

dungen, welche die Doppelketongruppe  $\text{---CO---CO---}$  enthalten — noch auf einige Zeit zu überlassen. In diesem Zusammenhang möchte ich hier in deutscher Uebersetzung die Worte citiren, mit welchen die von mir mit Hrn. Robinson im Juliheft des *Chemical Society's Journal* (also vor dem Erscheinen, obwohl nicht vor dem Einlaufen von Hrn. Radziszewski's Notiz) veröffentlichten Abhandlung schliesst:

»Wir beabsichtigen, die Einwirkung von andern Aldehyden auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak zu studiren und auf diese Art womöglich neue Analoga des Lophins darzustellen. Die Reaktion wird vermuthlich auch mit andern Verbindungen vom Benzyltypus, z. B. Cuminil, stattfinden.«

Bei der Ausführung dieses Vorsatzes wurde Lophin durch die Reaktion von Benzaldehyd mit Benzil und Ammoniak dargestellt. Die entsprechenden Verbindungen aus Salicylaldehyd und aus Furfurol sind auch schon dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden.

London, 10. August. Normal School of Science.

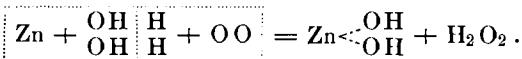
#### 460. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Lehre von der Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff und Palladiumwasserstoff.

Wie in der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> erwiesen wurde, beruht die bisher räthselhafte Eigenschaft gewisser Körper, schon bei gewöhnlicher Temperatur passiven Sauerstoff aufzunehmen (ich nenne sie autoxydable Körper), nicht darauf, dass sie ihn in eine aktive Modification umwandeln, oder sein Molekül spalten, sondern darauf, dass sie als reducirende Körper mit Hülfe der Sauerstoffmoleküle das Wasser zerlegen, unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



Es war nun noch zu ermitteln, ob nascirender Wasserstoff das gleiche Verhalten zeigt, oder ob er in Folge seines energischen Reduktionsvermögens die Moleküle des Sauerstoffs selbst spaltet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 663.

Ich trete damit in die Erörterung der von Hoppe-Seyler aufgestellten Lehre von der Ursache der Oxydationsprocesse im Thierkörper ein.

1. Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> nimmt an, dass die Lebensprocesse im Thierleib Aehnlichkeit haben mit dem Vorgang der Fäulniss und beide unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehen, dass ferner dieser Wasserstoff in *statu nascendi* aus Sauerstoffmolekülen Atome abspaltet und diese frei werdenden Atome, die den Charakter des aktiven Sauerstoffs im Ozon annehmen, die energischen Oxydationsprocesse im Thierleib bewirken.

Die Hypothese zerfällt demnach in zwei Theile, einen physiologisch chemischen und einen rein chemischen. — Was den ersteren anbetrifft, so führt Hoppe-Seyler eine Thatsache, die auf eine Entwicklung von Wasserstoff in den thierischen Geweben hindeutet, nicht an und spricht in Bezug hierauf nur die Ansicht aus, dass, wenn auch Lebens- und Fäulnissprocess vielleicht »nicht identisch, ein Unterschied zwischen ihnen bis jetzt nicht bekannt ist«<sup>2)</sup>. Es ist aber bis jetzt im Thierleib eine Entwicklung jenes Gases nur im Darmkanal beobachtet worden, wo bekanntlich unzweifelhafte Fäulnissprocesse durch Bakterien bewirkt werden. Wären Fäulniss und Leben in ihrem Chemismus einander ähnlich, so müsste, da faulende Stoffe bei Ausschluss der Luft Wasserstoff entwickeln, auch der Thierleib bald nach dem Tode, wo die Sauerstoffzufuhr aufhört, die gleiche Erscheinung zeigen. Dies ist indess nicht der Fall. Man hat bei einem eben getödteten Thiere niemals Schaumbildung im Blut oder Auftreibung der Muskeln durch Gasentwicklung beobachtet. Auch können Blut und Muskelfleisch bekanntlich Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, ohne von Gasen durchsetzt zu werden.

Nach den Versuchen von van den Broeck<sup>3)</sup> gaben frisches Blut, Eiweiss, Eigelb, die man unter Abhaltung von Bakterien über Quecksilber gebracht hatte, auch nach mehreren Wochen keine Spur von Gasentwicklung. Dass der Thierleib Wasserstoff entwickle, ist sonach durch keine Beobachtung auch nur angedeutet.

Dagegen giebt es Thatsachen, die mit Bestimmtheit das Gegentheil erweisen, die überhaupt einen entscheidenden Unterschied zwischen dem Lebensprocess der Thiere und der die Fäulniss bedingenden Bakterien begründen. Die Fäulnissbakterien zeichnen sich bekanntlich durch sehr kräftig reducirende Wirkung aus. Ich übergoss ca. 8 g faulende Fleischstücke mit 60 ccm  $\frac{1}{2}$  procentiger Salpeterlösung und konnte schon nach 5 Stunden (mittelfst angesäuerter Jodzinkstärke) deutlich salpetrige Säure nachweisen.

1) *Physiol. Chem.* 1881, 126.

2) *l. c.* S. 128.

3) *Ann. Chem. Pharm.* 115, 78 (1860).

