

399. E. Baumann: Zur Kenntniss des aktiven Sauerstoffs.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es existirt eine grosse Anzahl zum Theil längst bekannter Beobachtungen, dass Substanzen, welche für sich allein vom gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert werden, der Oxydation unterliegen, wenn andere Stoffe zugegen sind, welche sich direkt mit dem Sauerstoff der Luft verbinden. Hoppe-Seyler hat vor mehreren Jahren gezeigt, dass auch der Wasserstoff (*in statu nascendi*) im Stande ist, den Sauerstoff in der Weise zu erregen, dass er die kräftigsten Oxydationen ausführt. Hoppe-Seyler erklärte diesen Vorgang, im Einklange mit der über die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd herrschenden Ansicht, durch die Annahme, dass der Wasserstoff, indem er sich aus dem Molekül O_2 ein Atom O aneignet, das andere in Freiheit setzt, d. h. nascirenden Sauerstoff erzeugt, welcher jene kräftigen Oxydationen bewirkt. Sind keine oxydablen Substanzen vorhanden, beziehungsweise in innigster Berührung mit den freiwerdenden Sauerstoffatomen, so bildet der aktive Sauerstoff mit Wasser oder indifferentem Sauerstoff: Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon. Diese Annahme erklärt u. A. auch das gleichzeitige Auftreten von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure u. s. w. bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor an der Luft. Da Ozon und Wasserstoffsuperoxyd sehr kräftige Oxydationsmittel sind, so musste es von Interesse sein, Substanzen kennen zu lernen, welche von diesen Stoffen nicht, dagegen vom aktiven Sauerstoff oxydirt werden; denn mit Hilfe solcher Substanzen kann der aktive Sauerstoff gleichsam direkt nachgewiesen werden. Dahin zielende Versuche habe ich vor einiger Zeit beschrieben¹⁾ und dabei gezeigt, dass Kohlenoxyd mit feuchtem Phosphor und Luft in Berührung zu Kohlensäure oxydirt wird, während eine Oxydation des Kohlenoxyds nicht stattfindet, wenn man das Kohlenoxyd mit der über feuchten Phosphor geleiteten Luft in einem zweiten Gefässe, welches keinen Phosphor enthält, zusammentreten lässt; ein weiterer Versuch hatte ergeben, dass das Kohlenoxyd auch in Berührung mit Palladiumwasserstoff, gemäss den von Hoppe-Seyler beschriebenen Oxydationswirkungen des letzteren, zu Kohlensäure oxydirt wird.

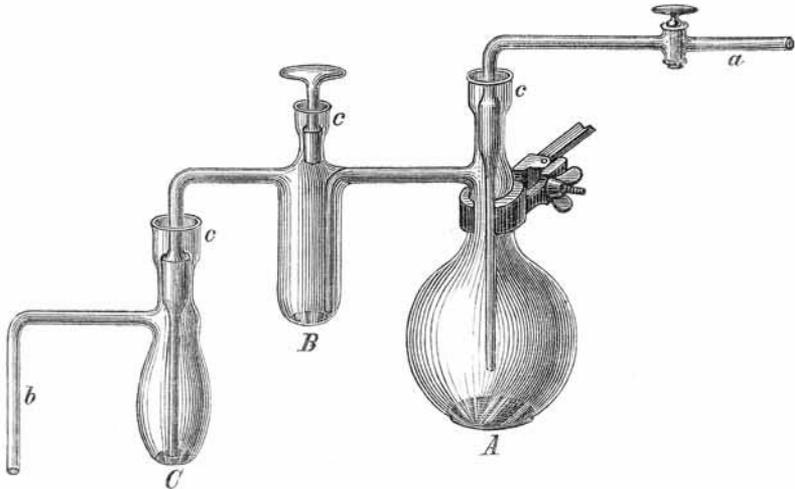
Aus einer Mittheilung von Remsen und Keiser²⁾ habe ich erst kürzlich ersehen, dass vor mir schon Leeds³⁾ die Beobachtung mitgetheilt hat, dass das Kohlenoxyd in Berührung mit feuchtem Phos-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 244 ff.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 1883, 454.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1, 232.

