

um die Darstellung von Aniliden der Säuren mit grossem Molekül handelt, doch von Nutzen sein wird, denn die Amide dieser Säuren lassen sich jetzt mit Hilfe der Methode von A. W. Hofmann wesentlich leichter rein gewinnen, als deren Chloride oder Anhydride.

Für das eingehendere Studium dieser Reaktion scheint es mir von wesentlichem Interesse zu sein, zu untersuchen, wie sich solche Verbindungen, die Aminbasen und Säureamide gleichzeitig sind, beim blossen Erhitzen verhalten werden.

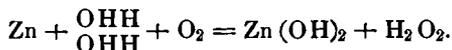
Karlsruhe, Mai 1883.

**239. Moritz Traube: Ueber das Verhalten des nascirenden Wasserstoffs gegen Sauerstoffgas.**

(Eingegangen am 3. Mai.)

Herr Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> hält meinen Versuchen gegenüber<sup>2)</sup> seine Hypothese von der Sauerstofferregung durch nascirenden Wasserstoff aufrecht. Seine Vertheidigung ist indess wenig stichhaltig und besteht hauptsächlich darin, dass er meine Versuche theils als wahrscheinlich unrichtig hinstellt, ohne sie wiederholt zu haben, theils sie gänzlich unbeachtet lässt.

Bisher hatte man es für selbstverständlich gehalten, dass bei langsamen Verbrennungen die Sauerstoffmoleküle gespalten werden, und, da sich bei solchen Verbrennungen auch fast immer Wasserstoffhyperoxyd bildet, so glaubte man, dieses Hyperoxyd entstehe durch Oxydation des Wassers mittelst abgespaltener Sauerstoffatome. Diese Ansicht habe ich durch zahlreiche Versuche als irrig nachgewiesen. Bei der langsamen Verbrennung werden weder die Moleküle des Sauerstoffs zerlegt, noch active Atome aus derselben abgespalten (denn gleichzeitig anwesende leicht oxydable Körper bleiben intakt), sondern das zum Zustandekommen aller langsamen Verbrennungen durchaus nothwendige Wasser wird zersetzt. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Zinkhydroxyd (nicht, wie man bisher annahm, Zinkoxyd) und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 117.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 659, 2325, 2421, 2434.

Wasserstoffhyperoxyd ist nicht ein Oxydationsprodukt des Wassers (Wasser ist überhaupt nicht oxydirbar), sondern die Verbindung eines unversehrten Moleküls Sauerstoff mit 2 angelagerten Atomen Wasserstoff.

Damit übereinstimmend entsteht, wie ich gezeigt habe, in der galvanischen Zersetzungszelle Wasserstoffhyperoxyd niemals am positiven Pol, wo sonst die intensivsten Oxydationen stattfinden, mithin auch das Wasser durch den activen Sauerstoff oxydirt werden müsste, wenn es überhaupt oxydirbar wäre, sondern am negativen Pol, wo allemal nur Reduktionsprocesse stattfinden, und zwar nur bei Anwesenheit von passivem Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist ein Reduktionsprodukt des passiven Sauerstoffmoleküls.

Alle diese Versuche übergeht Hoppe-Seyler mit tiefstem Stillschweigen und wirft nur beiläufig die Bemerkung hin »die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch Oxydation des Wassers ist genügend begründet«!!! Und doch war durch die oben angeführten Versuche allein schon seine Hypothese widerlegt. Denn, wenn bei der langsamen Verbrennung überhaupt die Moleküle des Sauerstoffs nicht gespalten werden, so gilt dies selbstredend auch für die langsame Verbrennung des nascirenden Wasserstoffs.

Trotzdem diese Schlussfolgerung selbstverständlich war, hatte ich mich doch die Mühe nicht verdriessen lassen, sie auch durch direkte Versuche ausser Zweifel zu setzen. Diese Versuche hatten ergeben, dass nascirender Wasserstoff, wie er aus Schwefelsäure mit Zink oder aus Natronlauge mit Zink entsteht, bezw. weder Indigoschwefelsäure noch Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff zu oxydiren vermag, dass mithin von einer Abspaltung activer Sauerstoffatome hier nicht die Rede sein könne; — für diese Versuche hat Hoppe-Seyler nur die kurze Bemerkung »der Sauerstoff könne offenbar nicht an den Ort hingelangen, an dem der Wasserstoff entsteht«. Der Einwand wäre begründet, wenn ich in den Versuchen die auf einander wirkenden Körper ruhig sich selbst überlassen hätte; dann hätte der Sauerstoff der Luft nur langsam von der Oberfläche aus durch Diffusion zum Zink gelangen können. Ich habe aber bei der ausführlichen Beschreibung der Versuche<sup>1)</sup> ausdrücklich angegeben, dass während der ganzen Dauer derselben die Flasche mit den darin befindlichen Körpern heftig geschüttelt wurde und da sich bekanntlich Flüssigkeiten hierbei rasch mit Gasen sättigen, so musste der Sauerstoff in gelöster Form überall dahin gelangen, wohin die Schwefelsäure oder das Ammoniak gelangte, mithin selbstverständlich auch an den Ort, wo sie mit dem Zink Wasserstoff entwickelten. Einen geeigneteren Weg, Sauerstoff mit nascirendem Wasserstoff in Berührung zu bringen, giebt es nicht,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2425.

