

werden und zurückbleiben, welche ärmer an Sauerstoff und Wasserstoff sind als Cellulose. Die Geschwindigkeit der Gasbildung bei gleicher Temperatur ist bis jetzt unverändert geblieben.

Da man das Ferment für diese Gährung in jedem Schlamme, der organische Stoffe enthält, in jeder Acker-, Wiesen-, Walderde findet, muss dieser Process der Cellulosegährung in gewaltigem Maassstabe an der Erdoberfläche erfolgen, soweit die Temperatur ihn zulässt. Ich bin mit der Untersuchung dieser Verhältnisse und der an diese Gährung sich anschliessenden Vorgänge der Reduktion von Gyps, Bildung von Eisencarbonat und Schwefeleisen, Entstehung der salpetrigen Säure bei Ammoniak- und Sauerstoffzutritt noch beschäftigt und werde die schliesslichen Ergebnisse in der Zeitschrift für physiologische Chemie ausführlich veröffentlichen.

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

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff und über die Aktivirung des Sauerstoffs durch Palladium.

Nachdem Remsen<sup>1)</sup> nachgewiesen hatte, dass Kohlenoxyd durch Ozon bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt werde, prüfte Baumann das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasserstoffpalladium und fand, dass hierbei Kohlensäure entsteht. Baumann<sup>2)</sup> erklärte diese Reaktion nach der Hypothese von Hoppe-Seyler. Er nahm an, das Wasserstoffpalladium spalte bei seiner Oxydation aus den Molekülen des Sauerstoffgases freie Atome ab, die als aktiver Sauerstoff das Kohlenoxyd oxydiren, und hielt es damit für erwiesen, dass freie Sauerstoffatome ein stärkeres Oxydationsvermögen besitzen, als Ozon.

Remsen<sup>3)</sup> widersprach in einer zweiten Abhandlung dieser Erklärung auf Grund eines sehr überraschenden, die bisherigen Vorstellungen von dem Oxydationsvermögen des Ozons und der aktiven Sauerstoffatome sehr herabstimmenden Versuchs: Er erhitzte Kohlenoxyd mit ozonhaltigem Sauerstoff bis über die Zersetzungstemperatur

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1414.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Journ. 4, 50; Chem. Centralbl. 1882, 609.

des Ozons ( $300^{\circ}$  C.), ohne dabei Kohlensäure auftreten zu sehen, woraus er mit Recht schloss, dass Sauerstoff selbst im Zustand aktiver Atome nicht im Stande sei, Kohlenoxyd zu oxydiren. In der That, — wie man sich auch die Umwandlung des Ozons in passiven Sauerstoff bei erhöhter Temperatur vorstellen mag, diese Umwandlung kann nicht gedacht werden, ohne den vorherigen Zerfall des dreiatomigen Ozonmoleküls in ein passives zweiatomiges Sauerstoffmolekül und ein aktives Atom. Wenn demnach Ozon selbst bei seinem Zerfall in erhöhter Temperatur Kohlenoxyd nicht zu oxydiren vermag, so ergibt sich daraus, dass auch freie Sauerstoffatome, die ja unzweifelhaft entstehen, diese Oxydation zu bewirken nicht im Stande sind.

Remsen fand ferner, dass auch Wasserstoffhyperoxyd Kohlenoxyd unverändert lässt und da nach der von mir<sup>1)</sup> aufgestellten Theorie die oxydirenden Wirkungen des Palladiumwasserstoffs zunächst von der intermediären Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd ausgehen, so hält er auch diese Theorie für unzulänglich und die von Baumann gemachte Beobachtung überhaupt für vorläufig unerklärbar.

Die nachstehenden Versuche, die ich nach längerer Unterbrechung meiner Arbeiten endlich wieder aufnehmen konnte, waren bereits beendet, ehe mir die zweite Abhandlung von Remsen bekannt wurde, und geben eine vollständige Erledigung seiner auch gegen meine Theorie erhobenen Einwendungen.