Frisches Muskelfleisch dagegen zeigt diese Erscheinung nicht. Ich übergoss 12 g Muskeln eines eben getödteten und dann abgehäuteten Weissfisches (*Leuciscus rutilus*) mit 60 ccm  $\frac{1}{2}$  procentiger Salpeterlösung. Die Lösung nahm sofort eine schwach alkalische Reaction durch die schon an sich alkalisch reagirenden Muskeln an. Aber erst nach 3 Tagen (die Zimmertemperatur schwankte in dieser Zeit zwischen 11—14° C.) hatten sich Spuren von salpetriger Säure gebildet, in Folge der nunmehr beginnenden Fäulniß. Die Substanz der Muskeln, der Hauptheerd der vitalen Oxydationsprocesse, enthält demnach keine stark reducirenden Substanzen, am allerwenigsten entwickelt sie im frischen Zustand nascirenden Wasserstoff, sonst hätte schon nach wenigen Stunden der Salpeter nicht nur bis zu salpetriger Säure, sondern sogar bis zu Ammoniak reducirt werden müssen.

Wahrscheinlich im Zusammenhang mit ihrem Reduktionsvermögen besitzen die Fäulnißbakterien eine zweite charakteristische Eigenschaft; sie verwandeln stickstoffhaltige Nährstoffe in Ammoniakverbindungen, deren sie zu ihrer Entwicklung und Vermehrung zu bedürfen scheinen. Faulende Flüssigkeiten sind oder werden immer ammoniakalisch. Die Thierkörper aber enthalten Ammoniakverbindungen nur spurweis oder gar nicht, wie denn auch, soweit bekannt, im normalen Zustand weder ihre Gewebe und Säfte, noch ihre Se- und Excrete ammoniakalisch reagiren. Wo letzteres eintritt, sind bei näherer Untersuchung immer durch Bakterien im lebenden Organismus bewirkte Fäulnißprocesse als die Ursachen erkannt worden. Der Stoffwechsel der Thiere ist somit greifbar verschieden von dem der Bakterien und da die Thiere, wie oben erwiesen wurde, Wasserstoff in den Geweben nicht entwickeln, so kann die Aktivirung des Sauerstoffs im Thierleib nicht durch nascirenden Wasserstoff bewirkt werden. Damit fällt der physiologisch-chemische Theil der Hypothese.

Die Fäulnißbakterien, die man meist als die gefährlichsten Feinde der höheren Organismen anzusehen gewohnt ist, spielen im Haushalt der Natur die überaus wichtige Rolle, organische Stoffe in unorganische überzuführen und die Excrete der Thiere, so wie die Cadaver der Pflanzen und Thiere zu einer für die Pflanzen passenden Nahrung zuzubereiten. Ohne Bakterien wären die Cadaver unverwesbar und dem Kreislauf der organischen Natur, dem Entstehen neuer Pflanzen- und Thiergenerationen sehr bald eine Grenze gesetzt. Gerade die Grundverschiedenheit der Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen einerseits und der die Fäulniß verursachenden Bakterien andererseits, ist eine der bedeutsamsten That-sachen der Biologie.

2. Für den chemischen Theil seiner Hypothese, für die Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff, führt Hoppe-

Seyler Versuche mit einer Mischung von Petroläther und Natrium und mit Wasserstoffpalladium an.

Er fand, dass Petroläther in inniger Berührung mit Natrium und Luft langsam etwas Sauerstoff aufnimmt unter Bildung geringer Mengen flüchtiger Säuren. Ob hier der aus der Feuchtigkeit der Luft durch das Natrium frei gemachte nascirende Wasserstoff, oder das Natrium selbst bei Gegenwart von Sauerstoff die Oxydation bewirkt habe, hat Hoppe-Seyler, wie er selbst erklärt, nicht untersucht. Es ist indess wohl kaum zweifelhaft, dass weder das Natrium noch der Wasserstoff hierbei eine Rolle spielt. Wie Fudakowski<sup>1)</sup> bereits früher gefunden hatte, nimmt Petroleumbenzin schon für sich allein (ohne Natrium) im direkten sowohl, wie im zerstreuten Tageslicht, ja sogar im Dunklen bei niedrer Temperatur (hier allerdings sehr langsam) Sauerstoff auf. Dieser aufgenommene Sauerstoff zeigt zunächst eine gewisse Aktivität, indem er, auf Zusatz von Eisenvitriol, Jodkaliumstärke oder Guaiaktinktur bläut, Indigo zerstört u. s. w.

Fudakowski schreibt nach dem Vorgange von Loew<sup>2)</sup> dem Benzin an sich schon die Fähigkeit zu, das Molekül des Sauerstoffs zu spalten und zu aktiviren. Aehnliches Verhalten zeigt nach Fudakowski auch Benzol und Phenol (vergl. auch Wichelhaus<sup>3)</sup>). Hierher gehören auch die Versuche von Schoenbein<sup>4)</sup>, welcher gefunden hatte, dass eine Anzahl flüchtiger Körper, wie Aether, Terpene, Bittermandelöl, theils im Sonnen-, theils im zerstreuten Tageslicht sich an der Luft mit erregtem Sauerstoff beladen, denselben aber allmählich fester binden unter Erzeugung von harzartigen und sauren Körpern.

