

**295. Moritz Traube. Zur Lehre von der Autoxydation
(langsamen Verbrennung reducirender Körper).**

(Eingegangen am 29. Mai.)

Es sei mir gestattet, unter Hinzufügung ergänzender Experimente einen kurzen Rückblick über meine in zahlreichen Einzelmittheilungen enthaltenen, nunmehr zu einem gewissen Abschluss gebrachten Versuche über die Prozesse der Autoxydation (langsamen Verbrennung) reducirender Körper, wohin auch das bisher ziemlich chaotische Kapitel der sogenannten Ozonisirung oder Activirung des Sauerstoffs gehörte, zu geben ¹⁾.

In einer älteren Abhandlung ²⁾ hatte ich als wahrscheinlich hingestellt, dass die Verbrennung bradoxydabler ³⁾ Körper in den Organismen durch Fermente bewirkt werde, die, ähnlich wie die Metalle der Platingruppe, Sauerstoff auf daneben befindliche Körper zu übertragen im Stande sind. In einer späteren Mittheilung ⁴⁾ habe ich dann nachzuweisen gesucht, dass unter Anderem die contractile Substanz der Muskeln als ein solcher Sauerstoffüberträger anzusehen sei. Hoppe-Seyler ⁵⁾ dagegen nahm an, dass in den Organismen durch fermentative Prozesse Wasserstoff entwickelt und durch diesen die kräftigen Oxydationen bewirkt werden. Der Wasserstoff solle nämlich in statu nascendi innerhalb wie ausserhalb des Organismus die Eigenschaft besitzen, das Molekül des Sauerstoffes zu spalten,

¹⁾ Vor mehreren Jahren hat Hoppe-Seyler eine Darstellung der Resultate seiner und meiner Arbeiten über langsame Verbrennung gegeben (Zeitschr. für physiol. Chemie X, 36. 1885/86), die ich, da ihre Unrichtigkeit auf der Hand lag, mit Stillschweigen übergehen zu dürfen glaubte. Da indessen neuerdings Hr. Richarz die Darstellung des Hrn. Hoppe-Seyler ohne eigene Versuche als selbstverständlich richtig hingestellt (diese Berichte XXI, 1681 und 1682) und zum Ausgangspunkt heftiger Angriffe gegen mich gemacht hat, so darf ich wohl die Feststellung des wirklichen Sachverhalts nicht länger hinanschieben.

²⁾ M. Traube. Theorie der Fermentwirkungen. Berlin, Dümmler, 1858. Pag. 35 — 46 u. a. O.

³⁾ Bradoxydabel nenne ich (diese Berichte XVI, 463) diejenigen an sich verbrennlichen Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoffgas selbst bei Gegenwart von Wasser indifferent sind, z. B. Ammoniak, Indigosulfosäure, Kohlenoxyd, Alkohol, im Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Luft und Wasser eine Oxydation erleiden, wie z. B. Zink, Blei, Pryogallussäure, Indigoweiss. Die letzteren besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein kräftiges Reductionsvermögen.

⁴⁾ Traube, Archiv für pathol. Anatomie XXI, 399. (1861.)

⁵⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chemie II, 22. (1878.)

sich mit einem Atom desselben zu verbinden, das andere Sauerstoffatom aber in Freiheit zu setzen, das dann seinerseits mit grösster Energie anwesende bradoxydable Körper oxydire. Wie der nascirende Wasserstoff sollen auch andere reducirende Körper, z. B. Zink und Eisen, aus den Sauerstoffmolekülen in derselben Weise Atome abspalten und die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei der langsamen Verbrennung dieser Metalle solle auf der Oxydation von Wasser durch die abgespaltenen Sauerstoffatome beruhen.

Dieser letztere Theil der Hoppe-Seyler'schen Theorie¹⁾ fällt im Wesentlichen mit der von Schönbein aufgestellten Erklärung des Vorganges zusammen. Schönbein²⁾ hatte angenommen, dass der indifferente Sauerstoff aus zwei Modificationen, dem $-O$ (Ozon) und $+O$ (Antozon), zusammengesetzt sei und durch reducirende Körper, z. B. Zink, in der Weise zerlegt werde, dass der $-O$ sich mit dem Zink, der $+O$ mit dem Wasser zu Wasserstoffsperoxyd verbinde. Auch in der Hoppe-Seyler'schen Theorie wird stillschweigend angenommen, dass die beiden Sauerstoffatome verschiedenen Charakter haben, insofern nämlich der Process in der Weise gedacht ist, dass nur das eine Atom Sauerstoff sich mit dem Zink, das andere aber trotz Anwesenheit von Zink sich nicht mit diesem, sondern dem schwer oxydirbaren Wasser verbindet. Hielte Hoppe-Seyler die beiden Atome des Sauerstoffmoleküles für chemisch gleich beschaffen, so hätte er zu der Folgerung gelangen müssen, dass beide sich mit dem Zink verbinden ($2Zn + O_2 = 2ZnO$).

Meine zur Prüfung der Theorie Hoppe-Seyler's angestellten Versuche ergaben zunächst, dass nascirender Wasserstoff, wie überhaupt reducirende Körper, als solche bei Gegenwart von Sauerstoffgas die Oxydation anwesender bradoxydabler Körper nicht bewirken. Zink mit Wasser und Sauerstoff (Luft) geschüttelt oxydirt sich sehr rasch unter Bildung von Zinkhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd. Würden hierbei aktive Sauerstoffatome abgespalten, so müsste anwesende Indigosulfosäure, Ammoniak oder Kohlenoxyd oxydirt werden. Es ist dies jedoch, wie ich nachgewiesen habe³⁾, nicht der Fall.

Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure und Luft geschüttelt oxydirt sich rasch ebenfalls unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd, aber anwesendes Kohlenoxyd bleibt unverändert⁴⁾.

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chemie II, 25.

²⁾ Schönbein, Journ. für prakt. Chemie 75, 97.

Baseler naturforschende Gesellschaft n. d. Theil II, 113.

³⁾ Diese Berichte XV, 664; XVI, 128.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1889.

Eine Mischung von Ferrosulfat und überschüssigem Ammoniak nimmt mit Luft geschüttelt rasch Sauerstoff auf, indem das gefällte Ferrohydrat sich in Ferrihydrat verwandelt. Das Ammoniak wird dabei aber nicht in Nitrit verwandelt¹⁾. Auch der durch Zinkamalgam aus verdünnter Schwefelsäure frei gemachte Wasserstoff oxydirt bei Gegenwart von Sauerstoff keine Spur von Oxalsäure und Kohlenoxyd. (S. experim. Anhang I.)

Endlich oxydiren sich die von Wurster²⁾ als Reagentien auf activen Sauerstoff empfohlenen Chromogene, das Di- und Tetramethylparaphenylendiamin, in wässriger Lösung mit Zink und Luft geschüttelt, nach meinen Beobachtungen nicht und bleiben farblos.

Aus allen diesen Versuchen, die, so weit sie bis jetzt veröffentlicht waren, auch von Hoppe-Seiler nicht bestritten wurden, ergibt sich unzweifelhaft, dass dessen Hypothese von der Activirung des Sauerstoffs durch reducirende Substanzen einfach falsch ist. Und es ist unverständlich, wie überhaupt Jemand, ohne diese Versuche zu widerlegen, die Richtigkeit jener Hypothese auch ferner noch behaupten konnte.