und wenn auch dieser Weg nicht zum Ziele führt, so fällt schon damit Hoppe-Seyler's Hypothese. Denn kann der Sauerstoff überhaupt nicht zum Wasserstoff gelangen, so kann er auch durch diesen niemals activirt werden.

Hoppe-Seyler hatte seine Versuche über nascirenden Wasserstoff am Wasserstoffpalladium gemacht in der Voraussetzung, dass es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetze. In meinen Beobachtungen erwies sich diese Voraussetzung als irrig. Die Palladiumverbindung giebt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff ab. Trotzdem beharrt Hoppe-Seyler bei seiner früheren Annahme und beruft sich, ohne die Stelle näher anzugeben, auf die Untersuchungen von Graham, der aber, wie ich finde, folgenden Versuch mittheilt:<sup>1)</sup>

»Es ist bemerkenswerth, dass das Gas (im Palladiumwasserstoff) keine Neigung zeigt, bei der Absorptionstemperatur von dem Metall weg zu gehen und in einen leeren Raum zu entweichen. So wurde eine dünne, mit Wasserstoff (in der galvanischen Zersetzungszelle) beladene (also mit Wasserstoff gesättigte) Palladiumplatte trocken in eine ausgepumpte Glasröhre eingeschmolzen. Als die Spitze der Glasröhre nach zwei Monaten unter Quecksilber abgebrochen wurde, fand sich das Vacuum noch vollkommen erhalten. Kein Wasserstoff war bei ungefähr 12° verdampft; aber bei nachherigem Erhitzen wurde aus dem Metall das 333fache Volum an Gas entwickelt.«<sup>2)</sup>

Wie Hoppe-Seyler angesichts eines so unzweideutigen Versuchs sich auf Graham berufen zu dürfen meint, dies zu enträthseln, ist nicht meine Sache. Ich begnüge mich zu constatiren, dass Palladiumwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nascirenden Wasserstoff nicht abgiebt, mithin über das Verhalten des letzteren nicht den geringsten Aufschluss ertheilt.

Auch den physiologischen Theil der Hypothese Hoppe-Seyler's hatte ich als unhaltbar erwiesen. Frische Muskeln reduciren nach meinen Versuchen Salpeterlösung nicht, was unbedingt der Fall sein

1) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. S. 285.

2) Hoppe-Seyler legt diese Versuche folgendermassen aus: »Allmählich nimmt die Entwicklung des Wasserstoffs (aus seiner Verbindung mit Palladium) ab und der letzte Gehalt entweicht im Wasserstoffvacuum, also auch in atmosphärischer Luft, wie es Graham schon geschildert hat, kaum bemerkbar bei gewöhnlicher Temperatur.« Das 333fache Volum Wasserstoff hält also Hoppe-Seyler für den letzten Gehalt des Palladiums an diesem Gase und, wenn nach 2 Monaten noch keine Spur davon frei geworden war, so nennt er das dennoch ein Entweichen, allerdings ein kaum bemerkbares.

müsste, wenn die lebenden Gewebe, wie faulende Stoffe, Wasserstoff entwickelten.

»Auf eine Kritik dieses (völlig zutreffenden) Versuchs« aber, der »über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit des Vergleichs (des Lebens mit der Fäulniss) keine Auskunft geben könne, verzichtet« Hoppe-Seyler.