Nach diesen zahlreichen Beobachtungen geht die Oxydation vieler flüchtiger Körper, speciell des Petroläthers, auch ohne Natrium oder nascirenden Wasserstoff vor sich. Sie kann höchstens durch diese letzteren modificirt werden, kann aber keinesfalls als Beweis für die Ozonisirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff dienen.

3. Es schien mir deshalb geboten, einige direkte Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

a) Ich machte die Versuche mit Wasserstoff, der sich bei der Berührung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Niemand wird bezweifeln, dass solcher Wasserstoff im Moment seines Entstehens überaus aktiv ist und sehr energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt. Während die passiven Moleküle des Wasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten reducirbaren Körper, ins-

1) Diese Berichte VI, 106.

2) Zeitschr. f. Chem. 1871, 248.

3) Diese Berichte V, 248.

4) Verh. d. Basl. naturf. Ges. X, 3, 1851, N. F., Th. I, 464, 1857.

besondere gegen Salpeter völlig indifferent sind, reducirt solcher, im Moment seines Austritts aus seiner bisherigen Verbindung aus freien, aktiven Atomen bestehende Wasserstoff Salpeter bekanntlich rasch bis zu Ammoniak.

Solch' unzweifelhaft nascirender (aktiver) Wasserstoff müsste nun, wenn die Hypothese von Hoppe-Seyler zutreffend wäre, mit Sauerstoff in Berührung gebracht, denselben sofort in Ozon umwandeln, denn er müsste einem Sauerstoffmolekül 1 Atom entziehen und das andere, dadurch in Freiheit gesetzte Atom sich mit einem zweiten Molekül Sauerstoff zu Ozon verbinden. Es entsteht aber keine Spur davon, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Zink und Luft schüttelt. Man könnte den Einwand erheben, dass das Ozon hier sofort vom Zink selbst wieder zerstört werde, da kein anderer oxydabler Körper anwesend ist, mit dem sich der erregte Sauerstoff verbinden könnte.

b) Es wurde deshalb der Versuch in der Weise abgeändert, dass man der sehr verdünnten Schwefelsäure etwas Indigoschwefelsäure bis zu deutlicher Bläuung zusetzte. Aber wenn man das Zink mit dieser Flüssigkeit und Luft auch 20 Minuten lang lebhaft schüttelte und die Wasserstoffentwicklung immer durch Zusatz von Schwefelsäure im Gang erhielt, wurde der Farbstoff nicht oxydirt und zerstört. Ja bei Anwendung einer concentrirteren Säure und viel Zink trat selbst bei heftigstem Schütteln mit Luft sogar nur Reduktion der Indigoschwefelsäure ein, die sich, vom Zink abgegossen, an der Luft wieder bläute. Aktiver Sauerstoff von dem »Charakter des Ozons« (der den Farbstoff hätte zerstören müssen) hatte sich demnach auch hier nicht gebildet.

c) Es wurde Zink (einige Gramme) mit concentrirtem Ammoniak allein (20 ccm) oder mit einer Mischung von Ammoniak (1 ccm) und Natronlauge (20 ccm) und Luft heftig geschüttelt. Da Zink mit Ammoniak allein schwach, aber deutlich, mit Ammoniak und Natron ziemlich lebhaft Wasserstoff entwickelt, so musste auch hier, wenn die Hypothese von Hoppe-Seyler richtig war, der Sauerstoff der Luft aktivirt und das Ammoniak in Nitrit oder Nitrat übergeführt werden. Das war indess nicht der Fall, wie mannichfach man auch die Versuche, sei es in Bezug auf die relative Menge des Zinks, des Ammoniaks und Natrons, sei es in Bezug auf Wasserzusatz, abänderte.

Durch die hier angeführten Versuche ist demnach erwiesen, dass der nascirende Wasserstoff aus Sauerstoffmolekülen keine **aktiven** Atome abspaltet, da er mit Sauerstoff kein Ozon erzeugt und anwesende, leicht oxydable Körper, wie Indigoschwefelsäure oder Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff nicht oxydirt.

4. Nascirender Wasserstoff ist aber nicht nur unfähig, Sauerstoffgas zu ozonisiren, sondern auch ausser Stande, mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.

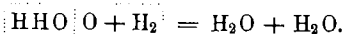
Zwar entsteht dieses Hyperoxyd, wenn man Zink mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Luft (bei Anwendung von reinem Zink ist die Wasserstoffentwicklung schwach aber deutlich) auch nur wenige Minuten schüttelt, aber es wird hier nicht durch den nascirenden Wasserstoff erzeugt, wie aus folgender, durch Versuche erläuteter Erwägung hervorgeht. Offenbar ist eine sehr verdünnte Schwefelsäure ein Gemenge von Molekülen eines Schwefelsäurehydrates und Molekülen reinen Wassers. Mit letzteren erzeugt bekanntlich Zink bei Gegenwart von Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd und es lag die Vermuthung nahe, dass das Auftreten des Hyperoxyds bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure nur den freien Wassermolekülen allein zuzuschreiben sei. War diese Vermuthung richtig, so durfte concentrirtere Säure mit Zink und Luft kein Wasserstoffhyperoxyd geben. Dies ist in der That der Fall. Je stärker die angewandte Säure, desto schwächer wird die Wasserstoffhyperoxydbildung, die gänzlich ausbleibt, wenn die Schwefelsäure mit nur 5 Gewichtstheilen Wasser oder noch weniger verdünnt ist. Dass concentrirtere Schwefelsäure an sich die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht hindert, geht daraus hervor, dass Kupfer mit nur 5 fach verdünnter oder ganz unverdünnter Säure und Luft geschüttelt, reichlich Wasserstoffhyperoxyd erzeugt<sup>1)</sup>, weil hier die störende Wasserstoffentwicklung ausbleibt.

