Sauerstoff keine energischeren Oxydationswirkungen zeigte, als unbelichteter, und wenn auch mit Bredig zugegeben werden mag, dass die Oxydationsgeschwindigkeit auch durch Belichtung, insbesondere schnellere Zerstäubung der zu oxydirenden Substanz selbst zunimmt, so ist es unter der Voraussetzung, dass die Activität der belichteten Sauerstoffmoleküle auf einer Lockerung der vorher geschlossenen Moleküle (schematisch zu .O.O. oder .O:O.) beruht, doch auch denkbar, dass die Wiederschliessung in dem Moment stattfindet, in welchem die Belichtung aufhört, oder dass nur so wenig Moleküle gelockert sind, dass die Wirkung, sofern nicht sofortige Nachbildungen an Ort und Stelle erfolgen, nicht stark genug hervortritt, oder endlich, dass nur der von dem Autoxydator zuerst gelöste Sauerstoff durch das Licht activirt wird.

180. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[6. Mittheilung: Demonstration der Bildung des Wasserstoff-superoxyds und anderer Superoxyde als Producte directer Oxydation.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Wenn man Wasserstoffgas in der ursprünglichen Versuchsanordnung von Cavendish oder unter ähnlichen Bedingungen verbrennt, so finden sich in dem verdichteten Wasser nur so geringe Spuren Wasserstoffsuperoxyd, dass der directe Nachweis, zumal durch die Chromsäurereaction, nicht gelingt. Dagegen lässt sich, wie schon Moritz Traube gefunden hat, das beim Verbrennen des Wasserstoffs in Luft gebildete Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man eine Wasserstofflampe so auf Wasser leitet, dass sie sich darauf ausbreitet. Das Wasser zeigt dann deutlich die Reactionen des gebildeten Peroxydes.

Am leichtesten gelingt der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds, wenn man in folgender Weise verfährt: aus einem Kipp'schen

¹⁾ Photogr. Arch. 1. 33. Zeitschr. für Elektrochem. VI, 137. Zeitschr. für anorg. Chem. 1899, 386.