

23. W. Manchot und H. Schmid: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge und die Autoxydation des 2-wertigen Eisens.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 23. November 1931.)

Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich meine Auffassung über den Verlauf der Oxydationsvorgänge in zwei Haupt-gesichtspunkten zusammengefaßt. Als erste Reaktionsphase tritt die Anlagerung des Oxydationsmittels an die oxydable Substanz auf. Diese Anlagerungs-Verbindungen zerfallen dann unter Entstehung von Zwischenprodukten („Primäroxyden“). Aus ihrem Zerfall bekommt man im allgemeinen erst das beständige Oxyd, welches, bei der gewöhnlichen Art zu oxydieren, als Endprodukt auftritt. Hierbei ist jedoch zu betonen, daß unter einem „Primäroxyd“ nicht immer das erste Produkt des Zusammenbringens von Oxydans mit oxydabler Substanz gemeint ist, sondern die Bezeichnung sagt, daß es dem normalen, gewöhnlich allein zugänglichen Produkt beim Ablauf der Oxydationsprozesse vorangeht, wie z. B. das Primäroxyd FeO_2 dem stabilen Fe_2O_3 , oder H_2O_2 dem Oxyd H_2O .

Von den genannten beiden Gesichtspunkten ist der erste, obgleich der wichtigere, in der Diskussion etwas zurückgedrängt und mehr von Primäroxyden gesprochen worden. Es scheint mir jedoch, daß aus der stärkeren Beachtung des Prinzips der Anlagerung die Möglichkeit sich ergibt, Ideen, wie sie neuerdings geäußert wurden, nämlich die Annahme ganz unstöchiometrisch verlaufender Vorgänge, sei es an sich oder infolge Übertragung von Reaktions-Energie, zu vermeiden, welches letztere Vorstellungen von Schönbein wiederholt.

i) Stöchiometrische Beziehungen zwischen Oxydationsmittel und oxydabler Substanz.

Stellen wir zunächst die Frage, ob wir berechtigt sind, die Anlagerung des Oxydans an die oxydable Substanz als ersten Vorgang zu betrachten. Schon Engler hat auf Vorgänge hingewiesen, bei welchen das Sauerstoff-Molekül sich an oxydable Substanzen als Ganzes anlagert. Immerhin entsteht hier eine gewisse Unsicherheit darüber, ob mit dem Moment der Anlagerung der Sauerstoff schon seinen Molekül-Charakter verliert und etwa zur Absättigung bestimmter Einzelvalenzen der oxydablen Substanz dient, z. B. zur Absättigung von Doppelbindungen. Einen Hinweis darauf, daß die chemische Natur des Sauerstoff-Moleküls durch die Anlagerung nicht verändert ist, bietet dagegen ein solcher Fall, wo das Einwirkungsprodukt des Sauerstoff-Gases in die unveränderte oxydierbare Substanz und Sauerstoff zurückzerfallen kann, ohne daß weiteres Geschehen sich anschließt. Einen derartigen Vorgang kann man bei der Sauerstoff-Bindung des Hämoglobins annehmen. Er tritt auch bei dem kürzlich von Moureu und Dufrisse entdeckten Kohlenwasserstoff Rubren²⁾ auf, welcher ebenfalls Sauerstoff in umkehrbarer Reaktion bindet. Ein einfaches Modell dieser Art bietet ferner die umkehrbare Anlagerung des Oxydationsmittels Stickoxyd an Eisen(II)-salz: $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$.

Außer für Sauerstoff-Gas hat sich auch für andere Oxydationsmittel allgemein ergeben, daß ein Oxydationsprozeß die Anlagerung des Oxydans

¹⁾ A. 325, 102 [1902].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1584 [1926].

an die oxydable Substanz vorangeht. Einige durchsichtige Beispiele hierzu haben meine Arbeiten über Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Verbindungen von Metallsalzen geliefert. Leiten wir z. B. Kohlenoxyd in wäßriges Palladiumchlorür, so wird sehr rasch schwarzes Palladium abgeschieden und zugleich Kohlensäure gebildet, entsprechend $PdCl_2 + H_2O = PdO + 2 HCl$ und $PdO + CO = Pd + CO_2$. Leitet man aber unter Wasser-Ausschluß Kohlenoxyd in methylalkoholisches Palladiumchlorür, so erhält man zunächst die gelbbraune Verbindung $PdCl_2 \cdot CO$, welche mit Wasser Palladium, CO_2 und HCl liefert. Hier entspricht die Zusammensetzung der ersten Anlagerungs-Verbindung dem stöchiometrischen Bedarf, welchen der Ablauf des Oxydationsvorgangs erfordert. Aber dies ist nicht immer so. Es ergibt sich vielmehr aus meinen Arbeiten, daß das molekulare Verhältnis zwischen Oxydationsmittel und oxydabler Substanz unabhängig ist von dem stöchiometrischen Verhältnis, das für vollständige Oxydation der reduzierenden Substanz erforderlich ist. Wir haben häufig den zweiten Fall, daß mehr reduzierende Substanz an das Oxydationsmittel gebunden ist als dem Oxydationsvermögen des letzteren entspricht. Beispiele hierfür liegen vor in den Verbindungen $RuCl_2 \cdot 2 CO$, ferner $AuCl \cdot CO$ sowie $RhCl_2 \cdot RhO \cdot 3 CO$ und anderen.

Der dritte Fall ist der, daß durch die Anlagerung von Oxydans an oxydable Substanz mehr Oxydationsmittel gebunden wird als zur völligen Oxydation erforderlich wäre. Ein Beispiel hierzu bietet die Reaktion von NO mit Eisen(II)-salz. Lagern wir NO an $FeSO_4$ an und erwärmen, so bekommen wir Oxydation des Eisens durch das angelagerte Stickoxyd, wobei Eisen(III) und Stickstoff auftreten, ein Vorgang, der soweit Stickstoff auftritt, nur 1 NO auf 2 Atome Eisen erfordert, während zuerst ein NO an jedes Atom Eisen angelagert wird. Hier kehren also Bruchstücke des Oxydans-Moleküls in die Atmosphäre zurück, und wir können, anders als bei der Oxydation mit Sauerstoffgas, diese Bruchstücke als solche erkennen.