phor und Luft oxydirt wird. Remsen und Keiser kommen aber selbst bei der Wiederholung des Versuches zu dem ganz entgegengesetzten Resultate; sie konnten unter diesen Umständen keine Oxydation des Kohlenoxyds wahrnehmen. Die genannten Autoren beschreiben die Anordnung ihres Versuches eingehend, bei welchem die Berührung des Ozons mit Korken und Verbindungsschläuchen so gut wie ausgeschlossen war; sie halten es für möglich, dass das von mir erzielte Resultat vielleicht auf eine Einwirkung des Ozons auf Kork und Verbindungsschläuche entstanden sein könne, obschon ich durch Controlversuche mich vor Täuschungen zu bewahren gesucht hatte. Unter diesen Umständen erschien es mir geboten, den genannten Versuch zu wiederholen, und zwar unter Bedingungen, welche jeden Zweifel über eine anderweitige Abstammung der Kohlensäure von vornherein und in eviderter Weise ausschliessen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke eines von Hrn. C. Geissler hier nach meinen Angaben gefertigten Apparates, der nur aus Glas besteht und dessen einzelne Theile durch weiche Glasschliffe vollkommen dicht unter Ausschluss von Fett u. s. w. verbunden werden können. Die Zusammensetzung des Apparates ist aus der beifolgenden Abbildung ersichtlich.



Der Kolben *A* von ca. 1 L Inhalt dient zur Aufnahme des Phosphors in Stangen (ca. 20 g) der von Wasser halb bedeckt ist. Die Waschflasche *B*, welche etwa 10 ccm reines Wasser enthält, ist dazu bestimmt, den grössten Theil von mitgerissener Phosphorsäure und phosphoriger Säure u. s. w. zurückzuhalten, *C* dient zur Aufnahme des Barytwassers. Die gebogene Röhre *b* ist für gewöhnlich mit Wasser

abgesperrt und dient ausserdem zur Ueberleitung der Kohlensäure, welche aus einem in *C* entstandenen Niederschlage nach Zusatz von Salzsäure entbunden wird, in ein zweites Gefäss mit Barytwasser. Die Zuleitung der Gase erfolgt durch die Röhre *a*, nachdem dieselben zuvor eine Reihe von Waschflaschen, welche Kalilauge resp. Barytwasser enthalten, passirt haben. Ueber den Schliften, durch welche die einzelnen Gefässe verschlossen oder mit einander verbunden werden, befinden sich 2 cm hohe Tüllen, an welche bei den ersten Versuchen Quecksilber oder Wasser zur Sicherung eines hermetischen Verschlusses eingefüllt wurde; bei den späteren Versuchen unterblieb diese Vorsichtsmaassregel, nachdem sie sich als völlig überflüssig herausgestellt hatte. Die Versuche wurden nun in folgender Weise ausgeführt: Nachdem in den Kolben *A* Phosphor und Wasser und in *B* das Waschwasser eingefüllt ist, wird zunächst einige Stunden lang kohlenstofffreie Luft durch den Apparat hindurchgeleitet; alsdann wird in *C* klares Barytwasser gebracht und zur Controle das Durchleiten kohlenstofffreier Luft viele Stunden lang fortgesetzt. Hält man den Luftstrom so, dass durch *C* in der Secunde nicht mehr als zwei bis drei Blasen hindurchtreten, so entsteht in *C* auch nach mehreren Tagen nicht mehr als eine ganz leichte Trübung von phosphorsaurem resp. phosphorigsaurem Baryt. Die in *C* in das Barytwasser eintauchende Röhre, deren lichter Durchmesser 4 mm beträgt, ist nach dieser Zeit inwendig frei von jeder Abscheidung. Es wurden nun Quantitäten von je 100 ccm Kohlenoxyd nach je 2 Stunden durch eine Hempel'sche Burette der zugeleiteten Luft beigemischt, deren Geschwindigkeit stets gleich blieb. Nach den ersten zwei Stunden zeigte sich schon eine deutliche Trübung in *C*, die von da ab stetig zunahm; da der Niederschlag hauptsächlich im Innern der Zuleitungsröhre in *C* abgeschieden wurde, wurde letztere nach weiteren 10 Stunden verstopft, so dass der Versuch abgebrochen werden musste. Der Beweis, dass der Niederschlag wesentlich aus Baryumcarbonat bestand, wurde dadurch geführt, dass in *C* nach vorsichtigem Oeffnen des Verschlusses Salzsäure nachgegossen wurde, wobei der Niederschlag unter starker Gasentwicklung sich löste; das entwickelte Gas wurde durch *b* in ein Gefäss mit Barytwasser durch einen Luftstrom übergeführt und erzeugte dort einen ungefähr ebenso reichlichen Niederschlag von kohlenstoffsaurem Baryum, als zuvor in *C* sich abgeschieden hatte. Derselbe Versuch wurde des öfteren wiederholt und ergab stets ein gleiches Resultat; in zwei Fällen wurde auch die Menge der gebildeten Kohlensäure bestimmt. In einem Falle waren, nachdem 700 ccm Kohlenoxyd in starker Verdünnung mit Luft den Apparat innerhalb 15 Stunden passirt hatte, 36.6 mg Kohlensäure gebildet worden. Es waren somit 23.3 mg Kohlenoxyd oder 2.6 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds zur Oxydation gelangt. Bei einem zweiten Versuche