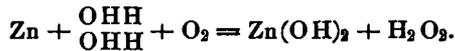
Hiermit fällt selbstverständlich auch die Hypothese Hoppe-Seiler's über die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes in den Processen der langsamen Verbrennung. Denn da hier active Sauerstoffatome nicht auftreten, so kann auch die Bildung von H_2O_2 nicht von einer Oxydation des Wassers hergeleitet werden. Wie aber kann es dann geschehen, dass ein anscheinend hoch oxydirt Körper sich da bildet, wo bradoxydable Substanzen keine Oxydation erleiden? Ich suchte lange vergeblich nach der Lösung dieses Räthsel, denn ich stand unter dem Banne der Ansicht, von der auch jetzt noch viele Chemiker sich nicht losreißen können, dass H_2O_2 eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei und fand die Lösung erst durch die Erkenntniss, dass H_2O_2 nicht ein höheres Oxyd, sondern ein Reductionsproduct und zwar die Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff ist³⁾, die denselben chemischen Charakter besitzt,

¹⁾ Traube, diese Berichte XVIII, 1886.

²⁾ Wurster, diese Berichte XIV, 3195.

³⁾ Das Problem der langsamen Verbrennung ist, wie man sieht, eng verknüpft mit dem alten Problem der Structur des Wassersuperoxydes. Meine Annahme, dass H_2O_2 eine Sauerstoffmolekülverbindung ist, dass es überhaupt zahlreiche Sauerstoffmolekülverbindungen giebt, die im Wesentlichen mit den sogenannten »Antozoniden« Schönbein's zusammenfallen, ist, als der Valenztheorie angeblich widersprechend, auf mehrfachen Widerspruch gestossen. Ich werde auf diese Einwürfe an anderer Stelle ausführlicher zurückkommen und möchte einstweilen nur bemerken, dass, wie ich sehe, schon früher aus

wie der ebenfalls durch sein Reductionsvermögen ausgezeichnete Palladiumwasserstoff. Nicht die Sauerstoffmoleküle werden in den Processen der langsamen Verbrennung gespalten, sondern die Moleküle des zum Zustandekommen dieser Prozesse durchaus erforderlichen Wassers. Die Hydroxylgruppen desselben treten an den autoxydablen Körper, der restirende Wasserstoff an das O-Molekül¹⁾.



Das Wasserstoffhyperoxyd ist hier kein Nebenproduct, sondern sämtlicher in Action tretender Sauerstoff geht in H_2O_2 über, und wenn trotzdem mitunter nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd auftreten, so liegt dies daran, dass es in einem zweiten Process durch den Autoxydator selbst fast gänzlich wieder zerstört wird. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2$. Je rascher in dieser Weise die Zerstörung erfolgt, um so geringer sind die bei der langsamen Verbrennung zum Vorschein kommenden Mengen des Wasserstoffsperoxydes. Während in dem ersten Process die Vereinigung des O-Moleküls mit Wasserstoff erfolgt, tritt erst in dem zweiten Process die Spaltung des Sauerstoffmoleküls ein, indem sich aus H_2O_2 2 Hydroxyle bilden.

Bezüglich des zweiten Processes ist noch zu bemerken, dass Wasserstoffhyperoxyd bei seinem nur geringen Oxydationsvermögen hauptsächlich nur solche Körper oxydirt, die, wie eben die Autoxydatoren, vermöge ihres kräftigen Reductionsvermögens sein Molekül in Hydroxyle zu spalten im Stande sind. Die bradoxydablen Körper, denen diese Fähigkeit abgeht, werden durch H_2O_2 wenig oder gar nicht verändert, namentlich dann nicht, wenn der Autoxydator²⁾

sehr triftigen Gründen ein Körper als Sauerstoffmolekülverbindung angesprochen wurde, ohne dass man meines Wissens ein Bedenken dagegen erhob. Hoppe-Seyler (Zeitschr. für physiolog. Chemie II, 28. 1878) sagte: »Das Oxyhämoglobin ist eine Molekularverbindung des Hämoglobins mit einem Molekül Sauerstoff, das ohne Oxydation aufgenommen werden kann, unähnlich dem Stickoxyd und der salpetrigen Säuren, deren Veränderungen zu einander nur als Oxydation und Reduction aufgefasst werden können.« Niemand wird nach meinen Versuchen ferner noch behaupten können, dass im H_2O_2 der Wasserstoff bereits oxydirt ist. Es giebt, wie ich wiederholt auseinandergesetzt habe (diese Berichte XVIII, 1885 und XIX, 1112), nur ein Oxyd des Wasserstoffs — das Wasser. Wasser kann durch kein Reagens höher oxydirt werden, während H_2O_2 im Gegentheil unverbrannten Wasserstoff enthält, der durch die activen O-Atome aller kräftigen Oxydationsmittel (unter Freiwerden des angelagerten O-Moleküls) selbst erst zu Wasser oxydirt wird. $\text{H}_2(\text{O}_2) + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

¹⁾ Traube, diese Berichte XV, 667.

²⁾ Ist bei der langsamen Verbrennung des Zinks Indigosulfosäure zugegen, so wird dieselbe bei sehr langer Dauer des Versuches in minimaler

selbst zugegen ist, der fast die gesammte Menge des H_2O_2 schon bei dessen Entstehung vorweg zur eignen Oxydation in Beschlag nimmt.

Die Autoxydatoren, weit entfernt, kräftige Oxydationen zu veranlassen, wirken bei unbehindertem Zutritt von Sauerstoff ebenso reducirend, wie in einer Atmosphäre von Stickstoff. Kaliumnitratlösung wird durch Zink auch in Gegenwart von Sauerstoff energisch desoxydirt und der Sauerstoff selbst dabei ebenfalls reducirt, so dass sich neben Nitrit auch Wasserstoffhyperoxyd bildet¹⁾ — eine Thatsache, die sich schwerlich mit der früher angenommenen Structur des letzteren Körpers vereinigen lässt.

Weitere Versuche haben die oben gegebene Erklärung des Autoxydationsprocesses in allen Theilen bestätigt. Während in den Theorien von Schönbein und Hoppe-Seyler die wesentliche Rolle, die das Wasser in den Autoxydationsprocessen spielt, gänzlich ausser Acht gelassen ist, durch ihre Theorien überhaupt keine Erklärung finden kann, habe ich festgestellt, dass Zink, Blei, Eisen bei Abwesenheit von Wasser auf Sauerstoff nicht einwirken, auch dann nicht, wenn Flüssigkeiten zugegen sind, die Sauerstoff noch leichter absorbiren, als Wasser, z. B. Alkohol²⁾, woraus unmittelbar hervorgeht, dass das Sauerstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur direct nicht spaltbar ist.³⁾

Dagegen besitzt das Sauerstoffmolekül vermöge des festen Zusammenhanges seiner beiden Atome die Fähigkeit,

Menge zerstört und zwar durch langsame Action des sich stets neu bildenden Wasserstoffhyperoxyds (diese Berichte XV, 664).

¹⁾ Traube, diese Berichte XV, 665.

²⁾ Traube, diese Berichte XVIII, 1877.