1. Zunächst erschien mir eine Wiederholung des Experiments von Baumann nothwendig. Baumann hatte gefunden, dass sich bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserstoffpalladium und Sauerstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre anwesende Barytlösung trübt und da zur Zeit die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Berührung von Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser noch unbekannt war, diese Trübung der Bildung von kohlenisaurem Baryum zugeschrieben. Dieselbe konnte indess auch von Baryumhyperoxyd herrühren, entstanden durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Barytlösung. Zwar hatte Baumann gefunden, dass eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, die zunächst über Wasserstoffpalladium streicht und dann erst in Barytlösung geleitet wird, hier ebenfalls Trübung verursacht. Da aber Wasserstoffhyperoxyd bekanntlich [nach Versuchen von Schönbein<sup>2)</sup> und Weltzien<sup>3)</sup>] etwas flüchtig ist, so konnte auch hier die Fällung durch Dämpfe dieses Körpers bewirkt worden sein. Diese Möglichkeit war um so weniger ausgeschlossen, als Baumann bei dem letzteren Verfahren eine wahrnehmbare Trübung der Barytlösung, der geringen Flüchtigkeit des Wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2428—2432.

<sup>2)</sup> Verh. d. Basl. Naturf.-Ges. N. F. IV, 416.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 148.

stoffhyperoxyd vielleicht entsprechend, erst nach vierstündigem Durchleiten der Gase eintreten sah.

Die Anordnung des von mir angestellten Versuchs war folgende: Das mit Wasserstoff beladene Palladiumblech (ca. 8 g) befand sich in einem Literkolben mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen. Durch die eine Bohrung des Stopfens ging das Zuleitungsrohr für die Gase bis auf den Boden des Kolbens, durch die zweite Bohrung das Ableitungsrohr, das bis zur unteren Fläche des Stopfens reichte, durch die dritte Bohrung ging ein Glasröhrchen, das durch angesetzten Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen werden konnte. Zunächst wurde (bei geschlossenem dritten Röhrchen) die im Kolben enthaltene Luft durch eine kohlenstofffreie Mischung von 1 Molekül Kohlenoxyd und 3 Molekülen Sauerstoff verdrängt, durch das dritte Röhrchen alsdann Barytwasser in den Kolben eingegossen und hierauf sämtliche drei in denselben führende Glasröhren durch Schliessung ihrer Kautschukverbindungen mittelst Quetschhähne geschlossen. Um jede Diffusion durch Kautschukstopfen und -Schläuche nach und aus der Atmosphäre zu verhindern, wurde dann der Kolben in Wasser versenkt (eine Vorsicht, die sich für spätere derartige Versuche als überflüssig erwies, da selbst dann, wenn der Kolben bei geschlossenen Kautschukschläuchen mit der Atmosphäre in Berührung blieb, aus derselben innerhalb 4 Tagen keine Spur von Kohlensäure durch Diffusion eindrang).

Nach 30 Stunden, während welcher der Inhalt des Kolbens öfter längere Zeit geschüttelt worden war, hatte sich das Barytwasser beträchtlich getrübt. Es wurde nun kohlenstofffreie Luft in den Kolben geleitet, die bei ihrem Austritt drei Barytwasser enthaltende Reagenzröhrchen passirte und Salzsäure (bis zur Lösung des Barytniederschlags) in den Kolben eingeführt, worauf sich der Inhalt des ersten Reagenzröhrchens allmählich intensiv, das zweite schwach, das dritte nicht mehr trübte. Diese Trübung rührte nur von Kohlensäure her, denn man konnte diese durch Zusatz von Salzsäure aus dem ersten und zweiten Reagenzröhrchen in's dritte treiben und erhielt hier einen beträchtlichen Niederschlag. Wasserstoffhyperoxyd war in keinem der 3 vorgeschlagenen Reagenzröhrchen nachzuweisen, dagegen im Kolben selbst reichlich vorhanden. (Das Palladiumblech enthielt noch viel Wasserstoff, da es mit Wasser und Luft geschüttelt, noch beträchtliche Mengen Wasserstoffhyperoxyd gab.)

