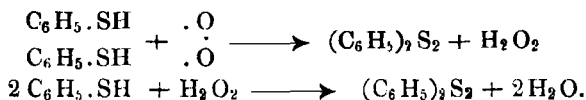


497. C. Engler und H. Broniatowski: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

XI. Mittheilung: Die Autoxydation des Thiophenols.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Dass die Thiophenole sich von selbst oxydiren, dass insbesondere das gewöhnliche Thiophenol (Benzothiol) in alkoholammoniakalischer Lösung an der Luft in Phenylbisulfid übergeht, ist längst bekannt. Es schien uns aber noch der Prüfung werth, ob auch bei diesem scheinbar so einfachen Autoxydationsvorgang die Aufnahme des Sauerstoffs molekular erfolge. Es konnte dabei die Reaction entweder nur nach der ersten der beiden folgenden Gleichungen, oder aber nacheinander nach beiden vor sich gehen,



Im ersteren Fall kommen auf 1 Mol. Sauerstoff 2, im letzteren 4 Mol. Thiophenol, und es wirkt dabei, wie so häufig, der Autoxydator auch noch als Selbstacceptor, indem durch das im ersten Stadium gebildete Wasserstoffperoxyd zwei weitere Moleküle Thiophenol zu Bisulfid oxydirt werden. Es musste in diesem Falle als Beweis des molekularen Verlaufs der Reaction von Interesse sein, die Zwischenbildung von Wasserstoffperoxyd wenigstens qualitativ nachzuweisen.

Versuche, die Autoxydation in Gegenwart von Barythydrat so zu dirigiren, dass das zwischengebildete Wasserstoffperoxyd als Baryumperoxydhydrat womöglich quantitativ ausgeschieden wurde, ergaben kein befriedigendes Resultat, weil die Oxydation unter Anwendung des schwachalkalischen Barytwassers so langsam von statten ging, dass das Ende der Reaction sich nicht deutlich genug erkennen liess und möglicherweise gebildetes Baryumperoxyd sich wieder zersetzt haben konnte. Bis zu vier Wochen war noch schwache Sauerstoffabsorption bemerkbar, Baryumperoxyd liess sich aber in dem Reactionsproduct nicht nachweisen. — Auch fixe Alkalien erwiesen sich nicht als brauchbar.

Bessere Resultate wurden mit Natriumcarbonatlösung erhalten, doch musste auch dabei der Versuch sehr lange fortgesetzt werden.

Als Apparat diente ein Erlenumeyer-Kolben in Verbindung mit einer Bürette in der von E. Baur gebrauchten Anordnung¹⁾, nur wurde das Thiophenol jeweils in einem dünnwandigen Glaskügelchen eingegeben, das immer erst nach genauem Temperatúrausgleich und

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 13, 251.

Ablesung des Gasstandes der Bürette zertrümmert wurde. Der Erlenmeyer-Kolben war mit 40 ccm Normal-Natriumcarbonatlösung beschickt und wurde nach Zertrümmerung des Kölbchens ca. eine bis drei Wochen lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Resultate:

No. des Versuchs	Thiophenol g	Dauer des Versuchs Tage	Absorb. Sauerstoff in ccm, reducirt auf Trockenheit und Normalbedingungen	Sauerstoff in ccm, berechnet auf 1 Mol. O ₂ : 4 Mol. Thiophenol	Gefunden pCt. d. Theorie
I	0.1860	23	10.25	9.5	107.9
II	0.1835	23	9.2	9.3	98.2
III	0.2870	8	15.0	14.6	102.7

Bessere Resultate wurden erhalten unter Anwendung von verdünnter Ammoniaklösung in der Anordnung, wie sie W. P. Jorissen¹⁾ gewählt hatte. — Der Kolben von ungefähr $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Liter Capacität wurde mit 50 ccm $\frac{1}{5}$ -Normal-Ammoniaklösung und mit dem in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzenen Thiophenol beschickt, gewogen und bis zur völligen Oxydation des Thiophenols auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Zum Schluss wurde der Kolben unter Wasser geöffnet und nach Ausgleich von Temperatur und Druck der wieder zugeschmolzene Kolben gewogen. Das Mehrgewicht am Anfang und Ende des Versuchs ergibt den absorbierten Sauerstoff, der völlig mit Wasser gefüllte Kolben das Gesamtgasvolumen. Resultate:

No. des Versuchs	Thiophenol g	Dauer des Versuchs Tage	Anfangs- u. End-Temp. Bar.		Gesamtluftvol. am Anfang und Ende	Absorb. Sauerstoff in ccm, reducirt auf Trockenheit u Normalbedingungen	Sauerstoff in ccm, berechn. auf 1 Mol. O ₂ : 4 Mol. Thiophenol	Gefunden pCt. d. Theorie
IV	0.3474	7	17° 19°	746.5 744	360 346	16.73	17.66	94.7
V	0.3738	7	13.5° 15°	756 744.2	408 398.2	17.54	19.0	92.3
VI	0.1714	7	18.5° 20°	744.6 745	360 352.2	9.14	8.72	104.8
VII	0.2372	7	19° 20°	746.3 748	300 287	12.2	12.06	101.2
VIII	0.2324	7	19.5° 21°	746.3 745.2	300 289.5	11.68	11.82	98.9

Man ersieht ohne weiteres, dass auf 4 Mol. Thiophenol 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen wird.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 85.

Um die primäre Bildung eines Peroxydes und damit die molekulare Sauerstoffaufnahme zu erweisen, wurde versucht, nach früherer Methode beim Terpentingöl¹⁾, Triäthylphosphin²⁾ u. a. durch Schütteln mit Indigolösung eine hälftige Uebertragung an diesen herbeizuführen, was jedoch, ebenso wie die Versuche mit Jodkalium und mit arseniger Säure, zu keinen regelmässigen Resultaten führte.

Dagegen gelang es, allerdings erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche, den Nachweis vorübergehender Bildung von Wasserstoffperoxyd zu führen mittels Titanschwefelsäure. Auch diese Reaction versagt, in gewöhnlicher Weise durchgeführt, in den meisten Fällen und tritt nur ausnahmsweise deutlich hervor, wenn man einige Tropfen Thiophenol auf Titanschwefelsäure dem directen Sonnenlichte aussetzt, wobei sich um die Tropfen der Letzteren herum manchmal eine gelbe Zone bildet, die aber meist rasch wieder verschwindet. Unsere Vermuthung, dass das Verschwinden der Gelbfärbung durch in der Titanschwefelsäure gelöstes Thiophenol verursacht sei, wird dadurch als richtig bestätigt, dass mittels Wasserstoffperoxyd stark gelb gefärbte Titanschwefelsäure beim Schütteln mit wenigst Thiophenol sofort entfärbt wird.

Um die Löslichkeit des Thiophenols und damit seine zersetzende Wirkung auf die gelboxydirte Titanschwefelsäure zu mindern, verwendeten wir in der Folge reine, mit Glaubersalz gesättigte Titanschwefelsäure. Füllt man mit solcher kleine Glaskölbchen zu 100—150 ccm etwa zur Hälfte an, giebt einige Tropfen Thiophenol auf und setzt dem directen Sonnenlicht aus, so kann man oft starke Gelbfärbung beobachten, die mehrere Stunden erhalten bleibt, zuletzt aber in Folge Einwirkung des Thiophenols immer wieder verschwindet. Immerhin kann damit der Nachweis der Zwischenbildung von Wasserstoffperoxyd qualitativ als erbracht angesehen werden.

Für die Richtigkeit unserer Auffassung der weiteren Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thiophenol spricht auch die von uns gemachte Wahrnehmung, dass dasselbe beim Schütteln mit Wasserstoffperoxyd rasch zu Phenylbisulfid oxydirt wird. Letzteres wird aber durch Wasserstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar weiteroxydirt. — Um den Einwand auszuschliessen, dass das Bisulfid durch Luftsauerstoff gebildet sein könnte, haben wir die Versuche der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Wasserstoffgas durchgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3046 [1898]; 33, 1090 [1900].

²⁾ Diese Berichte 31, 3055 [1898].