Es gibt ferner außer dem Fall, wo der erste Anlagerungs-Vorgang völlig rückläufig wird, auch den, daß er teilweise zurückgeht. Ich habe z. B. beobachtet³⁾, daß die Verbindung $FeSO_4 \cdot NO$ mit einem zweiten Molekül gleicher Art reagiert nach $2(FeSO_4 \cdot NO) = (FeSO_4)_2 \cdot NO + NO$. Dieses Hinausschießen des ersten Anlagerungs-Vorganges über den Sauerstoff-Bedarf des sich anschließenden eigentlichen Oxydationsvorganges ist beim Studium der Oxydationen von besonderem Interesse. Es kommt dadurch zu einem Mehrverbrauch des Oxydans unter Bildung eines Peroxydes („Primärperoxydes“) eventuell unter Mit-oxydiert-werden eines „Acceptors“. Diesem Typus gehören eine Reihe der früher von mir studierten Oxydations-Vorgänge an. Man hätte z. B. vermuten können, daß die Reaktion zwischen Hydro-anthrachinon oder Indigweiß mit gasförmigem Sauerstoff zur Bildung von Wasser und Anthrachinon führen und nur ein Atom Sauerstoff verbrauchen würde. Sie verbraucht aber zwei Atome Sauerstoff entsprechend $HAH + O_2 = H_2O_2 + A$ und liefert quantitativ als Primärperoxyd H_2O_2 , wenn man dessen Verschwinden in sekundären Prozessen verhindert. Hier ließ sich direkt nachweisen, daß die Bildung des Peroxydes durch die zweiatomige Natur des Sauerstoff-Moleküls bedingt ist; denn wenn man mit NO oxydiert⁴⁾, so bekommt man als Reduktionsprodukt des letzteren N_2O neben Anthrachinon und H_2O , aber kein H_2O_2 .

³⁾ A. 372, 153 [1910].

⁴⁾ B. 39, 3510 [1906].

An der Hand des im Vorstehenden aus experimentellen Tatsachen von mir hergeleiteten Prinzips, daß die erste Anlagerung von Oxydans und oxydabler Substanz allgemein zwischen den intakten Molekülen beider erfolgt und unabhängig ist von dem Sauerstoff-Bedarf der glatt aufgehenden Gleichung für vollständige Oxydation, werden einige Erscheinungen dem Verständnis näher gebracht, welche bei Oxydations-Vorgängen auftreten. In komplexen Verbindungen können CO, NO und O₂ sich als Neutralteile gegenseitig vertreten, wie das Beispiel des Blutfarbstoffs zeigt, und wie es bei der umkehrbaren Einwirkung von NO auf Rhodium-sesquicarbonyl geschieht: RhCl₂, RhO, 3 CO + 3 NO ⇌ RhCl₂, RhO, 3 NO + 3 CO. Nun können aber CO und NO auch zu mehreren Molekülen an Metallatome gebunden werden. Manchot und Davidson beobachteten z. B. die Addition von 2 NO an Fe(II), Manchot und Enk die Bindung von 4 NO an ein Fe. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, daß in Eisen-Komplexen Sauerstoff zu mehreren Molekülen in den ersten Reaktions-Phasen gebunden wird. Die weitere Möglichkeit, daß 2-wertiges Eisen über 3-wertiges hinaus nicht nur ein, sondern noch mehr Äquivalente Sauerstoff zur Wirkung bringt, ist damit gegeben. Es würde überhaupt nicht richtig sein, anzunehmen, daß ein oxydierender Stoff sich mit einem bestimmten reduzierenden Stoff auch bei gleicher Temperatur stets nur in einem einzigen Verhältnis verbindet. Das Verhältnis kann, außer von der Temperatur, auch von der Konzentration abhängig sein. So fand ich mit J. Weinzierl, daß der Oxydation des Kohlenoxydes durch Platin(II)-bromür zwei wohldefinierte Verbindungen dieser Stoffe vorausgehen, nämlich PtBr₂, CO und PtBr₃, 2 CO, welche durch Wasser in Pt + 2 HBr + CO₂ bzw. CO₂ + CO umgewandelt werden. Die Verbindung mit 2 CO bildet sich bei 1 Atm., die Verbindung mit nur einem Atom bei 1/9 Atm. CO-Druck, während bei Zwischenwerten des Druckes Gemenge beider Körper entstehen.

2. Autoxydation des 2-wertigen Eisens.

Betrachten wir jetzt die Möglichkeiten für den Verlauf der Autoxydation des 2-wertigen Eisens, wobei Varianten der Formulierung, die gleiches stöchiometrisches Verhältnis liefern, weggelassen werden sollen. Es könnte sich zunächst O₂ an FeO anlagern analog wie NO, welches ja O₂ vertreten kann; schematisch formuliert: FeO + O₂ = (FeO), O₂. Aus dieser Molekülverbindung FeO, O₂ könnte ein Atom aus O₂ herausbrechen, um sich mit einem anderen O gleicher Herkunft zu vereinigen oder einen Acceptor zu oxydieren. Gleichzeitig müßte (FeO), O den Acceptor unter Entstehung von 3-wertigem Eisen oxydieren. Dies ergäbe einen Verbrauch von 4 Äquiv. Sauerstoff pro Atom Eisen, wenn gar kein Sauerstoff gasförmig wieder abgespalten wird, wovon 1 auf den Übergang von Fe(II) in Fe(III) kommt (Aktivierungs-Verhältnis 1 : 3). Es könnte ferner das Moloxyd FeO, O₂ bei noch intaktem O₂-Molekül ein zweites FeO addieren, wodurch die Verbindung (2 FeO), O₂ entsteht, welche der von mir beschriebenen Verbindung (2 FeSO₄), NO entsprechen würde, wobei wieder an die Vertretbarkeit von O₂ durch NO erinnert sei. Diese Verbindung könnte dann nach (2 FeO), O₂ = Fe₂O₃ + O auseinanderbrechen, wobei 1 Sauerstoffatom in die Atmosphäre zurückkehrt oder mit 2 weiteren FeO reagiert, oder aber einen Acceptor oxydiert. Für Gegenwart eines Acceptors ergibt sich hier der Gesamtverbrauch von 2 Äquiv. Sauerstoff pro Atom Eisen, wovon wiederum

eines auf den Übergang von Fe(II) in Fe(III) kommt, oder ein Aktivierungs-Verhältnis 1:1. Es bliebe die Möglichkeit, daß noch höhere Aktivierungs-Verhältnisse auftreten, indem mehrere Moleküle O_2 etwa gleichzeitig oder in sehr rascher Folge in den Acceptor-Eisen-Komplex eintreten.