5. Nascirender Wasserstoff kann mit Sauerstoff schon deshalb niemals Wasserstoffhyperoxyd bilden, weil es dasselbe sofort zerstört (reducirt). Schüttelt man 30 g Zink mit 20 ccm Wasser bei Zutritt der Luft, bis sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist, setzt dann den Versuch bei Ausschluss der Luft (in einer vollgefüllten Flasche) fort, nachdem man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure Wasserstoffentwicklung eingeleitet hat, so ist das Hyperoxyd nach wenige Secunden fortgesetztem Schütteln bereits gänzlich verschwunden<sup>2)</sup>.

Aus dieser Wirkung des nascirenden Wasserstoffs erklärt sich auch die von mir festgestellte Thatsache, dass gerade diejenigen Metalle, die Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen (z. B. die Alkali-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 671.

<sup>2)</sup> Wie beiläufig erwähnt werden mag, müsste nach der bisher geltenden Hypothese, die 1 Atom Sauerstoff im Wasserstoffhyperoxyd als schwächer gebunden ansah, die Reduktion des Hyperoxyds durch Wasserstoff in der Weise vor sich gehen, dass es 1 Atom Sauerstoff an letzteren abgibt:

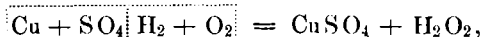


Nach der von mir erwiesenen Theorie sind jedoch beide Atome Sauerstoff im

metalle), mit Wasser und Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bilden. Natriumamalgam mit reinem Wasser (oder sehr verdünnter Schwefelsäure) und Luft heftig geschüttelt, erzeugte keine Spur jenes Hyperoxyds<sup>1)</sup>.

6. Ebenso ist es nunmehr erklärlich, weshalb, wie ich gefunden habe, nur wenige Metalle mit concentrirten Mineralsäuren und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd bilden. Es sind dies gerade diejenigen unedlen Metalle, die mit Säuren Wasserstoff nicht entwickeln, nämlich Blei und Kupfer.

Die Zerlegung der Säure geht hier unter Mithilfe des Sauerstoffs nach folgender Gleichung vor sich:

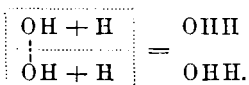


indem die Säure durch eine doppelte Affinität, nämlich einerseits des Kupfers zu  $\text{SO}_4$ , andererseits des Sauerstoffmoleküls zu  $\text{H}_2$  zerlegt wird. (Wasser wird durch Kupfer und Sauerstoff nicht zerlegt und giebt damit kein Wasserstoffhyperoxyd. Offenbar ist die Verwandtschaft des Kupfers zu OH weit schwächer als zu  $\text{SO}_4$ ).

Dies ist die einfache Erklärung der bisher räthselhaften Erscheinung, dass mit Schwefel- oder Salzsäure benetztes Kupfer Sauerstoff mit grosser Energie absorbiert. Man hatte diese Erscheinung einem sogenannten prädisponirenden Einfluss der Säure zugeschrieben.

7. Während nach den oben mitgetheilten Versuchen gerade die sehr stark reducirenden Körper, wie nascirender Wasserstoff, bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd geben, ist umgekehrt eine Verminderung des Reduktionsvermögens mancher Metalle der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds förderlich.

Wasserstoffhyperoxyd gleich stark gebunden und die Reduktion geht nach folgendem Schema vor sich:



Jede der beiden Hydroxylgruppen geht durch Aufnahme von Wasserstoff in Wasser über.

<sup>1)</sup> Es ist bis jetzt experimentell nicht erwiesen, ob sich nascirender Wasserstoff überhaupt mit Sauerstoffgas zu verbinden vermag und zu den autoxydablen Körpern gehört. (Ich selbst habe ein solches abseits meiner nächsten Ziele liegendes Experiment bisher nicht gemacht.) Sollte es, was ich für wahrscheinlich halte, der Fall sein, so wäre anzunehmen, dass sich die freien Wasserstoffatome im ersten Moment mit Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffhyperoxyd vereinigen ( $\text{H} + \text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ ), es aber schon im nächsten Moment wieder zerstören  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} + \text{H} = 2(\text{H}_2\text{O})$ . Der nascirende Wasserstoff verhielte sich dann ähnlich, wie gewisse autoxydable Körper von sehr kräftigem Reduktionsvermögen, z. B. Eisen und Arsen, die aller Wahrscheinlichkeit nach bei ihrer langsamen Verbrennung ebenfalls  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden, es aber sofort zerstören, so dass ihre Oxydation anscheinend ohne Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich geht.