³⁾ Man könnte allerdings noch einwenden, dass die unedlen Metalle, Zink oder Blei sich in sauerstoffhaltigem Alkohol vielleicht mit einer äusserst dünnen Oxydschicht überziehen, die die weitere Einwirkung des O_2 verhindert; aber nach neueren von mir angestellten Versuchen ist selbst flüssiges Blei- oder Zinkamalgam gegen absoluten Alkohol und O_2 indifferent. Ueberdies ist die Unspaltbarkeit des O-Moleküls selbst für hohe Temperatur nachgewiesen.

Dixon (Chem. News, Bd. 46, 152; Chem. Centralblatt 1882, 748) fand, dass ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht zur Explosion gebracht werden kann.

Baker (Chem. Centralblatt 1885, 521) zeigte die Unverbrennlichkeit von Kohle und Phosphor in völlig trockenem Sauerstoff. Die Verbrennung von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Wasser geht, wie ich gefunden habe, unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich (diese Berichte XVIII, 1892).

sich unzerlegt mit nascirendem Wasserstoff zu Wasserstoffhyperoxyd zu verbinden. Führt man z. B. sogenannten indifferenten Sauerstoff dem an der Kathode des galvanischen Stromes auftretenden Wasserstoff zu, so entsteht H_2O_2 ¹⁾ und zwar die quantitative Menge (auf 2 Gewichtstheile Wasserstoff 34 Gewichtstheile H_2O_2)²⁾.

Ueberhaupt kann H_2O_2 , wie des Weiteren nachgewiesen wurde, synthetisch nur durch Einwirkung von molecularem Sauerstoff auf Wasserstoff, niemals durch Oxydation von Wasser entstehen³⁾.

Während nun Zink das Sauerstoffmolekül nicht zu zerlegen, andererseits aber auch Wasser nicht direct zu zersetzen vermag⁴⁾, tritt sofort Reaction ein, wenn alle drei Körper: Zink, Sauerstoff und Wasser zusammentreffen, welches letztere alsdann durch den gemeinschaftlichen Begriff der beiden Ersteren gemäss der bereits oben mitgetheilten Gleichung zerlegt wird.

In der That wurde festgestellt, dass die unedlen Metalle bei ihrer Autoxydation in Hydroxyde⁵⁾ übergehen, nicht, wie Schönbein und Hoppe—Seyler annahmen, in Oxyde.

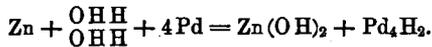
Dass endlich die langsame Verbrennung in zwei aufeinander folgenden Phasen verläuft, geht aus der langsamen Verbrennung des

1) Diese Berichte XV, 2434. Ferner Sitzber. der Berl. Akad. 1887, 1041.

2) Der moleculare Sauerstoff verbindet sich also an der Kathode in derselben Weise mit Wasserstoff, wie das Palladium.

Auch in anderen Fällen spielt das Palladium dieselbe Rolle, wie das Sauerstoffmolekül.

Bringt man bei Ausschluss der Luft Zink, Palladium und Wasser zusammen, so wird das letztere nach meinen Beobachtungen ebenfalls in Hydroxyl und Wasserstoff zerlegt.



Das Zink erleidet sonach bei Gegenwart von Palladium dieselbe langsame Verbrennung, wie bei Gegenwart des molecularen Sauerstoffs. (Auch mit Platin entwickelt Zink bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff, der sich aber hier frei entwickelt.) Das Sauerstoffmolekül wirkt ferner, allerdings erst in Glühhitze, ebenso direct auf Wasserstoffgas ein, wie Palladium bei schwach erhöhter Temperatur. Im ersteren Falle entsteht $(O_2)H_2$, im letzteren Falle Pd_2H (oder Pd_4H_2). — Endlich treibt der moleculare Sauerstoff das Pd aus seiner Verbindung mit Wasserstoff aus, indem er sich dem Metall substituirt. $Pd_4H_2 + O_2 = Pd_4 + (O_2)H_2$. (Bei diesem letzteren Process ist allerdings die Anwesenheit von Wasser nöthig, aber das Endresultat ist das nämliche. Diese Berichte XVIII, 1883.)

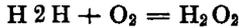
3) M. Traube, diese Berichte XIX, 1111 und XVIII, 1885.

4) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1881.

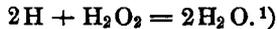
5) M. Traube, diese Berichte XVIII, 1878.

an der Kathode des galvanischen Stroms sich entwickelnden Wasserstoffs hervor. Hier gelang es, die beiden Prozesse vollständig von einander zu trennen.

Führt man demselben unter geeigneten Versuchsbedingungen molekularen Sauerstoff zu, so geht er zunächst seiner gesammten Menge nach in Wasserstoffsuperoxyd über



und erst im weiteren Verlaufe tritt, durch Reduction des Wasserstoffhyperoxyds, die Bildung von Wasser ein



Das Wasserstoffhyperoxyd tritt hier ausserdem in so beträchtlichen Mengen auf, dass dessen Natur als nothwendiges Zwischenproduct in den Processen der langsamen Verbrennung auch dadurch schon erwiesen ist. Der Gehalt der Flüssigkeit an H_2O_2 steigt auf 2610 mg in 1 Liter²⁾.

Diese Erklärungsweise der langsamen Verbrennung steht auch in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Thermochemie. Hiernach können nur solche Metalle das Wasser zersetzen, deren Hydroxyde eine erheblich grössere Bildungswärme besitzen, wie das Wasser (dessen Bildungswärme 68.4 Cal. beträgt), wie z. B. Kalium, Calcium, Magnesium u. s. w. Eisen, Blei und andere Metalle dagegen, deren Hydroxyde nur eine nahezu gleiche oder geringere Bildungswärme (nämlich 68.3 resp. 50 Cal.) besitzen, sind auf Wasser ohne Einwirkung³⁾. Tritt jedoch Sauerstoff hinzu, so kann die Zerlegung des Wassers nach der oben citirten Gleichung erfolgen, $Pb + 2H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2$, da dann zu der Bildungswärme des Hydroxydes noch diejenige des Wasserstoffhyperoxydes aus Wasserstoff und indifferentem Sauerstoff hinzukommt, welche beide zusammengenommen zweifellos grösser sind, als die Bildungswärme des Wassers⁴⁾.

¹⁾ M. Traube, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1043.

²⁾ Schönbein erhielt bei Schütteln von Zinkamalgam mit 1procentiger Schwefelsäure und Luft eine Lösung, die $\frac{1}{6000} H_2O_2$, d. h. 170 mg im Liter enthielt. Das war das Maximum, das Schönbein in seinen Versuchen über langsame Verbrennung erzielen konnte. (Verh. d. naturf. Ges. Basel. N. F. II. 449.)

³⁾ Horstmann, Theor. Chem. 1885. 579. Eine Ausnahme macht Zink, dessen Verbrennungswärme zu Hydroxyd 82.7 Cal. beträgt und nach meinen Beobachtungen Wasser bei Ausschluss der Luft nicht zerlegt.

⁴⁾ Das Kupfer, das bei seiner Verbrennung (zu Oxydul) nur 41 Cal. entwickelt, vermag auch bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff das Wasser nicht mehr zu zersetzen.

