

349. W. P. Jorissen:

Der Vorgang der Sauerstoffactivirung.

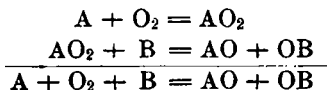
(Eingegangen am 4. August.)

Hinsichtlich der vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Engler und Wild¹⁾ möchte ich mir erlauben meine Meinung, so weit möglich, über die von ihnen vertretene Hypothese auszusprechen.

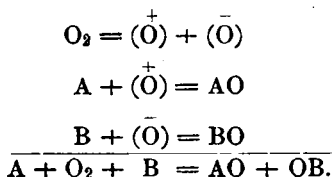
Die jetzt schon wiederholt gefundene Thatsache²⁾, dass bei der Sauerstoffactivirung gleiche Mengen Sauerstoff dem direct oxydirten Körper (A) und dem durch activirten Sauerstoff oxydirten Körper (B) zufallen, also entsprechend der Gleichung



erklären sie³⁾ dahin, dass sich zunächst ein Superoxyd von A bildet, welches sodann B weiter angreift; sie nehmen also Zerlegung der obigen Gleichung in:



an, während van 't Hoff⁴⁾ sich für Annahme vorhergehender Jonspaltung aussprach:



Die erstere Auffassung hat offenbar den Umstand für sich, dass sie sich auf die Rolle von direct fassbaren Körpern beschränkt; bei denjenigen Fällen, in welchen das vermuthete Superoxyd gefunden ist und keine die Oxydation begleitende Nebenerscheinung (auf dem Gebiete der Reactionsgeschwindigkeit oder der Elektricitätsentwicklung z. B.) dieser einfachen Auffassung widerspricht, ist sie wohl ohne weiteres annehmbar. Findet sich in letzterer Hinsicht Widerspruch,

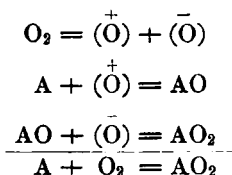
¹⁾ Diese Berichte 30, 1669 (1897).

²⁾ Diese Berichte 29, 1707 (1896); Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 34 (1897), Arch. neerl. 1897.

³⁾ Sich dabei Bach's Meinung anschliessend: Comptes Rendus 124, 951 (1897), Moniteur Scientifique, Juillet 1897.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 411 (1895); vergleiche auch Ewan, Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 341 (1895). Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 50—53 (1897).

dann ist wohl die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass ein gefundenes Superoxyd secundärer Natur sein kann und sich gebildet hat nach:



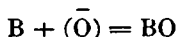
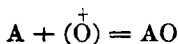
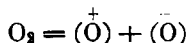
Geht man jetzt von Fall zu Fall — denn es brauchen durchaus nicht sämtliche Oxydationserscheinungen auf denselben Mechanismus zurückführbar zu sein — so können wir, die HHrn. Engler, Wild und ich, uns bis jetzt wohl dahin einigen, dass zur endgültigen Erklärung überall genügender thatsächlicher Einblick fehlt. Beim Triäthylphosphin z. B., fanden die genannten Autoren thatsächlich einen Complex der Gesamtzusammensetzung $\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹⁾. Er verhielt sich jedoch nicht wie ein Superoxyd, sondern liess sich mit Baryt zum Theil verseifen. Ihre Meinung, dass es sich um ein Umwandlungsproduct des vermutheten Superoxydes handelt, steht der meinigen, dass die Substanz durch den activirten Sauerstoff aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ entstanden ist, wohl bislang gleichberechtigt gegenüber. Dass durch Ozon aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ etwas Superoxydähnliches gebildet wird, bringt hierin keine Aenderung, weil es sich um Oxydation durch Sauerstoff und nicht durch Ozon handelt. Dass ferner Ozon das $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ nicht angreift, scheint ebensowenig entscheidend, weil Ozon und activirter (elektrisch geladener) Sauerstoff zwei ganz verschiedene Dinge sind²⁾. Zugegeben muss jedoch werden, dass für

¹⁾ Engler und Wild fanden, dass ein Molekül Triäthylphosphin ein Molekül Sauerstoff (1,85 bis 1,91 Atom) absorbiren kann; ich fand höchstens 1,61 Atom (vermuthlich in Folge Anwesenheit von Wasserdampf). Dass jedenfalls neben $\text{O}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auch $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entstehen kann, ergeben die Versuche Hofmann's, (Lieb. Ann. Suppl. Bd. 1, S. 11) der durch Fractioniren u. s. w. aus dem Oxydationsproducte des Triäthylphosphins $\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ absonderte.

²⁾ In Bezug auf die Oxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Essigsäureanhydrid sei bemerkt, dass auch ich ganz wie die HHrn. Engler und Wild auf die Bildung von zwei Mol. Superoxyd (ein Benzoyl- und ein Acetyl-Superoxyd) aus zwei Mol. Benzaldehyd schliesse. Vergleiche: Inauguraldissertation, Amsterdam S. 59, Bemerkung 3; S. 60, Bemerkung 1, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, S. 58.

Zu Engler und Wild's Meinung, dass sich die Bildung von Acetyl-superoxyd aus activirtem Sauerstoff und Essigsäureanhydrid nicht annehmen liesse, weil letztere Substanz von Ozon nicht oxydirt wird, sei dasselbe, wie oben bei Triäthylphosphinoxyd, bemerkt.

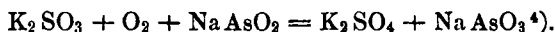
Annahme einer Rolle von elektrisch geladenem Sauerstoff (Sauerstoffionen also) beim Oxydationsmechanismus die Beobachtung der in diesem Fall die Oxydation nothwendig begleitenden Erscheinungen fehlt. Wie es van't Hoff auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M.¹⁾ betonte, soll bei einer Oxydation nach dem Schema



jedes der Oxydationsproducte mit einer genau berechenbaren elektrischen Ladung auftreten, die entweder als Potentialdifferenz oder durch einen entwickelten Strom sich erkennen und messen lässt.

Die quantitative Untersuchung²⁾ eines neuen Falles von Sauerstoffactivirung, nämlich die Oxydation von Kaliumarsenit durch von Natriumsulfit activirten Sauerstoff³⁾ ergab, wie erwartet, dass Kaliumarsenit und Natriumsulfit dabei gleiche Quantitäten Sauerstoff absorbirten.

Dieser Vorgang ist also etwa durch folgende Gleichung darzustellen:



Hierzu sei die Bemerkung gestattet, dass beide oxydirte Körper und deren Oxydationsproducte elektrolytisch leitend und nicht flüchtig sind, und dass also alle Vorbedingungen zum Nachweis etwa getrennter Elektricitäten vorhanden sind.

Rotterdam, 29. Juli 1897.

¹⁾ Sept. 1896, Chem. Zeitung 10. Octbr. 1896.

²⁾ Diese Untersuchung wird voraussichtlich im Augustheft der Zeitschr. f. physik. Chem. zum Abdruck kommen (auch Maandbl. v. Natuurw. 21, 79, 1897).

³⁾ Die qualitative Beobachtung rührt von Mohr (Lehrb. der chem. anal. Titirmethode 1855, S. 271) her. Die Bildung eines Superoxyds des Natriumsulfits ist hier wohl ausgeschlossen.

⁴⁾ Ob diese oder andere Arsenite und Arseniate in der Lösung vorhanden sind, ist natürlich gleichgültig.