Schoenbein fand, dass Zink und Blei als Amalgame mit Wasser und sehr verdünnten Säuren mehr Wasserstoffhyperoxyd geben, als ohne Quecksilber. Nach demselben Forscher erlangen sogar manche Metalle, die wie Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Mangan für sich allein mit Wasser und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd nicht geben, diese Eigenschaft, wenn sie amalgamirt sind. Schoenbein<sup>1)</sup> schreibt diese fördernde Wirkung des Quecksilbers, das, wie alle Edelmetalle, an sich niemals Wasserstoffhyperoxyd giebt, dem Umstand zu, dass die unedlen Metalle durch Amalgamirung feiner vertheilt werden und dem Wasser und Sauerstoff eine grössere, immer rein metallische Oberfläche bieten. Aber zweifellos ist die Erklärung darin zu suchen, dass die Amalgame der unedlen Metalle schwächer reducirend wirken und darum das Wasserstoffhyperoxyd weniger leicht zerstören, als die Metalle selbst. Wie sehr Quecksilber das Reduktionsvermögen der Metalle vermindert, geht schon aus der längst bekannten Thatsache hervor, dass unreines Zink seine Fähigkeit, verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen, durch Amalgamirung fast gänzlich einbüsst. Es sind demnach gerade die schwach reducirenden Substanzen vorzugsweise geeignet, mit Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.<sup>2)</sup> Nascirender Wasserstoff dagegen, als sehr kräftig reducirender Körper, vermag Sauerstoff weder zu Ozon oder einem ozonähnlichen Körper zu activiren, noch mit ihm Wasserstoffhyperoxyd zu bilden.

8. Es war sonach von vornherein wahrscheinlich, dass die von Hoppe-Seyler beobachteten, oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums nicht von nascirendem Wasserstoff herrühren. Ein einfacher Versuch bestätigte diese Vermuthung. Palladium, das man während einer Stunde in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 120° reichlich mit diesem Element beladen hatte, zeigte in einem mit Wasser voll gefüllten, gut verschlossenen Fläschchen während mehrerer Tage keine Spur von Gasentwicklung.<sup>3)</sup> Man kann es deshalb unter Wasser getaucht bei Ausschluss der Luft sehr lange aufbewahren, ohne dass es seine Wirkung auf Sauerstoff verliert. Der Wasserstoff, weit entfernt, freiwillig zu entweichen, ist mit dem Palladium zu einer bei gewöhnlicher Temperatur völlig stabilen Verbindung vereinigt, die unter gewöhnlichen Umständen (in Berührung mit Luft) ihren Wasserstoff

1) Verh. d. Basl. nat. Ges., N. F., Th. II, S. 432.

2) Diese Berichte XV, 671.

3) Nur mit Wasserstoff völlig gesättigtes Wasserstoffpalladium, wie man es am negativen Pol der galvanischen Säule erhält, giebt, unter Wasser gebracht, anfänglich Wasserstoffentwicklung, die aber bald aufhört. Der bei weitem grössere Theil des Wasserstoffs bleibt dann unter Wasser fest mit dem Palladium verbunden.



nur deshalb einbüsst, weil sie durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt wird. Steht Wasserstoffpalladiumblech mit Wasser bedeckt in einer nicht ganz gefüllten, noch etwas Luft haltenden Flasche, die durch einen gut passenden Glasstopfen fest verschlossen ist, so wird der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft allmählich ganz absorbiert und es ist dann in Folge des eingetretenen Minderdrucks die Flasche nur sehr schwierig zu öffnen. Liesse das Wasserstoffpalladium Wasserstoff entweichen, so müsste in der Flasche ein Ueberdruck, nicht ein Minderdruck entstehen. Gleichzeitig beweist diese Beobachtung, dass sich Palladiumwasserstoff selbst bei stark vermindertem Druck nicht dissociirt.

Hoppe-Seyler hebt hervor, dass die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums lange Zeit erfordern. Eine Wirkung tritt jedoch, was Hoppe-Seyler übersehen hat, sofort ein — die Absorption von Sauerstoff und gleichzeitige Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd.<sup>1)</sup> Schüttelt man mit Wasserstoff reich beladenes Palladium mit Luft und wenig Wasser, so ist schon nach einer Minute jenes Hyperoxyd deutlich nachweisbar. Noch wirksamer ist mit Wasserstoff beladenes Palladiumpulver.<sup>2)</sup> Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds tritt übrigens auch dann ein, wenn das Wasser schwach oder stark sauer, ja sogar wenn es alkalisch ist.

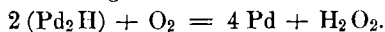
Wasserstoffpalladium gehört demnach zu der Gruppe der autoxydablen Körper, die bei Gegenwart von Wasser freies Sauerstoffgas absorbiren unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelt man es anhaltend mit Luft und Wasser, so entsteht mehr von diesem Hyperoxyd, als bei anderen langsamen Verbrennungen, weil es dasselbe nur sehr langsam zersetzt. Man kann Palladiumwasserstoff bei Ausschluss der Luft mit sehr verdünntem Wasserstoffhyperoxyd zwei Tage stehen lassen, ohne dass dieses völlig verschwindet.