Während Hoppe-Seyler¹⁾ auf Grund seiner Theorie zu der Folgerung gelangt, dass die Anwesenheit oxydabler Körper die Bildung von H_2O_2 in den Processen der langsamen Verbrennung hindern müsse, ist dies, in Uebereinstimmung mit meiner Erklärungsweise, nicht der Fall. Schon früher hatte ich gefunden, dass auch in Anwesenheit von Ammoniak oder Indigosulfosäure die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der langsamen Verbrennung des Zinks stattfindet²⁾. Auch wird diese Bildung, wie aus neuerdings angestellten Versuchen hervorgeht (s. experim. Anhang I) durch Kohlenoxyd oder Oxalsäure nicht verhindert. Es kann sogar, nach einer Beobachtung meines früheren Assistenten, des Hrn. Dr. Lustig³⁾, durch die Anwesenheit eines bradoxydablen Körpers die Menge des auftretenden Wasserstoffhyperoxydes beträchtlich gesteigert werden:

Während beim Schütteln von flüssigem Zinkamalgam mit verdünnter Schwefelsäure und Luft der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd nur die Höhe von ca. 170 mg im Liter erreicht, steigt er bei Anwesenheit von viel Alkohol auf mehr als 3000 mg im Liter⁴⁾! Der Alkohol bleibt dabei unverändert und wirkt passiv nur insofern, als das in ihm gelöste Wasserstoffhyperoxyd nur sehr langsam von Zinkamalgam zerstört wird⁵⁾.

Eine scheinbare Ausnahme unter den autoxydablen Körpern bildet der Palladiumwasserstoff, welcher in der That, wie Hoppe-

¹⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. II, 24 sagt: Auch das (durch nascirenden Wasserstoff frei gemachte) Sauerstoffatom wird, wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfindet, entweder Wasserstoffhyperoxyd oder O_3 mit Wasser oder indifferenten Sauerstoff bilden«. In dieser Bemerkung liegt schon an sich ein Widerspruch, denn da »sich ein oxydabler Körper in den Processen der langsamen Verbrennung in allen Fällen vorfindet«, nämlich der Autoxydator selbst, müsste in allen Fällen die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ausbleiben.

²⁾ M. Traube, diese Berichte XV, 664.

³⁾ V. Lustig, D. R.-P. 40690, 1. October 1886.

⁴⁾ Also noch höher als an der Kathode des galvanischen Stroms. Die sehr beachtenswerthe Beobachtung des Hrn. Dr. Lustig, die meine Erklärung der langsamen Verbrennung in ausgezeichneter Weise bestätigt, steht nicht ausser Zusammenhang mit meinen Arbeiten. Sie war von Herrn Dr. Lustig in meinem Laboratorium selbstständig gemacht worden, nachdem meine quantitativen Versuche über elektrolytische Entstehung des Wasserstoffhyperoxyd unter seiner Assistenz bereits beendet waren.

⁵⁾ Beiläufig bemerkt, ist die bisherige Annahme, dass Wasserstoffhyperoxyd eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei, auch mit der That- sache seiner Bildung bei Anwesenheit grosser Mengen bradoxydabler Stoffe kaum vereinbar.

Seyler und später Baumann gefunden haben, kräftige Oxydationen anwesender bradoxydabler Körper, wie Jodkaliumlösung, Indigosulfosäure, Kohlenoxyd, bewirkt. Diese Oxydationen rühren jedoch nicht, wie Hoppe-Seyler annimmt, von, aus dem anwesenden indifferenten Sauerstoff abgespaltenen Atomen her, sondern: der an Palladium schwach gebundene, der langsamen Verbrennung fähige Wasserstoff bildet zunächst, wie andere Autoxydatoren, bei Zutritt von Sauerstoff sofort Wasserstoffsperoxyd ¹⁾, welches dann durch die Mitwirkung des Palladiums die Fähigkeit erlangt, jene kräftigen Oxydationen auszuführen.

Es ist mir in der That gelungen, diese beiden auf einander folgenden Prozesse vollständig von einander zu trennen.

Schüttelt man Palladiumwasserstoff mit Sauerstoff und Jodkaliumstärkelösung, so wird diese zunächst nicht oxydirt, während sich sofort Wasserstoffsperoxyd bildet ²⁾. Entfernt man jetzt das mit Wasserstoff beladene Palladium und ersetzt es durch ausgeglühtes (wasserstofffreies), so tritt allmählich Bläuung ein, indem durch das Edelmetall Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf das Jodkalium übertragen wird ³⁾.

In derselben Weise verhält sich Indigosulfosäure. Auch hier bildet sich beim Schütteln mit Palladiumwasserstoff und Sauerstoff, ehe noch der Farbstoff eine Veränderung erlitten hat, in wenigen Minuten Wasserstoffhyperoxyd, welches dann später unter der katalytischen Mitwirkung des Palladiums den Farbstoff allmählich zerstört ⁴⁾. (S. experim. Anhang III.)

¹⁾ M. Traube, diese Berichte XV, 2429.

²⁾ Dieser Versuch beweist auch unmittelbar, dass hier keine Abspaltung von Sauerstoffatomen statt hat. Denn solche aktiven Atome würden die Bläuung der Stärkelösung sofort bewirken müssen, während sie thatsächlich erst dann erfolgt, wenn sich bereits Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat. An der Anode des galvanischen Stroms bläuen die daselbst auftretenden Sauerstoffatome Jodzinkstärke augenblicklich.

³⁾ Man kann die Anwesenheit des Wasserstoffhyperoxyd sehr leicht nach der bekannten Schönbein'schen Reaction durch Zusatz von Eisenvitriol erkennen, welcher rasche Bläuung des in der Flüssigkeit bereits vorhandenen Jodkaliumkleisters hervorruft.

⁴⁾ In meinen früheren Versuchen (XV, 2432) konnte infolge jetzt erst ermittelter Ursachen die Mitwirkung des Palladiums bei der Oxydation der Indigosulfosäure nicht sicher constatirt worden und wurde dem Wasserstoffhyperoxyd allein zugeschrieben. Es hat sich jedoch bei neuerdings wiederholten Versuchen herausgestellt, dass Wasserstoffhyperoxyd allerdings schon an sich den Farbstoff zu oxydiren vermag, aber in unverhältnismässig längerer Zeit, als bei Mitwirkung von Palladium. (S. experim. Anhang III.)

Auch die von Baumann ¹⁾ beobachtete Oxydation des Kohlenoxyds geht in der nämlichen Weise vor sich. Es entsteht Wasserstoffhyperoxyd, das, an sich gegen Kohlenoxyd gänzlich indifferent ²⁾, dasselbe sehr energisch bei Anwesenheit von Palladium ³⁾ oxydirt.

Welche wesentliche Rolle das Palladium bei diesem Vorgange spielt, geht auch aus der Thatsache hervor, dass es selbst dann, wenn es keinen Wasserstoff enthält, schon an sich bei Gegenwart von Sauerstoff die Oxydation des Kohlenoxyds durch Sauerstoffübertragung bewirkt ⁴⁾.