Um noch festzustellen, ob Baryumhydrat selbst eine Rolle bei dem Vorgang spielt und zur Herbeiführung der Oxydation des Kohlenoxyds nothwendig ist, wurde derselbe Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass man in den Kolben, in welchem die Einwirkung des Wasserstoffpalladiums auf die Gase vor sich ging, nicht Barytlösung, sondern ausgekochtes Wasser einführte. Es fand auch

dann reichliche Bildung von Kohlensäure statt, offenbar weit mehr, als bei dem ähnlichen Versuch von Baumann, der die Gase, nur mit Wasserdampf beladen, über Wasserstoffpalladium leitete, während sie in meinem Versuch mit flüssigem Wasser und der Palladiumverbindung in Berührung standen.

Meine Bedenken gegen die Versuche von Baumann erwiesen sich sonach als unbegründet. Kohlenoxyd wird durch Palladiumwasserstoff, Sauerstoff und Wasser zu Kohlensäure oxydirt, wie ich hinzufügen darf, — unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffhyperoxyd.

2. Durch einen weiteren Versuch wurde noch festgestellt, dass Kohlenoxyd mit Sauerstoff und Wasser allein (ohne Wasserstoffpalladium) auch nach mehreren Tagen keine Spur von Kohlensäure giebt.

Ebenso wenig oxydirt es sich bei Gegenwart von Sauerstoff und Barytwasser. Die Anwesenheit einer starken Basis erwies sich als indifferent.

3. Nachdem erwiesen war, dass die Oxydation des Kohlenoxyds weder durch Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasser oder Barytlösung, noch durch Ozon, aktive Sauerstoffatome oder Wasserstoffhyperoxyd (Remsen) bewirkt wird, nachdem endlich direkt von mir erwiesen war<sup>1)</sup>, dass überhaupt bei Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff und Wasser weder ein aktives Sauerstoffatom noch Ozon, sondern eben nur Wasserstoffhyperoxyd entsteht, musste, wie ich bereits von vornherein vermuthet hatte, in Baumann's Versuch das Palladiummetall selbst eine wesentliche Rolle spielen. In der That verhält sich Wasserstoffpalladium gegen Kohlenoxyd in derselben Weise, wie [nach meinen bereits früher mitgetheilten Versuchen<sup>2)</sup>] gegen Jodkalium. Es bildet zunächst mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd, das dann erst, in einem zweiten Stadium des Processes, unter Beihülfe des Palladiummetalls die Oxydation des Kohlenoxyds bewirkt.

Dass Wasserstoffpalladium auch bei Gegenwart von Kohlenoxyd mit Wasser und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, ist bereits in dem oben (sub 1) mitgetheilten Versuch erwähnt. Es war demnach nur noch festzustellen, ob das hierbei durch seine Autoxydation wasserstofffrei werdende Palladium die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserstoffhyperoxyd herbeizuführen vermag. Ich liess in einem geschlossenen Glaskolben ca. 5 g gut ausgeglühtes, völlig wasserstoffreies Palladiumblech und 40 ccm verdünntes, 1.3 procentiges Wasserstoffhyperoxyd auf Kohlenoxyd 22 Stunden unter öfterem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2428—32.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2431.

Schütteln einwirken. Als nachher die Gase aus dem Kolben durch kohlenäurefreie Luft verdrängt und durch vorgelegte Röhren mit Barytwasser geleitet wurden, erzeugten sie in derselben auffallend starke Niederschläge. Es hatte sich in diesem Versuch unter sonst gleichen Umständen eine weit grössere Menge Kohlensäure gebildet, als in dem obigen Versuch 1 (Wasserstoffpalladium mit Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser).