Zufolge den eben gegebenen Entwicklungen kommt es für die experimentelle Untersuchung zunächst darauf an, wie groß der Sauerstoff-Verbrauch von FeO in Gegenwart eines Acceptors ist. In der Verfolgung meiner Beobachtung, daß das 2-wertige Eisen in Gegenwart genügend empfindlicher Stoffe mehr Sauerstoff verbraucht, als dem Übergang von Fe(II) in Fe(III) entspricht, habe ich mit arseniger Säure als Acceptor gefunden, daß er 1 Äquiv. beträgt (Gesamtverbrauch von 2 Äquiv.). Dieses Resultat wurde kurz dahin zusammengefaßt, daß ein intermediäres und sehr labiles Oxyd FeO_2 („Primäroxyd“) auftritt. Die Formel FeO_2 ist hierbei schematisch gemeint. Sie bedeutet nicht notwendigerweise 4-wertiges Eisen. Im Gegensatz hierzu haben Wieland und Franke⁵⁾ bei extremer Arsen-Konzentration und starkem Alkal Gehalt eine Überschreitung dieses Verhältnisses mit dem Gesamtverbrauch von 2.5 Äquiv. gefunden, aber ähnliche Angaben von Gire⁶⁾ nicht bestätigen können. Wieland zieht hieraus weitgehende Folgerungen (vergl. Kap. 7). Dagegen fand Hale⁷⁾ meine Angaben bestätigt.

Die Angaben von Wieland und Gire hatten für mich natürlich größtes Interesse. Nach meiner obigen Darlegung war es wohl denkbar, daß Überschreitung des Verbrauches von 2 Äquiv. einmal auftreten könnte. Auch wäre es denkbar gewesen, daß zwar der Hauptteil des Geschehens im Sinne des Aktivierungs-Verhältnisses 1:1 erfolgt, daß aber durch besondere Versuchs-Bedingungen vielleicht ein Teil in die Richtung eines anderen Aktivierungs-Verhältnisses gedrängt werden könnte. Wir haben deshalb sehr sorgfältige Versuche hierüber mit einer neuen Methode angestellt.

3. Neue Apparatur für Absorptionsversuche mit Gasen.

Die Apparatur unterscheidet sich von bisher angewandten Anordnungen dadurch, daß sowohl Gasbürette wie Schüttelgefäß vollständig im gleichen Thermostaten versenkt sind und die Ablesung während des Schüttelns erfolgen kann.

Für die Ablesung kann die in eine Metallfassung eingebaute Bürette vorübergehend über dem Thermostaten angebracht werden. Ein die Bürette umgebender Glasmantel, der mit Wasser von Thermostat-Temperatur gefüllt ist, gewährleistet auch beim Herausnehmen hinreichende Temperatur-Konstanz für die nur einige Sekunden erfordernde Ablesung. Die Anordnung von Niveaurohr und sonstige Einzelheiten sind aus der Figur 1 auf S. 102 ersichtlich. Bei unseren Versuchen haben wir eine sehr genau geeichte Bürette von ca. 25 ccm benutzt. Diese kann durch eine Mikro-bürette ersetzt werden.

Wir verwenden einen Thermostaten von ca. 120 l Inhalt mit Strahlungsschutz in der üblichen Anordnung. Selbstverständlich wurde sehr gut gerüht. Die Temperatur-Regelung erfolgt durch elektrische Widerstands-Heizung in Verbindung mit Toluol-Quecksilber-Regler und Relais. Hierdurch läßt sich eine Genauigkeit von $\pm 0.005^\circ$, also Schwankungsbreite 0.01°, erzielen. Um Hinauspritzen in den die Verbindung zwischen Schüttelgefäß und Absorptions-Bürette herstellenden, dickwandigen Vakuum-Schlauch zu verhindern, ist ein kleiner Tropfen-Fänger auf das Gefäß aufgesetzt.

⁵⁾ A. 464, 101 [1928]. ⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 171, 174 [1920].

⁷⁾ Journ. physical Chem. 33, 1633 [1929].

Es erschien zweckmäßig, die Ablesung auch ohne Unterbrechung des Schüttelns vornehmen zu können. Deshalb haben wir eine Schüttelmaschine konstruiert, die es gestattet bei großer und gleichmäßiger Tourenzahl und mit einem senkrechten Hals von 6 cm (und mehr) das Absorptions-Gefäß innerhalb des Thermostaten sehr kräftig zu schütteln. Wir schütteln mit 300 Touren in der Minute. Große Schüttelgeschwindigkeit ist leichter gleichmäßig reproduzierbar und verhindert Sauerstoff-Mangel in der Flüssigkeit sicherer als kleine. Mit dieser Apparatur sind sämtliche, in Kap. 5 beschriebene Versuche ausgeführt worden, die in Kap. 4 jedoch nur zum Teil mit der erst später gebauten Schüttelmaschine.

4. Autoxydation von 2-wertigem Eisen mit dem Acceptor arsenige Säure in carbonat-alkalischer Lösung.

Bei Versuchen, wie sie Wieland und Franke, ebenso Gire ausgeführt haben, tritt eine sehr große Schwierigkeit auf. Die arsenige Säure, in Natron-

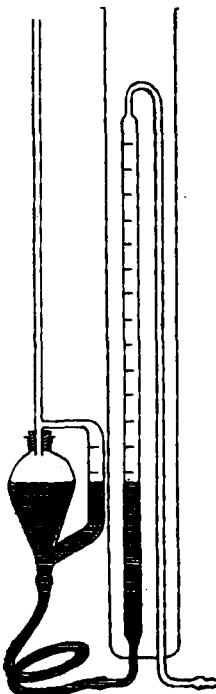


Fig. 1.