Andererseits ist, wie bereits erwiesen, die langsame Verbrennung rein reducirender Körper, z. B. des Zinks, die ebenfalls von Wasserstoffhyperoxydbildung begleitet ist, selbst bei mehrtägiger Einwirkung nicht im Stande, die Verbrennung des Kohlenoxyds zu bewirken ⁵⁾. Die oxydirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs kann demnach nicht von dessen Wasserstoffgehalt allein herrühren, und so ist denn die Mitwirkung des Palladiummetalls bei der Oxydation des Kohlenoxyds nach jeder Richtung ausser Zweifel gestellt ⁶⁾.

Auch habe ich inzwischen noch folgende Versuche gemacht, die wegen raschen, mit Farbenwechsel verknüpften Verlaufs zur Demonstration besonders geeignet erscheinen. Schüttelt man Palladiumwasserstoff (ca. 1 g) bei Gegenwart von Luft mit 36 ccm einer wässrigen Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin, die mit Schwefelsäure sehr schwach sauer gemacht ist ⁷⁾, so wird die Lösung durch Oxydation allmählich tief violett. Schüttelt man aber nur 5 Minuten lang, so ist die Lösung noch farblos, obgleich sich bereits

¹⁾ Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 244 (1881).

²⁾ Remsem, Chem. Centralblatt (1882), 609.

³⁾ M. Traube, diese Berichte XVI, 127.

⁴⁾ M. Traube, diese Berichte XVI, 129.

⁵⁾ M. Traube, diese Berichte XVI, 128.

⁶⁾ Baumann (diese Berichte XVI, 2150) und Remsen und Keiser (Amer. Chem. Journ. 4, 454. Chem. Centralblatt 1883, 465) haben die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Palladium bestätigt. Gleichwohl stellt Hoppe-Seyler, ohne experimentelle Nachprüfung eine solche Wirkung des Palladiums in Abrede (Zeitschr. für physiol. Chem. 10, 34) und behauptet nach wie vor, dass die Beobachtungen über Palladiumwasserstoff völlig beweisend sind für seine Theorie der Activirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

⁷⁾ Eine solche schwach saure Lösung des Tetraderivats hält sich viele Tage unverändert, während eine rein wässrige Lösung sich ziemlich rasch an der Luft färbt.

Wasserstoffhyperoxyd gebildet hat¹⁾, und entfernt man zu diesem Zeitpunkt das Wasserstoffpalladium, so bleibt die wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit auch dann noch farblos. In dem Moment jedoch, wo man ausgeglühtes Palladium oder Platin zusetzt, tritt intensive Färbung ein, indem der Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf das Tetraderivat übertragen wird²⁾.

Es ist oben erwähnt, dass das Tetramethylderivat beim Schütteln mit Zink, Wasser und Luft sich nicht oxydirt. Dies geschieht jedoch sofort, wenn ausgeglühtes Palladium zugefügt wird. Palladium mit Zink verhält sich demnach gegen den Tetrakörper, wie Palladiumwasserstoff.

Hervorzuheben ist noch, dass Palladium (oder Platin) nicht nur Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd, sondern auch den indifferenten Sauerstoff der Luft, auf Di- und Tetramethylparaphenylendiamin zu übertragen fähig ist — ein Verhalten, das sich zur Demonstration dieser merkwürdigen Eigenschaft der Platinmetalle sehr eignet.

Wo überhaupt die langsame Verbrennung reducirender Körper von kräftigen Oxydationen anwesender bradoxydabler Körper begleitet ist, wird man immer annehmen müssen, dass diese Wirkung, wie bei dem Palladiumwasserstoff, nicht von dem Autoxydationsprocess selbst herrührt. So z. B. oxydirt sich Kupfer beim Schütteln mit Ammoniak und Luft rasch zu Hydroxyd, das in Ammoniak gelöst bleibt. Gleichzeitig entstehen auch höchst beträchtliche Mengen von Nitrit. Diese Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit wird jedoch hier nicht durch die Autoxydation des Kupfers bewirkt, sondern durch das entstandene Kupferoxyd, welches sich, wie Schönbein³⁾ gefunden

1) Während die gewöhnlichen Oxydationsmittel die schwach schwefelsaure Lösung des Wuster'schen Di- und Tetraderivats sofort intensiv färben, geschieht dies durch Wasserstoffhyperoxyd erst nach sehr geraumer Zeit. Die Färbung wird jedoch, wie ich gefunden habe, auch durch Wasserstoffhyperoxyd sofort bewirkt, wenn man noch etwas Ferrosulfat zusetzt. Dieses Verhalten kann ich als sehr empfindliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd empfehlen.

2) Dass bei dem Schütteln mit Palladiumwasserstoff und O_2 das Tetraderivat nicht sofort gebläut wird, sondern sich vorher Wasserstoffhyperoxyd bildet, ist an sich schon ein Beweis dafür, dass abgespaltene Sauerstoffatome bei diesem Process nicht auftreten, da, wie bereits bemerkt, alle Oxydationsmittel, die aktive Sauerstoffatome enthalten, das Tetraderivat augenblicklich zu Farbstoff oxydiren.

3) Schönbein, Verh. d. Bas. naturf. Ges. Basel. N. F. III, 195.

hat, durch die Fähigkeit, Ammoniak bei Gegenwart von Luft in Nitrit überzuführen, auszeichnet. In Ammoniak gelöstes Kupferhydroxyd ist, wie Loew ¹⁾ festgestellt hat, ein energischer Sauerstoffüberträger.

Reducirende Körper, als solche, bewirken sonach Oxydationen nicht, und wo man solche beobachtet zu haben glaubte, sind sie nachweislich oder wahrscheinlich von Sauerstoffüberträgern verursacht, die, wie das Palladium, nicht nur den freien, sondern auch, und zwar noch viel energischer, den disponiblen Sauerstoff des H_2O_2 auf brad-oxydable Körper zu übertragen vermögen ²⁾.

Es scheint überhaupt, dass brad-oxydable Körper durch indifferenten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur dann oxydirt werden können, wenn Sauerstoffüberträger zugegen sind. Ein anderer Weg, solche Oxydationen zu bewirken, ist, bis jetzt wenigstens, nicht mit Sicherheit bekannt.

Entgegenstehende Annahmen haben sich als irrthümlich erwiesen.

In welcher Weise die Uebertragung des Luftsauerstoffs auf brad-oxydable Körper vor sich geht, habe ich durch Versuche zu ermitteln gesucht, über die ich später zu berichten beabsichtige.

Experimenteller Anhang.

I. Quantitative Versuche über das Verhalten des aus verdünnter Schwefelsäure durch Zinkamalgam nascirenden Wasserstoffs gegen Oxalsäure und Kohlenoxyd.

Bekanntlich bilden sich beim Schütteln von Zink mit Luft und Wasser oder verdünnter Schwefelsäure minimale Mengen Wasserstoffhyperoxyd. Die Mengen sind jedoch, wie Schönbein fand, grösser, wenn das Zink als Amalgam angewandt wird. Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, ob sich bei Anwendung von Zinkamalgam Wasserstoffhyperoxyd auch dann bildet, wenn brad-oxydable Körper zugegen sind und ob diese letzteren hierbei oxydirt werden, wie es nach der Theorie von Hoppe-Seyler der Fall sein müsste. Schüttelte man 25.992 g 1 procentiges flüssiges Zinkamalgam mit 5 cem

¹⁾ Loew, Chem. Centrabl. 1879, 18 und Journ. für prakt. Chem. 18, 298, (1878).

