

436. Oscar Loew: Eine Bemerkung über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.

(Eingegangen am 6. November 1912.)

Vor kurzem hat H. Wieland¹⁾ den Satz ausgesprochen, daß bei der Oxydation von Aldehyd zu Säure es sich (den Fall der Autoxydation ausgenommen) um eine Dehydrierung des Aldehydhydrats handelt, und führt für diese Auffassung besonders eine Beobachtung über die Wirkung von Palladiumschwarz auf Acetaldehyd an. Bei Formaldehyd jedoch beobachtete Wieland, daß er »ein den Voraussetzungen widersprechendes Verhalten zeigt«.

Hierzu möchte ich bemerken, daß gerade mit Formaldehyd jene Ansicht leichter bewiesen werden kann als mit manchen anderen Aldehyden. Wenn nämlich bei Gegenwart von Alkalilauge etwas Kupferoxydul zu Formaldehyd (von etwa 15 %) gesetzt wird, so erfolgt unter Ameisensäure-Bildung eine heftige Entwicklung von Wasserstoff²⁾.

437. Wilhelm Traube: Über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde. Berichtigung.

(Eingegangen am 8. November 1912.)

Bei der Ausarbeitung meiner in dieser Zeitschrift kürzlich beschriebenen Versuche »über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde«³⁾ habe ich leider die vor etwa 5 Jahren unter dem Titel »Über die sauren Eigenschaften des Ozons« erschienene Arbeit von W. Manchot und W. Kampschulte⁴⁾ übersehen, auf welche ich jetzt von Hrn. W. Manchot aufmerksam gemacht wurde.

Aus dieser Abhandlung von Manchot und Kampschulte geht hervor, daß diese beiden Autoren bereits von mir einige, hier weiter unten angeführte Beobachtungen gemacht haben, welche ich, was ich

¹⁾ B. 45, 2606 [1912].

²⁾ Ich habe diese Reaktion in diesen Berichten schon im Jahre 1887 mitgeteilt in Bd. 20, S. 144.

³⁾ B. 45, 2201 [1912].

⁴⁾ B. 40, 4984 [1907]; 41, 471 [1908].

lebhaft bedaure, in meiner Publikation irrtümlich als neue beschrieben hatte.

Wie ich hervorheben möchte, handelt es sich dabei aber nur um solche Tatsachen, welche den wesentlichen Kern meiner der Hauptsache nach quantitativen Untersuchungen nicht berühren.

Manchot und Kampschulte haben seinerzeit im Gegensatz zu Baeyer und Villiger festgestellt, daß das beim Behandeln von Kaliumhydroxyd mit Ozon entstehende Produkt, das sogenannte ozonsaure Kalium¹⁾ Baeyers und Villigers, mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd liefert.

Diese selbe Tatsache habe ich dann auch beschrieben, jedoch mit der Einschränkung, daß dies nur für solche Präparate des ozonsauren Kaliums zutrifft, welche bereits einige Zeit alt sind, während für frisch dargestelltes ozonsaures Kalium die gegenteilige Angabe von Baeyer und Villiger zu Recht besteht.

Manchot und Kampschulte haben weiterhin bereits vor mir festgestellt, daß ähnlich dem Kalium- und Rubidiumhydroxyd auch das Caesiumhydroxyd mit Ozon unter Bildung einer gefärbten Verbindung reagiert.

Endlich haben Manchot und Kampschulte aus ihren Beobachtungen über die leichte Zersetzbarkeit des ozonsauren Rubidiums durch Erhitzen, gegenüber der bekannten Beständigkeit des Rubidiumtetroxyds bei hohen Temperaturen, bereits den Schluß gezogen, daß das ozonsaure Rubidium nicht identisch sei mit dem letzteren.

Ein, wie ich glaube zwingender Beweis für die Verschiedenheit speziell des ozonsauren Kaliums vom Kaliumtetroxyd ergibt sich aus meinen, durch eine besondere Versuchsanordnung ermöglichten quantitativen Bestimmungen.

Das Verhältnis der beiden Kaliumoxyde zu einander ist nach meinen Versuchen so, daß das ursprünglich gebildete ozonsaure Kalium allmählich von selbst in Kaliumtetroxyd übergeht. Hierdurch erklärt sich das oben erwähnte Faktum, daß »ozonisiertes Kaliumhydroxyd« nicht unmittelbar nach seiner Darstellung, wohl aber nach einiger Zeit des Lagerens beim Lösen in Wasser bzw. Säure Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd liefert.

¹⁾ B. 35, 3038 [1902].