9. Ich hielt es anfangs für selbstverständlich, dass Wasserstoffhyperoxyd durch direkte Vereinigung von Sauerstoffmolekülen mit dem

<sup>1)</sup> Ich habe diese, bereits früher (diese Berichte XV, 222) mitgetheilte, fast augenblicklich erfolgende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd für eine völlig neue Beobachtung gehalten. Indess hat Leeds, worauf ich von befreundeter Seite nachträglich aufmerksam gemacht wurde, bereits voriges Jahr (diese Berichte XV, 975) gefunden, dass Wasser nach dreitägigem Stehen über Palladiumwasserstoffschwamm Wasserstoffhyperoxyd enthielt. Im Anschluss an die Hypothese Hoppe-Seyler's betrachtet er das Wasserstoffhyperoxyd hier als ein durch Oxydation des Wassers mittelst activirer Sauerstoffatome entstandenes Produkt.

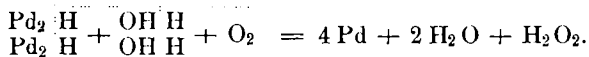
<sup>2)</sup> Dickes Blech giebt seinen Wasserstoff zur Bildung von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln mit Luft und Wasser langsamer ab und kann deshalb wiederholt zu diesem Versuche benützt werden.

Wasserstoff des Wasserstoffpalladium ohne Mitwirkung von Wasser entstehe nach der Gleichung:

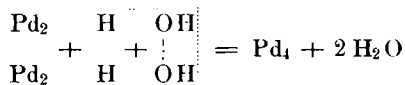


Es erschien mir jedoch eine experimentelle Prüfung nothwendig. Zu diesem Zweck schüttelte ich Palladiumwasserstoff mit Luft und wasserfreiem Aether, der bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd leicht und ohne Veränderung aufnimmt. Ginge die Oxydation des Wasserstoffpalladiums auch bei Abwesenheit von Wasser vor sich, so musste der Aether einen Gehalt von Wasserstoffhyperoxyd aufweisen. Es entstand aber selbst nach 20 Minuten langem Schütteln keine Spur davon. Jene fast selbstverständliche Voraussetzung erwies sich sonach als irrig. Der Sauerstoff verbindet sich nicht direkt mit dem Wasserstoff der Palladiumverbindung, sondern es ist die chemische Mitwirkung von Wasser erforderlich. Fügte man in obigem Versuch dem Aether etwas Wasser hinzu, so war beim Schütteln mit Luft schon nach einer Minute jenes Hyperoxyd nachweisbar.

Das Wasserstoffpalladium verhält sich sonach, wie alle anderen autoxydablen Körper, indem es den Sauerstoff unter Zerlegung von Wasser bindet nach folgender Gleichung:



10. Ich schliesse ferner aus diesem Versuch, dass Wasserstoffpalladium wie die anderen autoxydablen Körper Blei, Zink u. s. w. trocknen Sauerstoff überhaupt nicht absorbiert. Eine Spur von Wasser aber müsste genügen, um die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd herbeizuführen und da dieses Hyperoxyd durch Wasserstoffpalladium allmählich wieder in 2 Hydroxylgruppen zerlegt wird unter Restituierung des Wassers nach der Gleichung:



so müsste unter zunehmender Wasserbildung und Beschleunigung der Prozess der abwechselnden Entstehung und Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds bei Anwesenheit genügender Sauerstoffmengen so lange fort dauern, bis der gesammte Wasserstoffgehalt der Palladiumverbindung schliesslich zu Wasser oxydirt ist. Eine anfänglich nur minimale Wassermenge würde hier in eminentem Sinne die Rolle einer katalytischen Substanz spielen und die Oxydation einer unbegrenzten Menge Palladiumwasserstoffs vermitteln. Zu meinem Bedauern habe ich die Anstellung dieses Versuchs bisher nicht ermöglichen können.

11. Nachdem experimentell festgestellt war, dass sich Wasserstoffpalladium gegen Sauerstoff und Wasser ebenso verhält, wie andere autoxydable Körper, war es wahrscheinlich, dass es auch, wie diese, unfähig ist, aus passivem Sauerstoff aktive Atome abzuspalten und nur insoweit schwach oxydirend wirkt, als es Wasserstoffhyperoxyd bildet. Mit dieser Voraussetzung schien die von Hoppe-Seyler gefundene Thatsache im Widerspruch zu stehen, dass es bei Gegenwart von Sauerstoff Jodkaliumstärkekleister rasch bläut, während bekanntlich verdünntes Wasserstoffhyperoxyd allein dies nicht vermag. Ich vermuthete deshalb, dass bei jener die Bläuung bewirkende Oxydation auch das Palladiummetall eine Rolle spielt, was in der That durch folgenden Versuch erwiesen wurde.