²⁾ Palladium bewirkt, wie bereits erwähnt, die Oxydation der Indigosulfosäure und des Jodkaliums durch Luftsauerstoff nicht, wohl aber durch Wasserstoffhyperoxyd, während es auf Kohlenoxyd und Di- oder Tetramethylparaphenylendiamin beide Formen des Sauerstoffs überträgt. Wasserstoffhaltiges Palladium zeigt demnach ein intensiveres und umfassenderes Oxydationsvermögen, als wasserstoffreies, insofern ersteres bei Zutritt der Luft sofort Wasserstoffhyperoxyd erzeugt.

$\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure, in der 30 mg krystallisirter Oxalsäure gelöst waren, und mit Luft 10 Minuten lang, so blieb die Flüssigkeit klar¹⁾ und enthielt, wie die Reactionen mit Titansäure und mit Jodzinkstärke-Kupfersulfat²⁾ ergaben, Wasserstoffsperoxyd. Wäre bei dem Schütteln mit Luft Oxalsäure oxydirt worden, so hätte die Flüssigkeit nachher weniger Permanganat reduciren müssen, als vor dem Versuch; indess war das Gegentheil der Fall. Unter der weiterhin bestätigten Voraussetzung, dass die Oxalsäure unverändert geblieben war, berechnet sich aus dem Mehrverbrauch des Permanganats die Gesamtmenge des Wasserstoffperoxyds, die sich trotz der Anwesenheit von Oxalsäure gebildet hatte, = 1.37 mg³⁾.

Das angewandte Zinkamalgam hatte während des Versuches einen Gewichtsverlust von 62 mg an Zink erlitten, entsprechend 1.9 mg nasirendem Wasserstoff.

Die Wasserstoffmenge hätte nach der Ansicht von Hoppe-Seyler hinreichen müssen, 119.7 mg Oxalsäure d. i. das Vierfache der angewandten Menge zu oxydiren.

Statt dessen wird die Oxalsäure hier überhaupt nicht angegriffen, da, wie man sich überzeugte, keine Spur von Kohlensäure auftrat.

Hervorzuheben ist noch, dass Zink, in Form von flüssigem Amalgam, bei Ausschluss der Luft und gewöhnlicher Temperatur auf verdünnte ($\frac{1}{2}$ oder 1 procentige) Schwefelsäure nur sehr langsam und unter äusserst schwacher Wasserstoffentwicklung einwirkt⁴⁾. Schüttelte man 25 g Amalgam mit ca. 50 ccm $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure, die 30 mg Oxalsäure enthielt, 10 Minuten lang, so lösten sich in der That nur 2 mg Zink auf, während bei Zutritt der Luft in der gleichen Zeit, wie oben erwähnt, die aufgelöste Menge 62 mg betrug. Die Auflösung des Zinks wird also durch Zutritt von Luft, wenn auch nicht bedingt, doch auffallend beschleunigt⁵⁾.

1) Erst nach mehrstündigem Stehen setzt sich aus der klaren Lösung ein Niederschlag von oxalsaurem Zink ab.

2) Das Nähere über diese sehr empfindliche Reaction auf Wasserstoffperoxyd auch in stark saurer Lösung: Traube, diese Berichte XVII, 1062.

3) Ein zweiter Versuch bestätigte das Resultat.

4) Gegen Wasser ist Zinkamalgam gänzlich indifferent und entwickelt aus demselben bei Ausschluss der Luft auch in mehreren Wochen kein Wasserstoffgas, während es bei Zutritt der Luft mit wenig Wasser, auch nur 1 Minute geschüttelt, dasselbe unter Bildung von Zinkhydroxyd intensiv trübt.

5) Damit erledigt sich auch der Einwand Hoppe-Seyler's (diese Berichte XX, 118), in meinen Versuchen mit Zink, verdünnter Schwefelsäure und Luft würde der Sauerstoff nur deshalb nicht activirt, weil »er garnicht an den Ort gelangen kann, an dem der Wasserstoff entsteht«. In vorliegenden Versuchen mit Zinkamalgam wird eben der Wasserstoff der Hauptsache nach nur da frei, wo der Sauerstoff zutritt.

In gleicher Weise wie Oxalsäure, verhielt sich Kohlenoxyd. 300 ccm dieses Gases mit dem gleichen Volum kohlenstofffreier Luft gemengt, wurden mit 50 ccm 1 procentiger Schwefelsäure und 20 g flüssigem Zinkamalgame 10 Min. lang geschüttelt. Es hatten sich dann 1.8 mg Wasserstoffhyperoxyd gebildet, während keine Spur von Kohlenstoff entstanden war.

Es wird also durch nascenten Wasserstoff bei Gegenwart von Luft Oxalsäure und Kohlenoxyd nicht oxydirt und auch bei Gegenwart der letzteren oxydirbaren Substanzen Wasserstoffhyperoxyd in erheblicher Menge gebildet.

II. Ueber die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff (Luft) bei Gegenwart von Wasser.

Wurden 4.6 g Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche, das mit 280 ccm Wasserstoff beladen war, mit 50 ccm Wasser und Luft geschüttelt, so waren entstanden nach

30 Min.	0.9 mg	Wasserstoffhyperoxyd
40 »	1.1 »	»
50 »	1.3 »	»
60 »	1.5 »	»

Wurde noch länger mit Luft geschüttelt, so nahm der Gehalt des Wassers an H_2O_2 nicht mehr zu, sondern blieb mit geringen Schwankungen auf derselben Höhe, da alsdann ebensoviele H_2O_2 durch den Palladiumwasserstoff zerstört (reducirt) wird, als durch den Einfluss des Sauerstoffs entsteht. Mit neuem Wasser geschüttelt liefert dasselbe wasserstoffhaltige Palladiumblech neue Mengen H_2O_2 .

Die absolute Menge des als Zwischenproduct auftretenden Wasserstoffhyperoxyds wächst mit der Menge des anwesenden Wassers, weil der Gehalt an H_2O_2 beim Schütteln so lange zunimmt, bis die Flüssigkeit ca. $\frac{1}{3000}$ ihres Gewichts davon enthält.

Ein Stück Palladiumblech (5 g), das mit nur 11 ccm Wasserstoff an der Kathode des galvanischen Stromes beladen war, gab trotz dieses geringen Wasserstoffgehaltes mit Luft und Wasser geschüttelt sofort H_2O_2 , ja sogar bei Beladung mit 2 ccm Wasserstoff noch Spuren des Hyperoxyds.

III. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen Indigosulfosäure bei Gegenwart von Luft.

Wie Hoppe-Seyler gefunden hat, oxydirt Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Luft Indigosulfosäure. Meine Versuche hatten

mich s. Z. zu der Schlussfolgerung geführt¹⁾, dass sich hierbei zunächst H_2O_2 bildet, das dann, auch ohne Mithilfe des Palladiums, die Oxydation der Indigosulfosäure bewirke. Wurde nämlich die durch längeres Schütteln von Palladiumwasserstoff mit Indigolösung erhaltene, wasserstoffhyperoxydhaltige Flüssigkeit von dem Metallblech abgegossen und in 2 Theile getheilt, in die eine Hälfte ein Stück ausgeglühtes (wasserstofffreies) Palladiumblech gestellt, die andere ohne diesen Zusatz sich selbst überlassen, so entfärbten sich nach einiger Zeit beide Flüssigkeiten, und zwar die letztere mitunter früher als die erstere, so dass eine Mitwirkung des Palladiums nicht sicher zu constatiren war. Eine wegen dieses wechselnden Verhaltens neuerdings angestellte Untersuchung hat jedoch die Mitwirkung des Palladiums ausser Zweifel gestellt und die Ursache der früheren abweichenden Ergebnisse aufgeklärt.