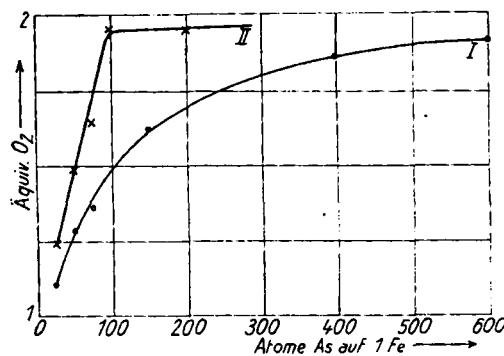


Fig. 2.

lauge gelöst, also bei hohem p_{H} , ist selbst schon sehr merklich autoxydabel. Man hat also die Aufgabe, diese Begleitreaktion deutlich zu unterscheiden von der Übertragung des Sauerstoffs durch das 2-wertige Eisen auf das Arsenit. Dies ist um so schwieriger, je größer die Arsen-Mengen sind, die man aber steigern muß, um zu erkennen, ob sich die Steigerungswirkung einem Grenzwert nähert oder nicht. Es wurde deshalb nach einem Mittel gesucht, diese Begleitreaktion abzustoppen, und dieses gefunden in der Anwendung von Alkalicarbonat. Schüttelt man Eisenoxydul mit Arsenik-Lösung in Kalium- oder Natriumcarbonat, so bekommt man im Gegensatz zu der ätzalkalischen Lösung innerhalb der hier in Betracht kommenden und noch viel längerer Versuchszeiten keinen Sauerstoff-Verbrauch. Man kann also mittels dieses Kunstgriffes, den weder Wieland, noch Gire angewendet haben, die vorerwähnten Schwierigkeiten bezüglich der Bestimmung der Begleitreaktion ausschalten. Versuche mit dieser Acceptor-Lösung verlaufen gerade so wie irgendeine andere Absorptions-Bestimmung. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß möglichst keine Temperatur-Fehler Anfangs- und Endstellung der Gasbürette beeinträchtigen.

Die Ausführung der Versuche geschieh in den Einzelheiten wie in Kap. 5. Sie ist wesentlich einfacher als dort, weil jede Korrektur für Begleitreaktionen wegfällt. Gleichwohl haben wir uns jedesmal in Vor- und Nachversuch von der Sauerstoff-Beständigkeit des Arsenits überzeugt. Um Spuren von Kohlensäure auszuschließen, haben wir in jedem Fall, außer dem im Verhältnis As:K = 1:4 angewandten K_2CO_3 , zu der von freier Kohlensäure befreiten Lösung noch eine kleine Menge Ätzkali (1 g) zugegeben, was vor- genanntes Verhältnis kaum verschiebt und auch die Oxydierbarkeit der Lösung nicht erhöht.

Tabelle I. Versuche mit Alkalicarbonat-Arsenik-Acceptor.

Nr.	Fe:As	As:K	Angew.	Gef. (reduz.)	Äquiv.
1	1:0	—	2.80 ccm	2.69 ccm	0.96
2	1:25	1:4	2.83 ..	3.12 ..	1.10
3	1:50	1:4	2.83 ..	3.64 ..	1.28
4	1:75	1:4	2.80 ..	3.81 ..	1.36
5	1:150	1:4	2.80 ..	4.55 ..	1.62
6	1:300	1:4	2.88 ..	5.07 ..	1.76
7	1:400	1:4	2.80 ..	5.20 ..	1.86
8	1:600	1:4	2.83 ..	5.40 ..	1.91
9	1:300	1:9	2.83 ..	4.93 ..	1.74
10	1:210	1:2	2.80 ..	5.12 ..	1.83

Bei Versuch Nr. 10 ist Na_2CO_3 statt K_2CO_3 angewendet worden: Gesamtvolumen der Flüssigkeit 140 ccm, bei Nr. 8 180, bei Nr. 10 100 ccm.

Man sieht aus Kurve I des Diagramms (Fig. 2 auf S. 102), daß der Sauerstoff-Verbrauch von einem Fe(II) zuerst schnell, dann langsamer mit Vermehrung des Arsens ansteigt und sich asymptotisch gegen die Grenze von 2 Äquiv. bewegt. Hierbei wurde Fe:As auf 1:600 hinaufgetrieben, d. h. so weit es wegen der Sättigung der Lösung mit Salzen möglich war. Das Verhältnis Fe:As ist hier viel größer als bei den Versuchen in ätzalkalischem Medium, welche Wieland und Gire ausgeführt haben.

Hieraus geht klar und eindeutig hervor, daß das Eiseinoxidul 2 Äquiv. Sauerstoff verbraucht oder 1 Äquiv. aktiviert. Wir legen auf diese Versuche besonderen Wert, weil sie die Schwierigkeiten vermeiden, die in ätzalkalischem Medium auftreten und dort zur Ermittlung einer Korrekturgröße nötigen, die hier, ebenso wie die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs wegfällt.

5. Autoxydation von 2-wertigem Eisen mit dem Acceptor arsenige Säure in ätzalkalischer Lösung.

Bei den Versuchen mit arseniger Säure in ätzalkalischer Lösung, also bei hohem p_{H_2} , ist außer den schon erwähnten Schwierigkeiten noch der Umstand zu beachten, daß diese Reaktion durch Anti-katalysatoren, z. B. Kohlensäure, Weinsäure u. a. Stoffe, beeinflußt wird. Man geht daher nicht sicher, daß die eigene Oxydation der arsenigen Säure hier jedesmal mit gleichen Absorptions-Beträgen für gleiche Zeiten verlaufen werde. Schon die Qualität des Ätznatrons kann etwas ausmachen. Deshalb halten wir es für notwendig, sich zunächst davon zu überzeugen, wie der Reaktionsverlauf im Leerversuch ohne Eisen ist, und zwar mit der gleichen Lösung, in die nachher das Eisen gegeben wird, und in dem gleichen Gefäß. Parallelversuche sind nicht sicher. Bekanntlich spielen ja bei der Geschwindigkeit von Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, allerhand Einflüsse eine Rolle, wie z. B. Beschaffenheit der Gefäßwände u. a.

Wir sind deshalb jedesmal so verfahren, daß wir zunächst den Leerversuch ohne Eisen mit dem Acceptor allein ansetzen und den Gang der Sauerstoff-Absorption mit der Zeit genau bestimmten. Im Hauptversuch (Kap. 4 und 5) wurden stets 0.5 Millimole $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, entspr. 2.8 ccm O_2 (red.) für $\frac{1}{3}\text{O}_2$ gelöst in 10 ccm Wasser, in einem leicht zerbrechlichen Gefäß in die im Schüttelgefäß im Vorversuch (vergl. oben) kontrollierte Reaktionsmischung vom Volumen 90 ccm eingesetzt. Hierauf wurde gewartet, bis die Ablesung der Bürette genauen Temperatur-Ausgleich anzeigen. Dem Eisen (II)-sulfat wurde eine Spur Schwefelsäure zugesetzt, um etwaige Oxydation vor dem Vermischen zu verhindern. Sperrflüssigkeit in der Bürette stets Wasser. Temperatur stets 20° (= Thermostat-Temperatur). Als Schüttelflasche benutzten wir meistens ein Gefäß von 300 ccm, so daß über 100 ccm Flüssigkeit ein mit Sauerstoff erfüllter Raum von ca. 200 ccm ist, was für unsere Temperatur-Konstanz von 0.01° Fehlerbreite eine Schwankungsbreite dieses Gasraumes um 0.007 ccm oder 0.025 Äquiv. bedeutet (1 Äquiv. = 2.8 ccm O_2). Wieland und Franckes Versuche sind mit einer Temperatur-Konstanz von 0.2° Fehlerbreite entspr. 0.06 ccm = 0.1 Äquiv. ausgeführt (1 Äquiv. = 0.56 ccm, Gasraum über der Flüssigkeit 80—100 ccm).