wurden innerhalb 12 Stunden 30 L Luft, welche 2.45 L Kohlenoxyd enthielten, durchgeleitet; dabei waren 64.6 mg Kohlensäure gebildet worden, was der Oxydation von 41 mg Kohlenoxyd oder 1.3 pCt. der Gesamtmenge des Kohlenoxyds entspricht. Die Temperatur schwankte bei allen mitgetheilten Versuchen zwischen 20 und 26°.

Es kann nach dem Mitgetheilten nicht mehr zweifelhaft sein, dass Kohlenoxyd bei Gegenwart von Luft und feuchtem Phosphor oxydirt wird, und es treten meine Beobachtungen mit den Versuchen von Remsen und Keiser in einen sehr scharfen Gegensatz. Die Ursache der negativen Resultate von Remsen und Keiser aufzufinden, habe ich mich bislang vergeblich bemüht, andererseits aber vermag ich nicht zu erkennen, dass in den von mir beschriebenen Versuchen irgend wo die Möglichkeit einer Täuschung vorläge.

Hoppe-Seyler hat, wie früher ausgeführt wurde, die Oxydationwirkungen des Palladiumwasserstoffs bei Luftzutritt durch die Bildung von aktivem Sauerstoff erklärt und mit denselben die analogen Oxydationserscheinungen in den Organismen verglichen.

Gegen diese Betrachtungsweise ist neuerdings in einer Anzahl von Abhandlungen Traube aufgetreten, welcher aus eigenen und einigen älteren Beobachtungen über das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds schliesst, dass der letztere nicht durch eine Oxydation des Wassers mit aktivem Sauerstoff, sondern durch eine Verbindung von nascirendem Wasserstoff mit dem gewöhnlichen Sauerstoff gebildet werde, und dass die von Hoppe-Seyler beobachteten Oxydationen lediglich als eine Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds resp. des Wasserstoffsuperoxyds und Palladiums zu betrachten seien. Traube fand, dass Palladium und Wasserstoffsuperoxyd allein im Stande sind, das Kohlenoxyd zu oxydiren. Da nun aus Palladiumwasserstoff beim Schütteln mit Luft und Wasser, wie Traube angiebt, »reichlich« Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so stehen der Erklärung der Oxydation des Kohlenoxyds, welche Traube giebt, principielle Bedenken nicht im Wege. Da indessen Traube aus seinen Beobachtungen weitgehende Schlüsse zieht, so schien es mir angezeigt, einige Experimente über die denselben zu Grunde gelegten Voraussetzungen anzustellen.

Auf die Möglichkeit der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Luft und Wasser hat meines Wissens Hoppe-Seyler¹⁾ zuerst hingewiesen. Ich habe es daher als keine neue Beobachtung betrachtet, als ich das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser fand, welches mit Palladiumwasserstoff an der Luft gestanden hatte²⁾. Fast gleichzeitig theilte Leeds³⁾ mit,

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 25.