Es lösen sich nämlich, wie endlich ermittelt wurde, beim Schütteln von Palladiumwasserstoff²⁾ mit Wasser staubfeine Theilchen von dem Metall los, die, indem sie lange suspendirt bleiben und sich in den oben erwähnten Versuchen auch in der für palladiumfrei gehaltenen Flüssigkeitshälfte vorfinden, die Oxydation der Indigosulfosäure durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem anwesenden H_2O_2 bewirken. Nachdem diese Quelle des Irrthums ermittelt war, wurde nunmehr die Flüssigkeit durch Papier filtrirt — der H_2O_2 -Gehalt erlitt dadurch keine Veränderung — und es zeigte sich dann ausnahmslos, dass in der Flüssigkeitshälfte, der man ausgeglühtes Palladium zugesetzt hatte, die Färbung ungleich rascher abnahm, als in der palladiumfreien. Anwesenheit von etwas freier Schwefelsäure beschleunigt die Entfärbung.

Während bekanntlich Palladium das Wasserstoffhyperoxyd katalytisch in Sauerstoffgas und Wasser zerlegt, veranlasst es, wie oben nachgewiesen wurde, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigosulfosäure eine Oxydation derselben durch Uebertragung von Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd. Doch tritt diese Oxydation meist nur in beschränktem Maasse auf; ein grosser Theil des Wasserstoffhyperoxyds wird auch bei Gegenwart von Indigosulfosäure katalytisch unter Entwicklung von freiem Sauerstoffgas zerlegt, ohne zur Oxydation des Farbstoffs beizutragen. Wie die nachstehenden Versuche lehren, hängt es hauptsächlich von dem relativen Gehalt der Flüssigkeit an H_2O_2 ab, welcher von den beiden Processen,

¹⁾ Traube, diese Berichte XVI, 1206.

²⁾ Mit Wasserstoff beladenes Palladium ist spröde und brüchig und behält diese Eigenschaft auch dann bei, wenn es durch Glühen von Wasserstoff befreit ist.

ob die Sauerstoffentwicklung oder die Sauerstoffübertragung, vorherrschend wird.

Versuch 1: 80 ccm Wasser, enthaltend 80 mg käufliches Wasserstoffhyperoxyd und eine bestimmte Menge indigosulfosaures Natrium (zerstörbar durch 0.15 mg activem Sauerstoff¹⁾), wurden mit 4.6 g ausgeglühtem Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche hingestellt. Es begann sehr bald Sauerstoffentwicklung und nach 2 Tagen war der ganze Vorrath von Wasserstoffhyperoxyd zerstört, der Farbstoff aber, wenn auch stark entfärbt, doch nicht gänzlich oxydirt.

Mithin waren von den 37.6 mg disponiblen Sauerstoff der zu dem Versuch verwandten 80 mg Wasserstoffhyperoxyd nicht einmal 0.15 mg, d. h. kaum $\frac{1}{250}$, auf den Indigofarbstoff übertragen worden. Fast die gesammte Menge des disponiblen Sauerstoffs war als Gas frei geworden, ohne den noch vorhandenen Rest des Farbstoffs zu oxydiren.

Versuch 2 wurde angestellt mit einer Lösung von indigosulfosaurem Natrium (entsprechend 0.07 activem Sauerstoff) in 80 ccm Wasser, der 5 g Palladium mit ca. 35 qcm Oberfläche und täglich 0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd zugefügt wurde, das allemal nach 24 Stunden unter allmählicher Bleichung des Farbstoffs zerstört war. Nach 8 maligem Zufügen von Wasserstoffhyperoxyd war die Lösung vollständig entfärbt. Die im Ganzen zugesetzten 4 mg Wasserstoffhyperoxyd enthielten 1.9 mg disponiblen Sauerstoff, von welchem demnach $\frac{1}{29}$ zur Oxydation des Farbstoffs dienten. Versuch 3 unterschied sich von Versuch 2 lediglich dadurch, dass täglich nur 0.1 mg Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wurde. Auch hier war nach 8 Tagen vollständige Entfärbung eingetreten. Im Ganzen waren 0.8 mg Wasserstoffhyperoxyd mit 0.37 mg disponiblem Sauerstoff zugesetzt worden, wovon 0.07 mg, also ca. $\frac{1}{5}$ durch das Palladium auf den Farbstoff übertragen wurde²⁾.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Sauerstoffübertragung aus Wasserstoffsuperoxyd durch Palladium

¹⁾ d. h. die Menge des in der Lösung enthaltenen Farbstoffs hätte, wie eine vorangegangene Bestimmung durch Kaliumpermanganat ergab, 0.15 mg Sauerstoff zur Entfärbung erfordert.

²⁾ In einem gleichzeitig angestellten Versuch genau derselben Art, aber ohne Palladium, hatte sich die Indigosulfosäure nach 8 Tagen nur erst sehr wenig entfärbt; dagegen war noch reichlich Wasserstoffhyperoxyd vorhanden, das auch in 14 Tagen noch keine vollständige Entfärbung bewirkte — eine weitere Bestätigung dafür, dass ohne Mitwirkung des Palladiums die Oxydation der Indigosulfosäure durch Wasserstoffhyperoxyd nur sehr langsam erfolgt. Beiläufig bemerkt, wurden alle Versuche mit Indigosulfosäure unter Ausschluss des Sonnenlichts angestellt.

auf Indigosulfosäure (und wohl auch auf andere bradoxydable Körper) hauptsächlich dann erfolgt, wenn der relative Gehalt der Flüssigkeit an Wasserstoffsperoxyd nur sehr gering ist (Versuch 3); andernfalls wird der grösste Theil des Wasserstoffperoxyds durch Palladium unter Sauerstoffentwicklung zerlegt, so dass selbst sehr beträchtliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd die vollständige Oxydation der Indigosulfosäure nicht zu bewirken im Stande sind (Versuch 1). Es ist wahrscheinlich, dass, wenn die Wasserstoffperoxyd-Lösung noch verdünnter als $\frac{1}{800000}$ ist, der disponible Sauerstoff durch Palladium vollständig auf Indigosulfosäure übertragen wird. Solche günstige Bedingungen sind bei der allmählichen Einwirkung von Luft auf Palladiumwasserstoff gegeben, insofern hier immer nur geringe, aber fortdauernd sich erneuernde Mengen von Wasserstoffperoxyd entstehen.

Auch die Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure begünstigt, wie weitere Versuche lehrten, die Sauerstoffübertragung durch Palladium, während sie die Sauerstoffentwicklung selbst bei relativ grösserem Wasserstoffperoxyd-Gehalt der Flüssigkeit herabsetzt.