Die Kohlensäure entsteht demnach in Baumann's Versuch nicht während der Oxydation des mit dem Palladium verbundenen Wasserstoffs — hierbei bildet sich nur Wasserstoffhyperoxyd und wasserstofffreies Palladium — sondern durch Einwirkung dieser letzteren beiden, aus dem Oxydationsprocess hervorgehenden Körper auf Kohlenoxyd. Es ist damit auch hier der Beweis geliefert, dass der Akt der langsamen Verbrennung (Autoxydation) an sich den Sauerstoff nicht zu aktiviren vermag.

Die Entstehung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasserstoffhyperoxyd unter dem Einfluss des Palladiummetalls gehört zu den sogenannten katalytischen<sup>1)</sup> Processen, in denen der chemisch wirksame Körper (hier das Palladium) selbst scheinbar keine chemische Veränderung erleidet. Wie diese katalytische Wirkung des Palladiums zu erklären ist, werde ich nach Beendigung meiner Versuche hierüber in einer späteren Abhandlung erörtern.

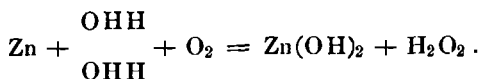
Für jetzt ist jedenfalls festgestellt, dass dem Palladium in Baumann's Versuch eine wesentliche Rolle zufällt.

Ausserdem führt der oben mitgetheilte Versuch zu der bemerkenswerthen Folgerung, dass Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Palladium ein kräftigeres Oxydationsvermögen besitzt, als Ozon, ja als selbst freie Wasserstoffatome, denn diese beiden Formen des Sauerstoffs sind ausser Stande, Kohlenoxyd zu oxydiren<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich behalte die eingeführte Bezeichnung »katalytisch« für derartige Vorgänge bei, selbstverständlich ohne damit auch die Existenz einer besonderen katalytischen Kraft anzuerkennen.

<sup>2)</sup> Auch Uebermangansäure oxydirt, wie ich gefunden habe, das Kohlenoxyd. Lässt man dieses Gas auf eine selbst sehr verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure einwirken, so entsteht unter allmählicher Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat reichlich Kohlensäure. Auch Chromsäure oxydirt, wie Ludwig (Ann. Chem. Pharm. 162, 47) beobachtet hat, Kohlenoxyd. Das Ozon steht somit bezüglich seines Oxydationsvermögens diesen Säuren nach und es ist schon deshalb ungerechtfertigt, die Aktivirung des Sauerstoffs als eine Umwandlung desselben in Ozon (als eine Ozonisirung) anzusehen.

4. Es war noch der direkte Beweis zu liefern, dass die langsame Verbrennung an sich die Oxydation anwesenden Kohlenoxyds nicht zu bewirken vermag und zwar mittelst eines Körpers, der den Vorgang der langsamen Verbrennung in reiner Form, nicht verdunkelt durch andere Prozesse, zeigt. Ein solcher Körper ist Zink, das bei seiner Autoxydation (ebenso wie Wasserstoffpalladium) reichlich Wasserstoffhyperoxyd liefert, dabei aber in einen Sauerstoff nicht erregenden Körper, in Zinkhydroxyd, übergeht nach der Gleichung:



Um den Versuch recht beweiskräftig zu machen, wurde er unter für die Oxydation des Kohlenoxyds besonders günstigen Bedingungen angestellt. Man liess in einer starken Literflasche eine sehr grosse Menge (60 g) reines, granulirtes Zink — von Wasserstoffpalladium waren in dem obigen Parallelversuch nur ca. 5 g verwandt worden — mit 30 ccm Wasser auf eine Mischung von 1 Volum Kohlenoxyd und  $2\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoff einwirken und zwar während voller 3 Tage (der Versuch mit Wasserstoffpalladium hatte nur 22 Stunden gedauert). Ueberdies wurde die Flasche während der Versuchsdauer öfter Stunden lang geschüttelt, so dass das Wasser durch entstandenes Zinkhydroxyd zuletzt dickmilchig getrübt war. Als man dann endlich, während ein kohlenensäurefreier Luftstrom durch die Flasche passirte, verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung des Niederschlags einführte und die ausgetriebenen Gase zuletzt unter Erwärmen und Schütteln des Gehalts der Flasche durch Barytwasser leitete, blieb dieser vollständig klar. Es hatte sich keine Spur von Kohlensäure gebildet. Das Zink vermag des während seiner langsamen Verbrennung die Oxydation des Kohlenoxyds **nicht** zu bewirken, — ein neuer, gewiss unanfechtbarer Beweis dafür, dass der Process der Autoxydation (langsamen Verbrennung) mit einer Aktivirung des Sauerstoffs nicht verknüpft ist.

Erwähnt muss noch werden, dass granulirtes Zink nach längerer Aufbewahrung trotz seines Metallglanzes einen ziemlich reichlichen Ueberzug von Zinkcarbonat besitzt, wohl in Folge der Einwirkung von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf aus der Atmosphäre. Als ich den ersten Versuch über die Einwirkung von Zink auf Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser anstellte, war ich, da mir jene Thatsache noch unbekannt war, nicht wenig überrascht, Kohlensäure und zwar in grosser Menge zu erhalten, ermittelte jedoch bald die wahre Ursache und verwandte zu dem oben beschriebenen Versuch nunmehr Zink, das vorher mit verdünnter Schwefelsäure und nachher mit Wasser in kohlenensäurefreier Atmosphäre gewaschen worden war.

5. Einen weiteren entschiedenen Beweis dafür, dass in dem Baumann'schen Versuch die Aktivierung des Sauerstoffs nicht von dem mit dem Palladium verbundenen, autoxydablen Wasserstoff, sondern von dem Palladium selbst herrührt, liefert folgender, mehrfach wiederholter Versuch:

5 g ausgeglühtes, wasserstofffreies Palladiumblech wirkte in einem Literkolben mit 20 ccm Wasser auf eine Mischung von 1 Volumen Kohlenoxyd und 3 Volumen Sauerstoff 23 Stunden ein. Der Gehalt wurde öfter geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich, wie die Prüfung der Gase durch Barytwasser erwies, eine reichliche Menge Kohlensäure gebildet. Das Palladium ist demnach ein Sauerstofferreger, der die Oxydation des Kohlenoxyds zu bewirken vermag.

Ausserdem war in dem im Kolben befindlichen Wasser zu Ende des Versuchs Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar. Dasselbe entsteht, wie weitere Versuche lehrten, unter diesen Umständen sehr rasch; beim Schütteln von viel Palladium mit Kohlenoxyd, Sauerstoff und wenig Wasser fast augenblicklich. Das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beruht hier auf einer durchaus anderen Ursache, als in Baumann's Versuch mit Wasserstoffpalladium. Im letzteren Falle entsteht es durch die Autoxydation des Wasserstoffpalladiums, das schon mit Sauerstoff und Wasser allein <sup>1)</sup> (ohne Mitwirkung von Kohlenoxyd) Wasserstoffhyperoxyd bildet. Reines Palladium dagegen, das nicht zu den autoxydablen Körpern gehört und mit Wasser und Sauerstoff geschüttelt weder Oxydation erleidet noch Wasserstoffhyperoxyd bildet, bewirkt die Entstehung dieses Körpers erst unter Mitwirkung von Kohlenoxyd.

Den Zusammenhang dieser merkwürdigen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd mit der Aktivierung des Sauerstoffs durch Palladium werde ich in einer der folgenden Abhandlungen erörtern. Einstweilen ist als Thatsache festzuhalten, dass Palladium ein sehr wirksamer Sauerstofferreger ist.

Das Kohlenoxyd widersteht den Angriffen des Ozons und der freien Sauerstoffatome, aber durch Palladium und Sauerstoff wird es oxydirt.