Als Wasserstoffpalladiumblech mit Luft und verdünnter Jodkalium- oder Jodzinkstärkelösung etwa 10 Minuten geschüttelt wurde, so hatte sich, ohne dass bereits Bläuung eingetreten war, reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet (denn fügte man zu einer Probe der Lösung einen Tropfen Eisenvitriollösung, so wurde sie sofort intensiv gebläut). Es wurde jetzt die noch farblose, aber bereits Wasserstoffhyperoxyd haltende Flüssigkeit von dem Metallblech abgegossen und in 3 Fläschchen gefüllt. In das erste Fläschchen wurde ein Streifen geglühtes (wasserstoffreies), in das zweite ein Streifen mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech eingeführt, das dritte erhielt keinen weiteren Zusatz; alle 3 ganz gefüllte Fläschchen wurden dann behufs Abhaltung der Luft gut verschlossen. Nur in dem ersteren Fläschchen trat Bläuung ein, der Inhalt der anderen beiden blieb farblos (aus Baryumhyperoxyd hergestelltes Wasserstoffhyperoxyd zeigte in 3 Parallelversuchen das nämliche Verhalten).

Wie aus dem Versuche im ersten Fläschchen hervorgeht, besitzt das Palladiummetall (ähnlich wie Platin oder Eisenvitriol) die Fähigkeit, Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf Jodkalium zu übertragen und dadurch eine Ausscheidung von Jod zu bewirken. Mit Wasserstoff beladenes Palladium vermittelt, wie der Versuch im zweiten Fläschchen zeigte, eine solche Ausscheidung bei Ausschluss der Luft nicht, weil es das Jod reducirt und in Jodwasserstoff verwandelt. Wie der Versuch im dritten Fläschchen lehrt, bläut Wasserstoffhyperoxyd allein Jodkaliumstärkelösung ebenfalls nicht. Die Action des Palladiumwasserstoffs auf Jodkaliumstärkelösung und Sauerstoff setzt sich also aus zwei deutlich von einander getrennten Prozessen zusammen. Zunächst entsteht Wasserstoffhyperoxyd, das dann erst unter Vermittelung derjenigen Palladiumtheilchen, die entweder nicht mit Wasserstoff beladen waren, oder dasselbe in der ersten Phase des Prozesses eingebüsst hatten, Jod aus Jodkalium ausscheidet.

12. Indigoschwefelsäure wird durch Wasserstoffpalladium und Sauerstoff, (wie Hoppe-Seyler selbst angiebt) nur sehr langsam zerstört. Selbst nach 20 Minuten langem Schütteln mit Luft war schwach damit gebläutes Wasser noch nicht entfärbt, obgleich sich bereits sehr reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet hatte. Es war also hier nicht ozonähnlicher aktiver Sauerstoff entstanden, der den Farbstoff sofort zerstört hätte, sondern nur Wasserstoffhyperoxyd, das den Indigfarbstoff sehr langsam bleicht. Phosphor, der beim Schütteln mit Luft aktiven Sauerstoff in Form von Ozon erzeugt, oxydirt grosse Mengen Indigoschwefelsäure schon in wenigen Minuten. Eine Beschleunigung der Oxydation durch Mitwirkung des Palladiummetalls selbst, wie sie bei Jodkalium constatirt wurde, findet bei der Indigoschwefelsäure, wie ein besonderer Versuch lehrte, nicht statt.

13. Nicht nur verdünnte, sondern sogar concentrirte Ammoniakflüssigkeit giebt, mit Wasserstoffpalladium und Luft geschüttelt, Wasserstoffhyperoxyd, aber selbst nach 20 Minuten langem Schütteln kein Nitrit. Ich konnte dieses Oxydationsprodukt bei wiederholten derartigen Versuchen nicht nachweisen. Durch Ozon wird Ammoniak bekanntlich sofort zu Nitrit oxydirt. Das Verhalten des Ammoniak zu Wasserstoffpalladium und Sauerstoff beweist demnach direkt, dass dieser durch Wasserstoffpalladium nicht in eine ozonähnliche aktive Modification umgewandelt wird.

14. Wie aus den mitgetheilten Versuchen hervorgeht, bildet Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser, auch bei Anwesenheit anderer oxydabler Substanzen, zunächst immer nur Wasserstoffhyperoxyd. Ozon oder activer Sauerstoff von der energischen Wirkungsweise des Ozons entsteht hierbei nicht. Die energische Oxydationswirkung des Ozons ist durch folgende sofort eintretende Reaktionen scharf charakterisirt. Es bläut Jodkaliumstärkekleister, zerstört Indigoschwefelsäure und oxydirt Ammoniak oder kohlen-saures Ammon zu Nitrit. Von diesen 3 Reaktionen giebt Wasserstoffpalladium nur die erste, die aber, wie ich nachgewiesen habe, nicht direkt von der Oxydation des Wasserstoffpalladiums herrührt, sondern erst nach erfolgter Oxydation desselben durch die wasserstofffreien Palladiummoleküle bewirkt wird.

Die physiologisch-chemische Hypothese Hoppe-Seyler's über Aktivirung des Sauerstoffs ist demnach in allen Theilen widerlegt. Ich habe nachgewiesen, dass

1. die chemischen Prozesse im Leibe der Thiere wesentlich verschieden von dem Vorgang der Fäulniss sind, dass sich
2. in den Geweben der Thiere Wasserstoff nicht entwickelt, dass
3. Wasserstoff in statu nascendi Sauerstoff nicht aktivirt, dass endlich

4. Palladiumwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur weder Wasserstoff entweichen lässt, noch auch aus passivem Sauerstoff Atome von dem aktiven Charakter des Ozons frei macht, sondern dass es mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser allemal zunächst nur Wasserstoffhyperoxyd bildet.