IV. Ueber das Verhalten des Palladiumwasserstoffs gegen Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff.

Die auffällige Thatsache, dass Palladiumwasserstoff trotz seines sonst kräftigen Oxydationsvermögens bei Gegenwart von Luft Ammoniak nicht zu Nitrit oxydirt¹⁾, habe ich durch einige Versuche aufzuklären versucht.

Zunächst wurde die Thatsache selbst nochmals festgestellt. Es wurden 4.6 g Palladiumblech von ca. 32 qcm Oberfläche, das mit ca. 280 ccm Wasserstoff beladen war, mit sehr verdünntem Ammoniak (10 Tropfen Aetzammoniak in 50 ccm Wasser) und Luft 30 Minuten lang geschüttelt. Die Prüfung mit Metaphenylendiamin ergab alsdann, dass sich Nitrit nicht gebildet hatte (auch Nitrat war nicht vorhanden), während Jodzinkstärke-Kupfersulfat²⁾ und Titansäure intensive Reactionen auf Wasserstoffperoxyd ergaben.

Ferner bot man 5 g Palladiumblech, mit ca. 200 ccm Wasserstoff beladen, unter einer Glocke in flacher Schale mit 130 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit, die das Blech nur zum Theil bedeckte, dem allmähigen Zutritt der Luft dar. Auch nach 6 Tagen war keine Spur Nitrit oder Nitrat vorhanden, dagegen schwache Reaction auf Wasserstoffperoxyd. Schüttelte man dann das Palladiumblech auch nur 2 Minuten mit Luft und Ammoniak, so bildete sich reichlich Wasserstoffperoxyd.

¹⁾ Traube, diese Berichte XV, 2432.

²⁾ Traube, diese Berichte XVII, 1062.

In einem dritten Versuche wurde ein mit Wasser benetztes¹⁾ Palladiumblech (4.5 g mit 327 ccm Wasserstoff beladen) im Inneren einer Literflasche über einer Schicht concentrirter Ammoniakflüssigkeit (20 ccm) frei aufgehängt, so dass es den Ammoniakdämpfen und gleichzeitig dem völlig unbehinderten Zutritt der in der Flasche eingeschlossenen Luft ausgesetzt war. Die während der langsamen Verbrennung aus einem graduirten Reservoir zuströmende Luft wurde gemessen und es wurden innerhalb 22 Stunden 146 ccm Sauerstoff verbraucht, so dass fast der gesammte Wasserstoff oxydirt war. Nach beendigter Absorption wurde der Inhalt der Flasche einige Sekunden durchgeschüttelt, um in der Atmosphäre etwa noch vorhandenes Nitrit von der Ammoniakflüssigkeit aufnehmen zu lassen, und die Menge des Nitrits nach Trommsdorff mit Jodzinkstärke colorimetrisch bestimmt. Erst nach 15 Minuten trat in der angesäuerten Ammoniakflüssigkeit schwache Bläuung ein, die, wenn sie von N_2O_3 herrührte, 0.0002 g davon ergab²⁾. Da indess Metaphenyldiamin keine Reaction gegeben hatte, so rührte die Blaufärbung aller Wahrscheinlichkeit von einer Spur Wasserstoffhyperoxyd her, das in sauren Flüssigkeiten bekanntlich ebenfalls Jodzinkstärke allmählich bläut. Nitrat hatte sich ebenfalls nicht gebildet.

Da nun bei Zutritt der Luft zu Palladiumwasserstoff Wasserstoffhyperoxyd entsteht, letzteres aber bekanntlich mit Ammoniak Nitrit bildet, so konnte das Ausbleiben der Nitritbildung im vorliegenden Falle nur durch das Palladium verursacht sein, weshalb nunmehr vergleichende Versuche über das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen Ammoniak in Ab- und Anwesenheit von Palladium gemacht wurden.

1. Zu zwei einprocentigen Ammoniakflüssigkeiten (jede zu 75 ccm), von denen die eine A 5 g ausgeglühtes Palladiumblech enthielt, wurden an 4 aufeinander folgenden Tagen je 0.5 mg Wasserstoffhyperoxyd gegeben. In beiden, jedoch stärker in A, trat Gasentwicklung von sich zersetzendem Wasserstoffhyperoxyd ein, und am 7. Tage war weder in A noch in B Nitrit oder Nitrat vorhanden.

2. Derselbe Versuch, nur mit der Abänderung, dass in 5 aufeinander folgenden Tagen etwas mehr Wasserstoffhyperoxyd, nämlich je 1 mg täglich, bei den Flüssigkeiten zugesetzt wurde, zeigte die nämlichen Erscheinungen bezüglich der Gasentwicklung. Jedoch war

¹⁾ Die Benetzung mit Wasser geschah, um die Oxydation zu mässigen, da trockener Palladiumwasserstoff häufig so rasch Sauerstoff absorbiert, dass er glühend wird.

²⁾ Nach Hoppe-Seyler hätten aus den 146 ccm des verbrauchten Sauerstoffs 104 mg activ und durch diesen 82 mg N_2O_3 gebildet werden müssen!

in B (ohne Palladium) bereits am 4. Tage mit Metaphenylendiamin Nitrit nachzuweisen, in A auch am 6. Tage noch nicht.

3. 25 ccm concentrirte Ammoniakflüssigkeit wurden mit 25 ccm 0.8 procentiger Wasserstoffhyperoxyd-Lösung vermischt und diese Mischung in zwei Theile getheilt, von denen einer einen Zusatz von ausgeglühtem Palladium (4 g) erhielt. In diesem letzteren Theil war bei stürmischer Gasentwicklung nach 20 Stunden das Wasserstoffhyperoxyd (200 mg) vollständig verschwunden und nur eine Spur Nitrit gebildet. In dem anderen war bei schwächerer Gasentwicklung das Wasserstoffhyperoxyd erst nach einigen Tagen verschwunden; dagegen hatten sich 2.8 mg HNO_2 (Bestimmung durch Chamäleon) gebildet.

4. Ein mit verdünnter (1 procentiger) Ammoniakflüssigkeit angestellter, dem eben beschriebenen gleichartiger Versuch ergab bezüglich der Gasentwicklung und Nitritbildung bei An- und Abwesenheit von Palladium ein ähnliches Ergebniss.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass Wasserstoffhyperoxyd an sich (d. h. ohne Palladium) mit verdünnter (Versuch 1, 2, 4) oder concentrirter (Versuch 3) Ammoniakflüssigkeit nur minimale, wenn auch mit dem Wasserstoffhyperoxyd-Zusatz deutlich steigende Mengen Nitrit bildet. Der grösste Theil des Wasserstoffhyperoxyds wird durch Ammoniak katalytisch unter Sauerstoffentwicklung zerlegt.

Ist aber Palladium zugegen, so ist die Zerlegung des Wasserstoffhyperoxyds unter Sauerstoffentwicklung vollständig. Eine Uebertragung von Sauerstoff durch Palladium findet hier selbst dann nicht statt, wenn das Wasserstoffhyperoxyd auch nur in geringen Mengen und sehr allmählich zugesetzt wird (Versuch 1 und 2). Aus diesen Thatsachen erklärt sich, weshalb Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Luft Ammoniak nicht zu Nitrit oxydirt, obgleich es auch hier Wasserstoffhyperoxyd bildet.

Breslau, im Mai 1889.