Ich hatte mich nun weiter bemüht, die wahre Ursache der Wirkungen des Wasserstoffpalladiums zu ermitteln, die, wie nachgewiesen, nicht von nascirendem Wasserstoff herrühren. Hier lässt mich nun Hoppe-Seyler zunächst sagen, dass Benzol nicht allein durch wasserstoffhaltiges, sondern auch durch reines, ausgeglühtes Palladium bei Gegenwart von Sauerstoff zu Phenol oxydirt werde. Hiervon aber steht in meinen Abhandlungen kein Wort. Ich habe nur gegenüber seinen Versuchen mit Petroläther und **Natrium** auf die Beobachtungen von Fudakowski, Schoenbein u. A. hingewiesen, nach denen eine grosse Zahl flüchtiger Körper, darunter auch Petroleumbenzin, schon im zerstreuten Tageslicht, auch ohne Gegenwart von Natrium (oder nascirendem Wasserstoff) oxydirt werden.

Hoppe-Seyler behauptet ferner: »ich hätte die von ihm angegebenen Reaktionen des Palladiumwasserstoffs nicht erhalten und meine Angaben hierüber seien jedenfalls unrichtig, einige meiner Versuche liessen schon in der Beschreibung Mängel erkennen«. Ich halte mich nicht bei der Frage auf, ob es statthaft ist, Versuche einfach zu verdächtigen, indem man ihnen Mängel vorwirft, ohne diese auch nur anzudeuten, und beschränke mich darauf, jene heftig polemischen Behauptungen dahin richtig zu stellen, dass ich im Gegentheil einige der von Hoppe-Seyler angegebenen Reaktionen thatsächlich bestätigt und nur gleichzeitig auch deren wirkliche Ursache ermittelt habe.

Nach meinen Versuchen ist Wasserstoffpalladium ein autoxydabler Körper, der, wie alle anderen derartigen Körper, bei der langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd bildet. Von diesem Hyperoxyd gehen alle seine Reaktionen bei Gegenwart von Sauerstoff aus. Hoppe-Seyler meint, »er habe diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ebenfalls beobachtet, nur sei »ihm die Gegenwart dieses bei Oxydationen so häufig vorkommenden Körpers für die Frage, um die es sich handelt, ziemlich gleichgiltig erschienen«, aber an der von ihm angezogenen Stelle<sup>1)</sup> spricht Hoppe-Seyler nur die Vermuthung aus, »das (durch Palladiumwasserstoff abgespaltene) Sauerstoffatom könne nicht frei bleiben, sondern werde, wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfände, mit indifferentem Sauerstoff  $H_2O_2$

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 2, 24.

oder  $O_3$  bilden.« Hätte Hoppe-Seyler direkte Beobachtungen darüber gemacht, so würde er gefunden haben, dass sich unter den angegebenen Bedingungen nicht  $H_2O_2$  oder  $O_3$ , sondern ausschliesslich  $H_2O_2$  bildet und nicht blos bei Abwesenheit oxydabler Substanzen, sondern auch bei deren Anwesenheit.

Es lässt sich sogar nachweisen, dass Hoppe-Seyler bei seinen Versuchen mit Palladiumwasserstoff überhaupt niemals auf  $H_2O_2$  geprüft hat. Er liess nämlich <sup>1)</sup> die Palladiumverbindung bei Gegenwart von wenig Wasser auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff einwirken, und da das Wasser alsdann angesäuerte Jodkaliumstärke bläute, so schien ihm daraus das ihm selbst unerwartete Resultat hervorzugehen, »dass der mittelst nascirenden Wasserstoffs aktivirte Sauerstoff selbst Stickstoff zu salpetersaurem Ammoniak überführt«. Hätte Hoppe-Seyler auch nur eine Ahnung gehabt, dass das Wasser in diesem Versuche reichlich mit  $H_2O_2$  beladen war, so würde er jene kühne Vermuthung auszusprechen unterlassen haben. Die Reaktion rührte hier nicht von salpetriger Säure, sondern lediglich vom Wasserstoffhyperoxyd her, das, wenn es nicht sehr verdünnt ist, angesäuerte Jodkaliumstärke schon in wenigen Minuten bläut. (Beiläufig bemerkt, mögen mehrfache Angaben über Nitritbildung auf ähnlichem Irrthum beruhen.)