In dieser und der vorigen <sup>1)</sup> Abhandlung habe ich mich mit den Körpern beschäftigt, die die Eigenschaft besitzen, bei Gegenwart von Wasser (passives) Sauerstoffgas zu binden. Ich habe diese Körper autoxydable genannt und habe gezeigt, dass sie nicht, wie man bisher annahm, Atome aus dem Sauerstoffmolekül direkt aufnehmen unter Spaltung desselben, sondern die Wassermoleküle zerlegen und sich deren Hydroxylgruppen aneignen. Während dieses Autoxydationsvorganges geht der gesammte aufgenommene Sauerstoff ohne Spaltung seiner Moleküle in Wasserstoffhyperoxyd über. Ozon, Antozon oder freie aktive Sauerstoffatome von dem Charakter des Ozons treten hierbei, wie ich hinreichend nachgewiesen habe, nicht auf. Das Wasserstoffhyperoxyd selbst ist, wie ich nachgewiesen habe, nicht das Produkt der Reaktion activer Sauerstoffatome auf Wasser, sondern passiver Sauerstoffmoleküle auf den Wasserstoff des Wassers.

Hieraus geht hervor, dass der Autoxydationsprozess, die Bindung passiven Sauerstoffs, nicht in unmittelbarem Zusammenhang steht mit der Aktivirung des Sauerstoffs, mit der Ueberführung desselben in aktive Atome von der chemischen Energie des Ozons. Die Aktivirung des Sauerstoffs kann der Autoxydation nachfolgen, wie ich bei der Reaktion des Wasserstoffpalladiums auf Sauerstoff und Jodkalium gezeigt habe, aber beide Prozesse sind nicht nothwendig mit einander verknüpft.

Es giebt Körper, die die Fähigkeit, Sauerstoffgas zu binden, in ausgezeichnetem Grade besitzen, ohne gleichzeitig auch den Sauerstoff aktiviren, d. h. ihn zur Oxydirung anderer anwesender Körper disponiren zu können. Kupferpulver z. B. mit kohlenaurer Ammonlösung und Luft geschüttelt, absorbirt Sauerstoff so energisch, dass man diese Mischung als eudiometrisches Mittel benutzen könnte. Die Lösung wird rasch tief blau; aber das kohlensaure Ammon oxydirt sich hierbei nicht. Es bildet sich keine Spur von Nitrit, was unzweifelhaft der Fall sein müsste, wenn der Sauerstoff hier aktivirt würde. Ebenso nehmen sämtliche unedle Schwermetalle mit kautischer Ammoniakflüssigkeit und Sauerstoff geschüttelt, dieses Gas auf, aber das Ammoniak bleibt hierbei unverändert, ausgenommen beim Kupfer, das gleichzeitig auch die Oxydation des Ammoniaks zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 659.

Nitrit veranlasst. Aber auch diese Ausnahme ist eine nur scheinbare, denn es wird, wie ich in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung nachweisen werde<sup>1)</sup>, die Nitritbildung hier nicht durch das Kupfer während seiner Oxydation bewirkt, sondern durch das bei dem Vorgang entstehende Kupferoxydammoniak.

Es war Schoenbein, der zuerst den Irrthum beging, den Vorgang der Autoxydation einerseits und der Aktivirung des Sauerstoffs andererseits als nothwendig mit einander verknüpft hinzustellen, indem er allen autoxydablen Körpern die Fähigkeit zuschrieb, den Sauerstoff in erregten Zustand zu versetzen. Derselbe Irrthum lag allen später über diesen Gegenstand aufgestellten Hypothesen zu Grunde. Es war daher vor Allem nothwendig, diese irrige Auffassung zu widerlegen, den Vorgang der Autoxydation auf seine wahren Ursachen zurückzuführen und zu zeigen, dass die Fähigkeit gewisser Körper, Sauerstoffgas unter intermediärer Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu binden, weder identisch, noch überhaupt nothwendig verknüpft ist mit der weit selteneren Fähigkeit mancher Körper, den Sauerstoff zu aktivieren, d. h. ihn zur energischen Oxydation anderer, gegen Sauerstoffgas an sich indifferenten Körper zu disponiren. In späteren Abhandlungen werde ich die Ursachen erörtern, auf denen diese letztere Eigenschaft beruht.

Meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. Adler, der mich bei Ausführung der Experimente dieser und der vorigen Abhandlung eifrig unterstützte, sage ich besten Dank.

Breslau, Privatlaboratorium. September 1882.

#### 461. Moritz Traube: Ueber die Aktivirung des Sauerstoffs.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.

In meiner Abhandlung über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei Oxydationsprozessen<sup>2)</sup> war ich zu dem Ergebniss gelangt, dass dieses Hyperoxyd nicht, wie man bisher annahm, durch Oxydation des Wassers mittelst aktiver Wasserstoffatome, sondern durch Reduktion von Sauerstoffmolekülen, d. h. durch Anlagerung

<sup>1)</sup> Ich habe darüber bereits im Juli 1881 in der Schlesischen Gesellschaft f. vaterl. Cultur Vortrag gehalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 663.