Tabelle II: Versuche mit Ätznatron-Arsenik-Acceptor.

Nr.	Fe:As	As:Na	Angew.	Gef. (korrig. u. reduz.)	Äquiv.
11	1:25	1:4	2.83 ccm	3.51 ccm	1.24
12	1:50	1:4	2.83 ..	4.19 ..	1.48
13	1:75	1:4	2.83 ..	4.64 ..	1.64
14	1:100	1:4	2.80 ..	5.49 ..	1.96
15	1:200	1:4	2.80 ..	5.47 ..	1.95

Mit Rücksicht auf den Raum dieser „Berichte“ können die Daten über den zeitlichen Verlauf nur für die Versuche mit hohen Arsen-Konzentrationen mitgeteilt werden, welche die wichtigsten sind. Auch sie sind stark gekürzt.

Nr. 14) Fe:As = 1:100. As:Na = 1:4; in 0.5' 5.2; 1' 6.2; 1.5' 6.3; 2' 6.5; 3' 6.6 ccm. Nebenreakt. Vorvers. 0.21, Nachvers. 0.15 ccm für 3'. Mittel 0.18. Gef. 6.6—0.18 = 6.42 ccm (715 mm) = 5.49 (reduz.), entspr. 5.49:2.80 = 1.96 Äquiv. — Nr. 15) Fe:As = 1:200 As:Na = 1:4 in 1' 4.2; 2' 7.0; 3' 8.6; 4' 9.2 ccm. Nebenreakt. Vorvers. 3.20, Nachvers. 2.4 ccm für 4'. Mittel 2.8. Gef. 9.2—2.8 = 6.4 ccm (715 mm) = 5.47 (reduz.) entspr. 5.47:2.80 = 1.95 Äquiv.

Wir konnten zufolge unserer vorstehenden Beobachtungen die Angabe von Wieland und Franke, welche mit dem ätzalkalischen Arsenit-Acceptor einen Sauerstoff-Verbrauch bis zu 2.5 Äquiv. beobachtet haben, nicht bestätigen. Wieland und Franke benutzen für ihre Versuche eine Mikro-Methode, die eine von ihnen modifizierte Form der Barcroft-Warburgschen Apparatur ist. Es scheint fraglich, ob eine Mikro-Methode hier überhaupt nötig und vorteilhaft ist, und ob die genannte Methode, die in ihrer ursprünglichen Form für biologische Zwecke bestimmt war und sich dort bewährt hat, gerade für diesen Fall zweckmäßig ist, wo es darauf ankommt, einen sehr schnell ablaufenden Prozeß von einem anderen, langsam nebenherlaufenden möglichst scharf zu unterscheiden. Die geringe Schüttelgeschwindigkeit, welche Wieland und Franke anwenden, ist hierfür nicht günstig, weil sie den Unterschied zwischen diesen beiden Vorgängen verwischt. Der Knickpunkt für die Zeit-Absorptions-Kurve wird hierdurch abgeflacht, während er bei meinen Versuchen viel schärfer ist. Bei geringer Schüttelgeschwindigkeit wirken sich ferner deren Schwankungen viel mehr auf die Oxydationsgeschwindigkeit aus, als bei großer Schüttelgeschwindigkeit. In der Tat ist die Oxydationsgeschwindigkeit bei Wielands Versuchen in jeder Schüttelperiode zwischen 2 Ablesungen, welche Anhalten des Motors erfordern, ver-

schieden. Der Quotient von Absorptions-Zunahme zu Zeit-Zunahme schwankt sowohl im Nachversuch, als auch im eisenfreien und im Eisen(III)-salz-Versuch beträchtlich auf und ab, was bei graphischer Darstellung dieses Quotienten besonders deutlich wird. Deshalb ist der Fortgang der Oxydation auch im eisenfreien Versuch der Zeit nicht proportional, und die auf Nebenreaktionen fallende Korrektur der Hauptreaktion ist schwer genau zu bestimmen. Sie beträgt bei der Wielandschen Auswertung 600 cmm auf 2000 cmm, also 30% des gemessenen Gesamtwertes oder über 1 Äquiv. (letzteres = 560 cmm).

Außer Wieland hat Gire Beobachtungen mitgeteilt, nach welchen der Sauerstoff-Verbrauch mit dem ätzalkalischen Arsenit-Acceptor 2 Äquiv. überschreiten soll. In seinen Versuchen vermißt man nähere Angaben über die Art, wie die nebenher laufende Oxydation der arsenigen Säure in Rechnung gesetzt wurde. Infolgedessen ist es schwierig, hierzu Stellung zu nehmen. Auffallend ist, daß die stärksten Überschreitungen bei Gire da auftreten, wo er sehr kleine Eisen-Mengen nimmt, wodurch die Fehler groß werden, zumal keine Mikro-Apparatur angewendet wurde. Seine Versuche mit As:Na = 1:4 sind durch unsere obigen Versuche widerlegt. Von Interesse erschien es uns gleichwohl, seine Angabe nachzuprüfen, daß bei As:Na = 1:2 der größte Sauerstoff-Verbrauch stattfinde. Wir haben deshalb von diesen Versuchen Gires denjenigen mit dem überhaupt größten Sauerstoff-Verbrauch besonders nachgeprüft.

Bei diesem ist Fe:As = 1:210 und As:Na = 1:2. Genau konstante Anfangsstellung der Bürette war hier nicht zu erzielen. Setzte man nach Ermittlung des Ganges dieser Oxydation das Eisen ein und wartete mit dem Vermischen, bis Temperatur-Ausgleich erfolgt war, so war zufolge dem Vorversuch inzwischen die Sättigung mit Sauerstoff schon verschwunden und erschien nachher als scheinbares Plus im Sauerstoff-Verbrauch des Eisens.