6. Das Palladium besitzt bekanntlich nur überaus geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff und nimmt ihn bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Gegenwart von Wasser nicht auf. Es besitzt auch kein Reduktionsvermögen, denn, während es kein anderes Metall aus Lösungen auszufällen vermag, wird es selbst aus seinen Lösungen durch alle unedlen Metalle und sogar durch Quecksilber ausgeschieden.

<sup>1)</sup> M. Traube, diese Berichte XV, 2429.

Es steht demnach in seinem chemischen Verhalten in einem ausgesprochenen Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, die, wie ich nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, alle mehr oder weniger kräftiges Reduktionsvermögen besitzen und eben dadurch im Stande sind, die Moleküle des Sauerstoffs zu Wasserstoffhyperoxyd zu reduciren. Damit gelangen wir zu einer sehr überraschenden, sich scheinbar selbst widersprechenden, nichtsdestoweniger völlig begründeten Folgerung:

Entgegen der bisherigen Annahme sind die Erreger des Sauerstoffs nicht autoxydable (reducirende), sondern gegen Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Wasser) indifferentere Körper.

Das Zink, ein sehr kräftig autoxydabler Körper oxydirt bei seiner langsamen Verbrennung weder Ammoniak noch Indigoschwefelsäure, wie ich bereits früher<sup>2)</sup>, noch auch Kohlenoxyd, wie ich vorhin nachgewiesen habe. Kupfer nimmt bei Gegenwart von Schwefelsäure überaus lebhaft Sauerstoff auf unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, aber anwesende Indigoschwefelsäure wird dabei, wie ich gefunden habe<sup>3)</sup>, nicht oxydirt. Eisenvitriollösung mit Ammoniak übersättigt, — eine bekanntlich sehr sauerstoffgierige Mischung — lässt bei der langsamen Verbrennung das Ammoniak, wie mir genaue Versuche zeigten, gänzlich unverändert und es entsteht keine Spur von Nitrit. Fast alle unedlen Metalle absorbiren bei Gegenwart von Ammoniak Sauerstoff, ohne (Kupfer ausgenommen) ersteres zu nitrificiren. Ebenso wenig bildet sich Nitrit beim Schütteln von Kupfer mit kohlensaurem Ammon und Sauerstoff, obgleich letzterer hier sehr rasch aufgenommen wird. Alle diese Thatsachen beweisen wohl zur Genüge, dass die lebhaftesten Autoxydationen nicht mit einer Aktivirung des Sauerstoffs **verknüpft sind**.

Zwar gibt es unter den autoxydablen Körpern auch solche, die den Sauerstoff aktiviren, aber diese Ausnahmen sind nur scheinbare, wie ich dies für das Wasserstoffpalladium bereits nachgewiesen habe. Ich habe gezeigt, dass es den Sauerstoff nicht während seiner Autoxydation aktivirt, sondern erst dann, wenn es in Folge seiner Autoxydation in aktivirendes Palladium übergegangen ist. Einen gleichen Fall bietet das autoxydable Kupfer, das sich bei Gegenwart von Sauerstoff und Ammoniakflüssigkeit sehr lebhaft oxydirt und gleichzeitig die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit veranlasst (was die anderen unedlen Metalle nicht vermögen). Ach hier wird, wie ich in einer der folgenden Abhandlungen nachweisen werde, die Erregung des Sauerstoffs nicht durch das Kupfer während seiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 670.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 664.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 664.



Autoxydation, sondern durch das Produkt dieser Autoxydation, durch Kupferoxyd bewirkt.