Die Beobachtung Hoppe-Seyler's über Bläuung neutraler Jodkaliumstärkelösung durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff fand ich bestätigt, wies aber nach, dass sich hierbei zunächst Wasserstoffhyperoxyd bildet, das dann erst unter Mitwirkung des Palladiummetalls aus dem Jodkalium Jod ausscheidet. Es liegt hier nicht eine einfache Wirkung des Wasserstoffs der Palladiumverbindung allein, sondern auch eine Mitwirkung des Palladiummetalls selbst vor. Hoppe-Seyler nennt diesen Einfluss des Palladiums »geheimnissvoll« und meint, »bekanntlich wird Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium, so wie durch Platin zerlegt in Wasser und indifferenten Sauerstoff, eine andere Wirkung habe er nicht finden können«. Aber abgesehen davon, dass Etwas, was vorläufig unerklärt ist, immer noch wahr sein kann, sind hier einige bekannte Thatsachen der Aufmerksamkeit des Herrn Hoppe-Seyler entgangen.

Allerdings wird Wasserstoffhyperoxyd durch Platinmohr zer setzt, sind aber oxydable Körper zugegen, so werden diese häufig oxydirt. Bei Gegenwart von Platinmohr bläut Wasserstoffhyperoxyd Jodkaliumstärke und Guajak tinctur, führt es sogar Nitrite

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1553.

in Nitrate<sup>1)</sup> über. Ferner oxydirt es, wie ich gefunden habe<sup>2)</sup>, bei Gegenwart von Palladium Kohlenoxyd mit Leichtigkeit, während es an sich gegen dieses Gas indifferent ist.

Auch die von Hoppe-Seyler beobachtete, sehr langsam verlaufende Oxydation der Indigoschwefelsäure mittelst Palladiumwasserstoff und Sauerstoff hatte ich bestätigt gefunden, jedoch auch hier nachgewiesen, dass sie nicht eine unmittelbare Wirkung der Palladiumverbindung, sondern des intermediär entstehenden Wasserstoffhyperoxyds ist<sup>3)</sup>.

Die Nitritbildung dagegen bei Einwirkung von Palladiumwasserstoff und Luft auf Ammoniak hatte ich nicht bestätigen können. Die irrthümliche Angabe von Hoppe-Seyler rührte wohl daher, dass er auch hier angesäuerte Jodkaliumstärke als Reagens verwandte. Die eintretende Bläuung rührte nicht von salpetriger Säure, sondern von Wasserstoffhyperoxyd her. Ich habe den Versuch inzwischen noch mehrfach wiederholt und fand in 80 ccm Ammoniakflüssigkeit, die eine ganze Stunde lang mit 7 g Palladiumwasserstoff und mit Luft geschüttelt worden war, wohl reichlich Wasserstoffhyperoxyd, aber bei Prüfung mit Metaphenylendiamin keine Spur von salpetriger Säure.<sup>4)</sup>

Meine experimentell begründete Erklärung der von Baumann beobachteten Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Luft übergeht Hoppe-Seyler mit Stillschweigen, obgleich ich bereits im Oktober v. J. eine kurze Mittheilung darüber gebracht

<sup>1)</sup> Schoenbein, Verh. d. Basl. natf. Ges. Neue Folge. II. S. 280 und III. S. 181. 317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2325. Diese Beobachtung ist inzwischen von Remsen und Keiser bestätigt worden. (Amer. chem. Journ. 1883, S. 454.)

<sup>3)</sup> Es ist mir inzwischen gelungen, diesem Versuch eine noch überzeugendere Form, als früher, zu geben. Gut mit Wasserstoff beladenes Palladium (circa 7 g) wurde  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit Luft und 300 ccm Wasser geschüttelt, das durch  $\frac{1}{1000}$  pCt. indigoschwefelsaures Kali intensiv gebläut war. Die Intensität der Bläuung hatte dabei nur minimal abgenommen, und es war reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet worden. Wenn man nunmehr die blaue Lösung durch Abgiessen der weiteren Einwirkung des Wasserstoffpalladiums entzog und dann bei Ausschluss der Luft ruhig stehen liess, so entfärbte sie sich allmählich durch das in ihr enthaltene Wasserstoffhyperoxyd vollständig — ein sicherer Beweis dafür, dass die Oxydation nicht durch eine direkte Einwirkung des Palladiumwasserstoffs erfolgte.

<sup>4)</sup> Auch Rhodiumwasserstoff giebt, wie Hoppe-Seyler neuerdings selbst gefunden hat (diese Berichte XVI, 121), mit Ammoniak und Sauerstoff kein Nitrit.

hatte.<sup>1)</sup> Ich hatte nachgewiesen, dass auch hier der an das Palladium gebundene Wasserstoff allein die Oxydation nicht bewirkt, vielmehr zunächst Wasserstoffhyperoxyd entsteht, das dann erst unter Vermittelung des Palladiummetalls selbst die Ueberführung des Kohlenoxyds in Kohlensäure herbeiführt.