Fe:As = 1:210; As:Na = 1:2; in 0.5' 6.8; 1' 7.5; 1.5' 7.8; 2' 8.0; 3' 8.2 ccm. Hauptreaktion in 2 Min. mit 8.0 ccm; hiervon gehen ab 1.4 ccm (für 31 Min. Wartezeit bis zum Vermischen und 2 Min. Schüttelzeit) 8.2 - 1.4 = 6.60 ccm (706 mm) = 5.57 (reduz.) entspr. $5.57:2.83 = 1.96$ Äquiv.

Die Messung ist also in diesem Gebiet besonders schwierig. Sie wird wieder günstiger, wenn man das Alkali vermehrt, z. B. auf 4 Äquiv., wodurch die Löslichkeit des Sauerstoffs heruntergeht und diese Störung wegfällt.

Die Schwierigkeiten bei diesem Versuch werden nur verursacht durch die hier besonders rasche Eigen-oxydation des Arsenits. Wird diese berücksichtigt, so bekommt man auch hier keine Überschreitung von 2 Äquiv. Dieses wird bestätigt durch den Carbonat-Versuch Nr. 10, bei dem ebenfalls keine Überschreitung von 2 Äquiv. auftritt, und bei dem die Nebenreaktion der arsenigen Säure vollkommen wegfällt.

Unsere oben mitgeteilten Versuchsdaten und die Kurve II des Diagramms zeigen, daß der Sauerstoff-Verbrauch von einem Fe(II) zuerst schnell, nachher langsam mit steigender Arsen-Konzentration ansteigt und sich asymptotisch dem Wert von 2 Äquiv. nähert, ihn aber nicht überschreitet. Die Versuche wurden bis Fe:As = 1:200 fortgesetzt, während das maximale Verhältnis Fe:As bei Wieland und Franke 1:100 ist.

6. Autoxydation von Fe(II) mit unterphosphoriger Säure als Acceptor.

Wieland und Franke haben auch Versuche mit Natriumhypophosphit als Acceptor ausgeführt und gefunden, daß in alkalischem p_h der Sauerstoff-Verbrauch des Eisenoxyduls bis zu 0.84 Äquiv. beträgt, aber im sauren p_h

namentlich bei $p_{\text{H}} 4.7$ bis zu 17 Äquiv. steigt, wobei die direkte Autoxydation des Hypophosphits vernachlässigt werden kann. Wir können dies der Größenordnung nach bestätigen. Wenn wir auch, als wir Wielands Versuche in 10-facher Vergrößerung ausführten, die direkte Oxydation des Hypophosphits sehr merklich fanden, so wurde doch eine große Anzahl von Äquiv., etwa 12, unter der sauerstoff-übertragenden Wirkung des Eisenoxyduls verbraucht.

Was folgt hieraus? Doch wohl nur, daß unmittelbar an das erste Geschehen sich sofort eine Kettenreaktion anschließt, wie auch D. Richter⁸⁾ annimmt. Ein Reaktionsgemisch, in welchem das Geschehen, kaum begonnen, sofort um mehrere Phasen von seiner ersten Phase abrückt, ist aber wenig geeignet, gerade über die primären Vorgänge Aufschluß zu geben. Wir haben beobachtet, daß hierbei Ozon auftritt. So weit meine Kenntnis der Autoxydationsvorgänge geht, ist Ozon nur in einem einzigen Autoxydationsfall beobachtet worden, nämlich beim Phosphor und seinen hierbei entstehenden niederen Oxyden. Das Ozon ist somit ein Indicator dafür, daß hier Zusammenhang mit der Verwendung einer sehr reaktionsfähigen Phosphorverbindung besteht, etwa indem das Hypophosphit durch die sauerstoff-übertragende Wirkung des Eisens zu einem niederen Oxyd des Phosphors oxydiert wird, welches dann sehr rasch unter nebenheriger Entstehung von Ozon sich weiter autoxydiert. Damit stimmt auch überein, daß nach D. Richter die Oxydation durch Anti-katalysatoren der gleichen Art sehr stark gehemmt wird, welche die Autoxydation des Phosphors hemmen. So interessant nun dies an sich ist, so folgt hieraus doch, daß Natriumhypophosphit als Acceptor für diese Versuche nicht brauchbar ist.

Damit werden alle von Wieland gegenüber meinen Versuchen gezogenen Folgerungen hinfällig. Überhaupt gibt das vielseitige Reaktionsvermögen der unterphosphorigen Säure Anlaß zu erheblichen Bedenken gegen ihre Verwendung als Acceptor. Die unterphosphorige Säure neigt bekanntlich zu den kompliziertesten Zersetzung. Sie reduziert Nickel(II)-cyanür und Palladium(II)-cyanür nach unseren Versuchen zur 1-wertigen Stufe, andere, wie Nickelacetat und Palladiumchlorür, zu Metall unter gleichzeitiger Entstehung von Phosphiden. Sie erzeugt Wasserstoff-Verbindungen von Metallen. Sie entwickelt mit vielen Metallsalzen reichlich Wasserstoff. Sie erleidet auch einen Zerfall unter Abgabe von Phosphorwasserstoff, und sie tritt nach Blaser⁹⁾ in zwei Formen auf, von denen hier die empfindlichste vorliegt.

Wieland möchte auch für die Autoxydation des 2-wertigen Eisens seine Dehydrierungs-Theorie, zu der ich mich schon früher geäußert habe¹⁰⁾, zur Geltung bringen und an die Stelle einer direkten Oxydation setzen. Er stellt jetzt die Theorie auf, das 2-wertige Eisen werde im Komplex mit Natriumhypophosphit eine gewisse Zeit lang vor dem direkten Zugriff des Sauerstoffs geschützt, sei aber gleichzeitig imstande, aus der unterphosphorigen Säure Wasserstoff abzuspalten, welcher dann vom molekularen Sauerstoff wegoxydiert werde. Wie man sich aber diese Dehydrierung der unterphosphorigen Säure vorstellen soll, wird nicht gesagt. Eine Hydroverbindung des Eisen(II)-salzes kann kaum in Betracht kommen. Also müßte Eisen(II)-salz, wenn man im Einklang mit dem sonstigen Verhalten der unterphosphorigen Säure bleiben will, durch den aus der letzteren stam-

⁸⁾ B. 64, 1240 [1931].