Die autoxydablen Körper als solche — es kann dies nicht scharf genug hervorgehoben werden, gegenüber der Verwirrung, die die gegentheilige Annahme herbeigeführt hat — aktiviren den Sauerstoff nicht. Sie wirken, auch bei **Gegenwart von Sauerstoff**, immer nur rein reducirend. Zink und Blei reduciren desoxydable Körper, z. B. Salpeter, auch bei innigster Berührung mit Sauerstoffgas, ebenso energisch, wie bei Ausschluss desselben<sup>1)</sup>. Auch den Sauerstoff reduciren die autoxydablen Körper und zwar zu Wasserstoffhyperoxyd, ohne hierbei auch nur Spuren von Ozon oder einer sonstigen aktiven Modifikation des Sauerstoffs zu bilden. Will man diese Wasserstoffhyperoxyd-Bildung durchaus eine Aktivirung nennen, so ist sie jedenfalls eine intensiv, wie extensiv überaus schwache, insofern sie nur selten und auch dann nur in äusserst geringem Maasse zur Oxydation daneben befindlicher desoxydabler<sup>2)</sup> Körper führt. Selbst solche desoxydable Körper, die gegen Wasserstoffhyperoxyd nicht ganz passiv sind (z. B. Indigoschwefelsäure) werden, wenn sie bei Autoxydationsprocessen gegenwärtig sind, durch das hierbei intermediär entstehende Wasserstoffhyperoxyd nur spurenweise oxydirt, da der autoxydable Körper in Folge seines ausgesprochenen Reduktionsvermögens<sup>3)</sup> dasselbe vorweg zerlegt. Somit geht bei Autoxydationsprocessen auch in diesen Fällen fast der gesammte, in den meisten Fällen **aller** aufgenommene Sauerstoff auf den **autoxydablen** Körper selbst über. Im Gegensatz hierzu wird in den durch einen Sauerstofferreger wie Palladium, bewirkten Verbrennungsprocessen der **gesammte** in Aktion tretende Sauerstoff von dem anwesenden **desoxydablen** Körper allein in Beschlag genommen.

Durch das hiernach nothwendige Ausschneiden der autoxydablen Körper schmilzt die Zahl der Sauerstofferreger ungemein zusammen. So weit unsere Kenntniss gegenwärtig reicht, ist der gesammte Bestand, den die leblose Natur an solchen Körpern aufzuweisen hat, folgender:

1. Die Edelmetalle, insbesondere die der Platingruppe.

<sup>1)</sup> Moritz Traube, diese Berichte XV, 665.

<sup>2)</sup> So nenne ich, im Gegensatz zu den autoxydablen, solche Körper, die wohl oxydirbar, aber gegen Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur indifferent sind, wie z. B. Ammoniak, Alkohol, Zucker, Weinsäure, Kohlenoxyd u. s. w.

<sup>3)</sup> Moritz Traube, diese Berichte V, 670.

2. Das Kupferoxyd (in gewissen Lösungen).
3. Die Alkalien (diese erregen den Sauerstoff nur in verhältnissmässig seltenen Fällen).
4. Der Phosphor.

Die Edelmetalle, das Kupferoxyd<sup>1)</sup> und die Alkalien sind an sich gegen Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Der Phosphor ist allerdings autoxydabel, doch kann es nach der vorhin gegebenen Erläuterung schon jetzt kaum zweifelhaft sein, dass er, ähnlich wie Wasserstoffpalladium, die Aktivirung des Sauerstoffs nicht durch seine Autoxydation bewirkt.

Phosphor ist überhaupt der einzige autoxydable Körper, der Ozon liefert. Man hat zwar bisher angenommen, dass alle Autoxydationen unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon vor sich gehen, dieses letztere aber nur beim Phosphor nachweisen können. Voreingenommen von einer durch nichts begründeten (von einer völlig widerlegten) Hypothese, deutete man diese Thatsache dahin, dass das Ozon nur bei der langsamen Verbrennung des Phosphors bestehen bleibt, in allen anderen Fällen aber sofort nach seiner Entstehung durch den autoxydablen Körper selbst wieder zerstört wird.

