

554. W. Manchot: Ueber Autoxydation und Oxydation mit Stickoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 1. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Bei der Autoxydation organischer Hydroverbindungen vom Typus RH_2 , wie Oxanthranol, Indigweiss, Hydrazobenzol u. a. entsteht, wie ich früher, zum Teil in Gemeinschaft mit J. Herzog, gezeigt habe¹⁾ auf 1 Mol. absorbierten Sauerstoffes 1 Mol. H_2O_2 entsprechend der Gleichung $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$.

Nach dieser Gleichung bildet die im Sauerstoffmolekül bestehende Verkettung zweier Sauerstoffatome die Voraussetzung für die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Annahme lässt sich experimentell kontrolliren, wenn man statt des Sauerstoffgases ein Oxydationsmittel verwendet, von welchem man mit Sicherheit weiss, dass es keine Verkettung von Sauerstoffatomen enthalten kann.

Ein solches Oxydationsmittel ist das Stickoxyd.

Die Oxydation des Oxanthranols und des Indigweisses verläuft mit Stickoxyd noch glatter als mit Luft, etwa eben so schnell, wie mit reinem Sauerstoff. Das Gas wird sehr rasch absorbiert und das Ende der Oxydation lässt sich leicht erkennen. Doch konnte niemals Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bemerkt werden, weder bei der directen Prüfung der alkalischen Flüssigkeit mit Cerosalz, noch nach dem Ansäuern mit Titan- oder Chrom-Säure. Auch Permanganat wurde nicht verändert, es sei denn, dass Spuren von salpetriger Säure in die Flüssigkeit hineingeraten waren; ebenso wenig bewirkte es eine Entwicklung von Sauerstoff. Ich überzeugte mich ferner, dass das Wasserstoffsuperoxyd nicht etwa durch Reaction mit Stickoxyd nachträglich zerstört sein konnte, denn als eine sehr geringe Menge alkalischen Wasserstoffsuperoxyds viel längere Zeit als hier erforderlich in der Stickoxydatmosphäre gelassen war, erhielt ich immer noch sehr deutliche Reactionen.

Dass in der That kein H_2O_2 entsteht, wird auch durch die quantitative Untersuchung des Reactionsverlaufes bestätigt.

Zu diesem Zwecke liess ich ein gemessenes Volumen Stickoxyd vollständig durch überschüssiges Oxanthranol absorbiren, von dem ich so viel zufügte, dass nach beendeter Absorption die Flüssigkeit noch intensiv rot gefärbt war. Ich verband darauf das Absorptions-

¹⁾ Liebig's Ann. 314. 177 [1900]; Manchot und Herzog, 316, 318; 316, 331 [1901].

gefäss mit einem sehr guten Vakuum, welches mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe hergestellt war, pumpte das in der Flüssigkeit gelöste Gas heraus und fing es über Quecksilber auf. Das Volumen des erhaltenen Gases betrug ziemlich genau die Hälfte vom Volumen des angewandten Stickoxydes (absorb. NO 46.6 ccm bzw. 74.6 ccm, erhalten N₂O 22.2 bzw. 36.0 ccm); es war frei von Stickoxyd und wurde als Stickoxydul identifiziert.

Die Reaction verläuft also quantitativ nach der Gleichung:



wobei das Stickoxydul, welches Kontrollversuchen zufolge nicht weiter reagiert, wegen seiner grossen Löslichkeit von der Flüssigkeit absorbiert wird. Man sieht, in der Reaction ist für die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd kein Raum.

Mit Indigweiss wurden ganz analoge Resultate erhalten (absorb. NO 49.6 ccm, erhalten N₂O 23.5 ccm); Hydrazobenzol reagiert zu langsam¹⁾.

Diese Versuche sind für die Theorie der Autoxydation von erheblicher Wichtigkeit. Sie bringen, wie mir scheint, den definitiven Beweis dafür, dass die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes bei diesen Autoxydationsvorgängen darauf beruht, dass die in dem Sauerstoffmolekül vorhandene Kette von 2 Atomen Sauerstoff bei der Reaction intact bleibt und im Wasserstoffsuperoxyd noch erhalten ist. So selbstverständlich diese Erkenntnis nachträglich erscheinen mag, so wenig ist sie es in Wirklichkeit gewesen, wie ein Blick auf die Entwicklung unserer Anschauungen über die Autoxydation beweist.

Weiter ergibt sich, dass man bei denjenigen Oxydationsmitteln, welche ähnliche Activirungserscheinungen zeigen wie der freie Sauerstoff, die Möglichkeit der Verkettung der Sauerstoffatome zu berücksichtigen hat, wie dieses in der früheren und der nachfolgenden Arbeit über die Chromsäure geschehen ist.

¹⁾ Es sei noch erwähnt, dass hier dieselbe Beschleunigung der Oxydation durch schwach alkalische Salze beobachtet wurde, wie bei der Oxydation mit Sauerstoff, doch war sie weniger ausgeprägt. Vergl. Manchot, Liebig's Ann. 316, 327 [1901].