⁹⁾ B. 64, 2286 [1931].

¹⁰⁾ B. 58, 482 [1925]; A. 460, 179 [1928].

menden Wasserstoff zur einwertigen Stufe reduziert werden. 1-wertiges Eisen würde Wasser zerlegen, und die so frei werdenden Wasserstoffatome würden dann vom Sauerstoff weggefangen werden. Eine Fähigkeit der unterphosphorigen Säure, Eisen zur 1-wertigen Stufe zu reduzieren, ist aber nicht bekannt. Aber selbst wenn dies der Fall wäre, so würde der wegzuoxydierende Wasserstoff nicht aus der unterphosphorigen Säure, sondern aus dem Wasser herstammen, und das geht gegen die Voraussetzung von Wielands Theorie. Es bliebe also nur noch übrig, von rein katalytischer Dehydrierung der unterphosphorigen Säure durch das Eisensalz zu sprechen, womit man aber den Boden der Tatsachen völlig unter den Füßen verlieren würde. Denn katalytische Dehydrierung der unterphosphorigen Säure tritt nicht ein, Wasserstoff-Abspaltung aus unterphosphoriger Säure durch 2-wertiges Eisen konnten wir in unseren Versuchen im Gegensatz z. B. zur Wirkung des 2-wertigen Rutheniums nicht beobachten. Für arsenige Säure gilt dies natürlich erst recht. Mir scheint, die Dehydrierungs-Theorie gerät hier in unlösbare Widersprüche und muß hier abgelehnt werden.

7. Die indirekte Autoxydation des Eisenoxyduls.

Das quantitative Ergebnis unserer Versuche mit dem Arsenit-Acceptor, nach welchen das Eisenoxydul 2 Äquiv. Sauerstoff verbraucht, erhält eine neue Stütze, wenn man seine indirekte Autoxydation durch Vermittlung eines Wasserstoff-Acceptors verfolgt. Die Frage liegt nahe und wurde bereits in meiner ersten Arbeit erörtert, ob der Verbrauch von 2 Äquiv. nicht durch indirekte Oxydation entsteht, d. h. durch Spaltung des Wassers entsprechend: $2 \text{Fe(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$. Dem steht aber mehreres entgegen: 2-wertiges Eisen aktiviert auch andere Oxydationsmittel. Als gemeinsames Prinzip hierfür habe ich die Zwischen-entstehung von Eisenperoxyden angenommen. Letztere sind allerdings labil. Wir fanden aber neuerdings, daß bei dem Rhenium ähnliche Erscheinungen auftreten, wo die höheren Stufen, entsprechend dem allgemeinen Charakter dieses Elementes, viel beständiger und greifbar sind.

Noch wichtiger ist hier zunächst, daß man beim Eisen weder Entwicklung von Wasserstoff noch H_2O_2 beobachten kann, während bei den niederen Oxydationsstufen, z. B. des 2-wertigen Kobalts, 1-wertigen Palladiums, 1-wertigen Platins und 3-wertigen Titans, beides auftritt. Gleichwohl vermag Fe(OH)_2 , anderen Stoffen die Fähigkeit zu verleihen, Wasser zu spalten oder Wasserstoff zu binden. Das Reduktionspotential von Fe(OH)_2 reicht also für sich allein nicht aus, um Wasser zu spalten. Es muß noch durch Reaktion mit einem anderen Stoff Energie hinzugebracht werden, und hierfür genügt der gasförmige Sauerstoff nicht. Bringt man jedoch Kalium-Nickel(II)-cyanür mit Eisenoxydul und Lauge zusammen, so wird es, wie wir fanden, zur 1-wertigen Stufe reduziert, kenntlich an der blutroten Farbe der Lösung, aus der man NiCy durch Säure ausfällen kann, was zugleich eine bequeme neue Darstellung dieser Verbindung ist. NiCy zerlegt aber nach Bellucci Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung und gibt mit Sauerstoff H_2O_2 .

Gibt man ferner Eisen(II)-sulfat, Natronlauge und Anthrachinon zusammen, so färbt sich das Gemisch alsbald intensiv rot. Es ist zweckmäßig, hierbei auf gute Verteilung des Anthrachinons in der Flüssigkeit zu achten. Schneller geht dies beim Erwärmen und überhaupt schneller mit

Anthrachinon-sulfonsäure infolge ihrer Löslichkeit. Filtriert man ab und schüttelt mit Sauerstoff bis zur Farblosigkeit, so kann man im Filtrat Wasserstoffsuperoxyd nachweisen und bestimmen. Das Abfiltrieren bedeutet hierbei, daß weiterhin nur derjenige Teil des Eisens zu berücksichtigen ist, welcher die Reduktion des Anthrachinons bewirkt hat, auf den es aber auch allein ankommt.

Da nun zufolge meinen Versuchen¹¹⁾ bei der Autoxydation des Hydroanthrachinons jedes verbrauchte Mol O_2 ein Mol H_2O_2 liefert und andererseits ein $Fe(OH)_2$ ein Atom Wasserstoff zur Anlagerung an Anthrachinon bringt, so ist ein $Fe(OH)_2$ äquivalent 1 H und $\frac{1}{2} H_2O_2$ und $\frac{1}{2} O_2$. Also setzt ein $Fe(OH)_2$ zwei Äquiv. Sauerstoff um, und das Aktivierungs-Verhältnis ist genau und scharf 1 : 1.

Hierzu könnte höchstens noch die Frage gestellt werden, ob 1 $Fe(OH)_2$ nicht 2 Atome Wasserstoff aus H_2O an Stelle von einem mobil machen könnte. Dies würde einen Gesamtverbrauch von 4 Äquiv. Sauerstoff, aber auch Entstehung von FeO_2 nach $FeO + H_2O = FeO_2 + 2H$, also eine unmögliche Konsequenz bedeuten und wird direkt widerlegt durch einen interessanten Versuch von W. Traube¹²⁾, welcher beim Erhitzen von alkalischem $Fe(OH)_2$ mit Palladium das Auftreten von Wasserstoff beobachtete, dessen Menge etwas unter einem Äquiv. bleibt. Wir haben diesen Versuch wiederholt und bestätigt gefunden.