Ausser den genannten Sauerstofferregern weist die leblose Natur noch zahlreiche Körper auf, die, im Dunkeln gegen Sauerstoff passiv, denselben unter Mitwirkung des Sonnenlichtes erregen. Die meisten Beobachtungen darüber rühren von Schönbein her. Leinöl, Weingeist, Holzgeist, Citronen- und Essigsäure, Schwefelwasserstoff, besonders auch Weinsäure und schweflige Säure zerstören Indigolösung beim Schütteln mit Luft im Sonnenlicht<sup>2)</sup>. Aether, Citronen-, besonders aber Terpentinöl beladen sich, in lufthaltigen Flaschen dem Sonnenlicht ausgesetzt, mit (organisirtem?) Sauerstoff und erlangen dadurch die Eigenschaft, nachher im Dunkeln, auch bei Ausschluss der Luft, Indigolösung, Phosphor, Arsen und Antimon zu oxydiren<sup>3)</sup>. Bittermandelöl oxydirt, nachdem es im Sonnenlicht mit Luft in Berührung gestanden hat, Indigolösung und Jodkalium und bläut Guajak-tinctur. Schüttelt man es mit Luft und Arsen oder Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Schwefelkupfer, Schwefelblei im Sonnenlicht, so werden alle diese Körper oxydirt, während es selbst in Benzoësäure übergeht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Ansicht von Loew (J. pr. Chem., N. F. 18, 298, 1879), dass Kupferoxyd ein autoxydabler Körper sei, werde ich in einer späteren Abhandlung experimentell widerlegen.

<sup>2)</sup> Verh. d. Basl. nat. Ges. 10, 15.

<sup>3)</sup> l. c. 10, 3, 11, 13.

<sup>4)</sup> l. c. Neue Folge 1, 501 und 2, 3.

Alle diese Körper können nicht ohne Vorbehalt als Sauerstoff-erregter betrachtet werden, da sie als solche unwirksam sind, ohne ein zweites Agens, das Sonnenlicht. Für ein gedeihliches Fortschreiten der Untersuchung ist es durchaus erforderlich, in offenbar verschiedener Weise wirkende Gruppen von Körpern scharf auseinander zu halten.

In meinen folgenden Abhandlungen werde ich mich zunächst nur mit den oben genannten unzweifelhaften Sauerstoffregern beschäftigen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bodländer, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei den vorliegenden Versuchen meinen Dank aus.

Breslau, Privatlaboratorium, December 1882.

**28. C. Duisberg: Ueberführung des Acetessigesters in Succinylobernsteinsäureester beziehungsweise Hydrochinon.**  
(Eingegangen am 25. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bereits früher mitgetheilte Vermuthung, dass der von mir aus dem Acetessigester dargestellte und »Oxytétrolsäureester<sup>1)</sup>« genannte Körper identisch sei mit dem von F. Herrmann<sup>2)</sup> aus dem Bernsteinsäureester erhaltenen »Succinylobernsteinsäureester« hat sich durch eine genaue Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Substanzen im vollsten Maasse bestätigt.

Nach F. Herrmann stellte ich mir den Succinylobernsteinsäureester in der Weise dar, dass ich 53 g zu kleinen Kugeln zertheiltes Natrium allmählich in kleinen Antheilen mit 200 g ganz reinem Bernsäureäthylester zusammenbrachte. Sowohl beim längern Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim allmählichen Erhitzen im Wasserbade auf 100° C. trat keine Einwirkung ein. Erst als ich zu dem Bernsteinsäureester einige Tropfen Aethylalkohol hinzufügte, fand unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine stürmische Reaction statt, die erst nach ca. 4—5 Wochen ziemlich beendet war.

Demnach scheint Natrium auf reinen Bernsteinsäureester bei 100° C. noch nicht einzuwirken. Erst dadurch, dass durch Hinzufügen von Alkohol Natriumalkoholat gebildet wird, tritt nach Analogie der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 213, 182. — Diese Berichte XV, 1335.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211. — Verhandl. d. phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg N. F. XVI. Bd. (1881).