2) Ebend. 5, 248.

3) Diese Berichte XIV, 976.

dass Wasserstoffsuperoxyd unter den genannten Umständen gebildet werde. Später fand Traube, dass beim Schütteln von Palladiumwasserstoff mit viel Luft und Wasser reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen.

Da bei der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure in dem von mir beschriebenen Versuche die Bedingungen wesentlich andere waren — es wurde nur feuchte Luft und Kohlenoxyd über trockenen Palladiumwasserstoff geleitet — so war es von Interesse zu prüfen, ob und in welchen Mengen Wasserstoffsuperoxyd unter diesen Umständen gebildet wird. Der Versuch lehrte indessen, dass nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hierbei nicht auftreten. Leitet man Stunden und Tage lang feuchte Luft über Palladiumwasserstoff und spült nach Beendigung des Ueberleitens das Palladiumblech sammt dem in der Röhre verdichteten Wassertropfen mit wenig Wasser in ein zweites Gefäss, so lässt sich in diesem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Auch vorgelegtes Wasser, welches die über Palladiumwasserstoff geleitete Luft passiren musste, enthielt keine nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Die Oxydation des Kohlenoxyds erfolgt also hier unter Umständen, wo das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrgenommen werden kann und die Erklärung beider Erscheinungen begegnet keinerlei Schwierigkeit, wenn man mit Hoppe-Seyler annimmt, dass der aktive Sauerstoff es ist, welcher sowohl die Oxydation des Wassers als auch die des Kohlenoxyds unter günstigen Umständen bewirkt. Ob man dabei das Wasserstoffsuperoxyd als oxydirtes Wasser oder als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs auffasst, scheint mir auf daselbe hinauszukommen.

Die von Traube angegebene Oxydation des Kohlenoxyds bei der Einwirkung von Palladium auf Wasserstoffsuperoxyd habe auch ich regelmässig beobachtet, wenn die Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd nicht allzu verdünnt angewendet wurden. Werden 100 ccm Wasser, welche 20 bis 30 mg Wasserstoffsuperoxyd enthalten, mit Palladiumblech und kohlenoxydhaltiger Luft in Berührung gebracht, so sind nach längerer Zeit Spuren einer Kohlensäurebildung wahrnehmbar. Bei noch stärkerer Verdünnung des Wasserstoffsuperoxyds wird die Oxydation des Kohlenoxyds nicht mehr deutlich, obwohl solche Lösungen noch immer weit mehr Wasserstoffsuperoxyd als das mit Palladiumwasserstoff geschüttelte Wasser enthalten, wie man sich durch eine vergleichende Reaktion überzeugen kann.

Während man somit durch die geschilderten Versuche noch zwischen der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds und des aktiven Sauerstoffs Unterschiede nachweisen kann, ist dies bei vielen anderen Reaktionen nicht mehr möglich, namentlich lässt sich das Auftreten des aktiven Sauerstoffs bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds

durch Palladium mit Hilfe einer Indigolösung nicht nachweisen, und zwar deshalb, weil aus sehr verdünnten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd durch Palladium, wie schon gezeigt wurde, aktiver Sauerstoff nicht entbunden wird; in concentrirteren Lösungen von Wasserstoffsperoxyd findet in kurzer Zeit eine Einwirkung in beiden Fällen statt, so dass ein bemerkbarer Unterschied auch hier nicht eintritt. Bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Palladium ist das Auftreten von Ozon bisher nicht beobachtet worden. Letzteres tritt aber auf, wenn Wasserstoffsperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird¹⁾, daneben so reichlich aktiver Sauerstoff, dass das Kohlenoxyd weit kräftiger oxydirt wird als bei allen früheren Versuchen. Die Oxydation des Kohlenoxyds wird hier nicht etwa durch das durch die Schwefelsäure zunächst concentrirte Wasserstoffsperoxyd bewirkt, sondern durch den entwickelten Sauerstoff denn die Oxydation des Kohlenoxyds ist nicht alsbald nach der Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd am ausgiebigsten, sondern erst dann, wenn nach dem Erkalten der Mischung eine langsame und allmähliche Entwicklung des Sauerstoffs eingetreten ist.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass gegen die Betrachtungsweise mancher Oxydationserscheinungen, welche Traube in mehreren seiner Abhandlungen verfochten hat, wesentliche Bedenken erhoben werden können. Ich beabsichtige nicht, in eine Discussion aller einzelnen von Traube angeführten Gründe und Beobachtungen einzutreten und zwar weil ich glaube, dass dieselbe zu keinem Ergebnisse führen kann. Denn alle Dinge lassen sich von zwei und meist noch von mehr Gesichtspunkten aus betrachten. Bis jetzt glaube ich an der Interpretation der Oxydationserscheinungen, welche nach Hoppe-Seyler, Leeds u. A. auf der Annahme des aktiven oder nascirenden Sauerstoffs beruht, aus mehreren Gründen festhalten zu müssen: 1) Weil sie die ungleich einfachere Vorstellung ist und 2) weil sie eine bei weitem grössere Zahl von Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurtheilen lässt als die Hypothese von Traube und 3) weil sie eine Reihe von Thatsachen sich unterordnet, welche nach der Hypothese Traube's bis jetzt nicht untergebracht werden können, wie die Entstehung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und aktivem Sauerstoff bei der langsamen Oxydation des feuchten Phosphors an der Luft.