Man kann den Anthrachinon-Versuch noch weiter fortsetzen und der abfiltrierten Hydro-anthrachinon-Lösung Arsenit zusetzen. Zufolge den von J. Düsing ausgeführten Versuchen wirkt H_2O_2 auf eingestelltes Arsenit so ein, daß genau die dem vorhandenen H_2O_2 äquivalente Menge Arsenit oxydiert wird, wie man durch bromometrisches Zurücktitrieren der arsenigen Säure findet. Wir haben damit unsere obigen Versuche mit dem Arsenit-Acceptor durch Einschieben des Wasserstoff-Acceptors Anthrachinon auf den Weg der indirekten Autoxydation geleitet und in lauter genau bekannte Reaktionen zerlegt und finden hierbei den gleichen Gesamtverbrauch wie bei der direkten Autoxydation.

Klar, unausweichlich und zwingend wird also bei der über einen Wasserstoff-Acceptor geleiteten Autoxydation ein Verbrauch von 2 Äquiv. Sauerstoff gefunden. Hierin liegt eine Bestätigung des mit arseniger Säure bei der direkten Autoxydation erhaltenen Resultates. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß nur durch Weglassen des Wasserstoff-Acceptors das Eisenoxydul mehr Sauerstoff, etwa gar unstöchiometrisch, umsetzen sollte, als wenn dieser eingeschaltet wird. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß die Anlagerung der 2-gliedrigen Sauerstoffkette O_2 an FeO und der Abbau des so entstehenden Moloxydes einerseits und die Anlagerung von O_2 an 2 H und der Abbau des so entstehenden H_2O_2 andererseits analoge Vorgänge sind: $2H + O_2 = H_2O_2$ und $2FeO + O_2 = FeO_2, O_2$. Zum mindesten ist wahrscheinlich, daß die für den Verlauf der Autoxydation von H-Atomen nachgewiesenen Prinzipien, nämlich Anlagerung und nachfolgendes Zerbrechen der 2-gliedrigen Sauerstoffkette O_2 , auch bei der direkten Autoxydation des Eisens auftreten werden, und daß, hier wie dort, erst dieses Auseinanderbrechen den beiden Sauerstoffatomen die Freiheit gibt, ihre Zweiwertigkeit ganz zu betätigen, und daß hierdurch der Verbrauch von O_2 auf

¹¹⁾ A. 314, 177 [1900].

¹²⁾ B. 59, 2861 [1926].

2 FeO als Zwischenstufe für die Bildung von (2 FeO), O auftritt, wie die Bindung von O₂ an 2 H als Zwischenstufe der Oxydation von 2 H zu H₂O.

Läßt man diese Analogie nicht gelten, so entsteht die Überlegung, daß die trimolekulare Reaktion 2 FeO + O₂ = 2 FeO, O₂ nicht die erste sein wird. Es sollte ein bimolekularer Vorgang FeO + O₂ = FeO, O₂ vorausgehen und das Oxyd 2 FeO, O₂ dann als Produkt seines Abbaus auftreten. Nun hat sich aber primäres Entstehen des Oxydes FeO, O₂ zufolge dem Vorstehenden bisher nicht nachweisen lassen. Auch fällt sein Analogon bei der indirekten, über den Wasserstoff-Acceptor geleiteten Oxydation fort. Vielleicht tritt es also überhaupt nicht auf und ist somit FeO₂ entsprechend 2 FeO, O₂ überhaupt das erste Reaktionsprodukt, etwa indem FeO in Zweier-Aggregaten reagiert. Dies ist vielleicht denkbar, insofern FeO ja andere Oxyde addiert. Oder aber es folgt auf die Anlagerung von O₂ an ein FeO die Anlagerung eines zweiten FeO in unmeßbar kleiner Zeit, so daß beide Möglichkeiten auf das Gleiche, also einen Dreierstoß, hinauslaufen, ähnlich wie wir einstweilen kaum darauf rechnen können, die bimolekulare Reaktion H + O₂ = H, O₂ als Vorläufer von 2 H + O₂ = H₂O₂ zu fassen.

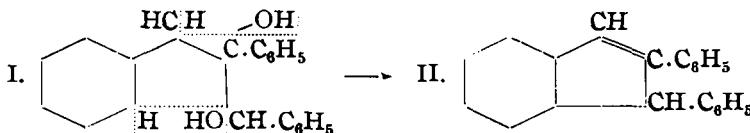
Wie dem auch sei, die Beobachtung zeigt, daß auch, wenn zuerst FeO, O₂ entstehen sollte, doch dessen Abbau nicht im Sinne einer Aktivierung 1:3, sondern in der Richtung auf das Aktivierungs-Verhältnis 1:1, also über ein Oxyd 2 FeO, O₂ oder FeO₂, erfolgt.

24. Ottolie Blum-Bergmann: Übergänge von aromatisch substituierten Pinakonen in Inden-Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1931.)

I. Vor einer Reihe von Jahren haben Oréchoff und Tiffeneau¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß sich α -Benzyl-hydrobenzoin (I) mittels Phosphorpentoxys (und auch anderer Agenzien) in 1.2-Diphenylinden (II) überführen läßt. Sie deuteten den Vorgang im folgenden Schema:



An sich möglich ist noch eine zweite Formulierung, bei der angenommen wird, daß das tertiäre Hydroxyl mit einem am benachbarten Kohlenstoff der Benzylgruppe sitzenden Wasserstoffatom als Wasser austritt²⁾, worauf in

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 31, 253 [1922].

²⁾ Möglicherweise erleidet Benzyl-hydrobenzoin unter dem Einfluß wasser-entziehender Mittel zunächst „Wagnersche Umlagerung“ und geht unter Platztausch zwischen dem tertiären Hydroxyl und einem Wasserstoffatom der Benzylgruppe in 1.2.3-Triphenyl-propandiol-(1.3), HO.CH(C₆H₅).CH(C₆H₅).CH(C₆H₅).OH, über, das 2 Mol. Wasser abspaltet. — Über Wagnersche Umlagerung vergl. Wagner u. Birkner, B. 32, 2302 [1899], 38, 2121 [1900]; Ruzicka, Helv. chim. Acta 1, 110 [1918], 6, 267 [1923]. Vergl. ferner die Oxydation von Trimethyl-carbinol zu Isobuttersäure (Butlerow, Ztschr. Chem. 1871, 485) und aus neuerer Zeit Bateman u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2914 [1927] und Conant u. Bigelow, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2041 [1928].