Nach alledem ist das Schicksal der Hypothese von der Sauerstoff-erregung durch nascirenden Wasserstoff und vom putriden Lebenschemismus wohl für immer entschieden. Wasserstoffpalladium giebt keinen nascirenden Wasserstoff, nascirender Wasserstoff aktivirt den Sauerstoff nicht und die lebenden Gewebe entwickeln keinen Wasserstoff, die aktivirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs aber beruht auf der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, das theils direkt, theils unter Mitwirkung des Palladiummetalls Oxydationen bewirkt.

Ich bedauere, dass ich einem so verdienstvollen Forscher, der selbst da, wo er irrte, noch beachtenswerthe Experimente anzustellen wusste, habe entgegen treten müssen; aber es lag nicht in meinem Belieben, dies zu vermeiden. In meinen früheren Arbeiten über Gährung und Respiration<sup>2)</sup> war ich zu der Schlussfolgerung gelangt, dass die Aktivirung des Sauerstoffs in den Organismen durch »Oxydationsfermente« geschehe, d. h. durch solche Körper, die, wie das Platin, die Fähigkeit besitzen, die Oxydation anderer Körper durch Sauerstoff zu vermitteln, während sie selbst unverändert aus dem Process hervor gehen. Meine neueren Arbeiten über Aktivirung des Sauerstoffs unternahm ich in der Absicht, jene Schlussfolgerung weiter zu begründen und namentlich auch die Ursache der aktivirenden Eigenschaft des Platins selbst (und der ihm nahe stehenden Metalle) zu ermitteln. Inzwischen war Hoppe-Seyler mit der Hypothese aufgetreten, dass nascirender Wasserstoff die Fähigkeit, Sauerstoff zu aktiviren, in hohem Grade besitze, eine Hypothese, die der von mir ausgesprochenen diametral entgegengesetzt war, denn während Platin, das nach meiner Ansicht als Prototyp der Sauerstofferreger zu gelten hat, keine Spur von Reduktionsvermögen zeigt, besitzt nascirender Wasserstoff diese Eigenschaft in hohem Grade. Ich war somit in die Nothwendigkeit versetzt, die Annahme von Hoppe-Seyler experimentell prüfen zu müssen, wobei sich dieselbe als unhaltbar erwies und gleichzeitig festgestellt wurde, dass auch Palladium, ähnlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2325.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1984. — Arch. f. path. Anatomie 21, 386.

wie Platin, in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, den Sauerstoff zu erregen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XV, 659) hatte ich beiläufig darauf hingewiesen, dass die gegenwärtig geltende Theorie, nach welcher der während der Respiration aufgenommene Sauerstoff nicht in der Blutbahn, sondern erst in den Geweben zur Verbrennung gelangt, von mir zuerst in einer Abhandlung im Archiv f. pathol. Anatomie (1861, 21, 386) aufgestellt und eingehend begründet wurde. Herr Hoppe-Seyler nimmt, obgleich, wie er selbst zugiebt, dieser Gegenstand mit der Sauerstofferregung durch nascirenden Wasserstoff nicht in Zusammenhang steht, dennoch Veranlassung, jener Bemerkung entgegen zu treten, und meint, »meine Arbeiten berührten den Gegenstand (nämlich die Gewebe-Athmung) kaum, konnten ihn auch nicht wohl in Erwägung ziehen«. Ich glaube aber nicht, dass irgend Jemand, der meine Abhandlung gelesen, diesen Ausspruch für zutreffend erklären wird, denn ich war in derselben zu der Theorie gelangt, dass 1) der in den Körper aufgenommene Sauerstoff zum grössten Theil durch die Anwendungen der Capillaren hierdurch in die Gewebe eintrete, dass 2) der wesentlichste Verbrauch des Sauerstoffs in den Muskeln stattfindet, dass 3) der Sauerstoff in den verschiedenen Organen, den Muskeln, Nerven, dem Rückenmark und Gehirn verschiedenartige Kräfte erzeugt, in den Drüsen die Sekrete herstellen hilft, endlich auch das Wachsthum und die Entwicklung der Zellen bedingt, dass 4) die contractile Substanz der Muskeln bei ihrer Thätigkeit durch den Sauerstoff nicht zerstört wird, sondern als Sauerstoffüberträger die Verbrennung der in der Muskelflüssigkeit gelösten stickstofffreien Körper bewirkt. Es ist wohl erlaubt, das als eine Theorie der Gewebe-Athmung zu bezeichnen.

Breslau, April 1883.