Der von Traube²⁾ angeführte Versuch Remsen's, welcher beobachtete, dass bei der Zersetzung des Ozons in der Wärme kein

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 1860, 178.

²⁾ Diese Berichte XVI, 123.

aktiver Sauerstoff auftritt, spricht keineswegs gegen die Möglichkeit der Existenz vom aktiven Sauerstoff, wie Remsen glaubt; denn es sind ja andere Zersetzungen des Ozons schon bekannt, bei welchen gleichfalls nur inaktiver Sauerstoff gebildet wird, z. B. die Zersetzung des Ozons durch Wasserstoffsperoxyd, durch Barytwasser¹⁾, durch metallisches Eisen²⁾.

Berlin, August 1883.

400. Wilhelm Koenigs und Georg Koerner: Ueber Oxycinchoninsäure und Oxychinolinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Jahren erhielt der Eine von uns durch Schmelzen von Cinchoninsäure $C_9H_6N \cdot CO_2H$ mit Kali eine Oxycinchoninsäure³⁾ $C_9H_5(OH)N \cdot CO_2H$; dieselbe lieferte bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechende gechlorte Säure $C_9H_5ClN \cdot CO_2H$ und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor das amorphe Hydrochinolin $(C_9H_9N)_2$. Auf Grund der letzteren Beobachtung wurde die Vermuthung⁴⁾ geäußert, dass die Oxycinchoninsäure das Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern im Pyridinrest enthalte. Wir sind jetzt in der Lage die Richtigkeit dieser Ansicht bestätigen und dieselbe dahin präcisiren zu können, dass die erwähnte Oxysäure eine Carbonsäure des Carbostyrils ist.

Die Oxycinchoninsäure gewinnt man am Besten durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit fünf Theilen Kali und wenig Wasser; die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der angewandten Cinchoninsäure. Die Angabe Weidel's⁵⁾, dass der Schmelzpunkt dieser Oxysäure bei 279—280° liegt, fanden wir nicht bestätigt; die reine Säure schmilzt erst über 310°. Bei Oxydation mit Chamäleon-Lösung verbrennt die Oxycinchoninsäure zu Oxalsäure und Ammoniak unter denselben Bedingungen, unter welchen die Cinchoninsäure Pyridintricarbonsäure liefert.

Wir haben uns lange vergeblich bemüht, das unserer Säure zu Grunde liegende Oxychinolin zu erhalten. Beim Destilliren mit Basen (Kalk, Barythydrat u. s. w.) findet — wie schon früher mitgetheilt

¹⁾ Remsen und Southworth, *Ebend.* 8, 1415; Berthelot, *Ebend.* 10, 233.

²⁾ Baumann, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 5, 251.

³⁾ Diese Berichte XII, 97.

⁴⁾ *Ibidem* und Koenig's Studien über die Alkaloide S. 105.

⁵⁾ Weidel, *Wiener Monatshefte* 1880, S. 867 Anm.