

414. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff.

(Eingegangen am 10. August.)

In diesen Berichten XXII, Heft 9, 1496—1514 ist von Herrn M. Traube eine weitere umfangreiche Abhandlung, betitelt: »Zur Lehre von der Autoxydation« veröffentlicht, welche sich scheinbar gegen eine Theorie von mir wendet, in Wirklichkeit die Berechtigung der eigenen Hypothese des Hrn. Traube zu retten sucht, deren Unhaltbarkeit bereits vor 6 Jahren von mir bewiesen ist¹⁾. Durch mannigfache Versuche, die seitdem noch vermehrt sind, ist von mir bereits viel früher der Nachweis geführt, dass durch Wasserstoff im Entstehungszustande bei Anwesenheit von indifferentem Sauerstoff der atmosphärischen Luft sehr kräftige Oxydationen ausgeführt werden können, dass sonach durch den Wasserstoff, indem er sich selbst oxydirt, der Sauerstoff zu weiteren Oxydationen veranlasst werde. Dies ist keine Theorie, sondern eine nicht wegzuleugnende Thatsache, die auch trotz aller Anstrengungen des Hrn. Traube der Sache eine andere, seinen Hypothesen günstigere Deutung zu geben, bestehen bleibt.

Ueber die ersten Combinationen der frei werdenden Wasserstoffatome mit den Sauerstoffatomen, welche den definitiven Oxydationen vorausgehen, habe ich keine bestimmte Meinung ausgesprochen, sondern betont, dass man vorläufig verschiedener Ansicht sein könne. Ich habe also eine Theorie des Vorganges gar nicht aufgestellt.

In meiner ersten Arbeit, in der ich meine Versuche geschildert habe, Zeitschr. für physiol. Chemie II, 22, die Hr. Traube sehr gut kennt, habe ich gesagt: »Bei Weitem die interessanteste Reduction, die der active Wasserstoff auszuführen vermag, ist die des freien indifferenten Sauerstoffs unter Bildung von Wasser, sei es nun, dass hierbei — OH oder eine Verbindung HO—O— oder H₂O + — O— zunächst entsteht. Sie ist die Ursache kräftiger Oxydation, welche der indifferente Sauerstoff nicht auszuführen vermag.

Einige Zeit später hat Hr. Traube als wichtige Entdeckung die Ansicht veröffentlicht, dass die erste Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs in seiner Anlagerung an den Sauerstoff bestehe und dass die von mir beobachteten Oxydationen durch das gebildete Wasserstoffhyperoxyd bewirkt würden.

Es ist mir wegen der Unklarheit der Aussprüche und Ungenauigkeit der angegebenen Versuche von Hrn. Traube keine angenehme Arbeit gewesen, diese Hypothese und die daran angefügten Specula-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 117 u. 1917.

tionen zurückzuweisen. Durch 2 Entgegnungen ¹⁾ schien jedoch dies Resultat erreicht.

6 Jahre hat Hr. Traube geschwiegen und noch jetzt wird in seiner Abhandlung von 18 bis 19 Seiten, die sich mit meiner sogen. Theorie hauptsächlich beschäftigt, die zweite dieser Arbeiten von mir, welche näheren Aufschluss über seine unrichtigen Ansichten und Versuche gegeben hat, wohl bekämpft aber nicht citirt, während unzählige Citate von Traube's Arbeiten die Abhandlung zieren und sogar die Speculationen, welche Hr. Traube 1858 an die interessanten Entdeckungen Schönbein's angehängt hat, abermals an das Licht gezogen werden.

Die Vorstellungen des Hrn. Traube sind theilweise allmählich etwas besser, theilweise noch weniger begrifflich geworden. Nach ihm ist Wasserstoffhyperoxyd eine Molecularverbindung, obwohl bekanntlich dieser Körper weder aus Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff gebildet, noch in diese Moleküle zerlegt werden kann. Der jetzt gewählte Vergleich mit dem Oxyhämoglobin passt also nach keiner Richtung hin. Dann wird auch gesagt ²⁾, Wasserstoffhyperoxyd sei eine Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit 2 Atomen Wasserstoff. Hierbei bekommt das Sauerstoffatom 3 Valenzen. Wozu diese unmöglichen Speculationen dienen sollen, ist kaum ersichtlich. Es ist gar kein Grund vorhanden, in dem Wasserstoffhyperoxyd etwas Anderes als die Verbindung zweier Hydroxylgruppen zu sehen, und seine Bildung aus Wasserstoff im stat. nasc. und Sauerstoff kann man auffassen als $\text{H}_2\text{O} + \text{—O—}$ oder als H—O—O+—H . Beides kommt auf dasselbe hinaus, ich habe beide Fälle als möglich hingestellt; die Traube'sche Hypothese H—O=O—H ist allein unmöglich. Es ist leicht begrifflich, dass bei dem Freiwerden von Wasserstoff aus einer Verbindung bei Gegenwart von Sauerstoff der Fall sich sehr oft ereignen wird, dass, nachdem ein Wasserstoffatom einem Sauerstoffmolekül begegnet ist, auch noch ein zweites Wasserstoffatom hinzugelangt; dann giebt es eben Wasserstoffhyperoxyd; kommt statt dessen Ammoniak, Indigosulfosäure, Benzol, Körper der Methanreihe etc. mit dieser unvollendeten Combination oder mit einem freigewordenen Sauerstoffatom in Berührung (oder vielmehr in ihre Wirkungssphäre), so bildet sich kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern ein Oxyd dieser Stoffe. Dies entspricht vollkommen meinen gegebenen Darlegungen.

Mit Vorliebe spricht Hr. Traube wiederholt von der Einwirkung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bei ihrem Freiwerden durch den elektrolytischen Process. Er hat sogar seine Entdeckung der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei Anwesenheit von Sauerstoff an der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 117 u. 1917.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1112 u. 1113.

Wasserstoff entwickelnden Elektrode für wichtig genug gehalten, der Berliner Akademie der Wissenschaften darüber Mittheilung zu machen, obwohl sie eine nothwendige Folge der Einwirkung des Wasserstoffs im stat. nasc. ist, die ich im Allgemeinen längst vorher beschrieben hatte. Ich hatte mich damals bereits überzeugt, dass man hierbei auch Indigosulfosäure oxydiren kann, ebenso wie mit Wasserstoff, der aus Palladiumwasserstoff frei wird, oder aus Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure. Das Letztere hat Hr. Traube ganz mit Unrecht gelegnet. In dem Umstande, dass der elektrolytische nascirende Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bildet, glaubt Hr. Traube einen Beweis zu finden, dass dasselbe nicht ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als das Wasser sei. Da jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom aus dem Wasserstoffhyperoxyd indifferenten Sauerstoff bilden muss, ebenso wie Permanganat oder andere stark oxydierende Substanz, ist das Fehlen des Wasserstoffhyperoxyds hier nicht wunderbar. Auch am anderen Pol wird, wie überhaupt durch Wasserstoff im stat. nasc., manches Molekül Wasserstoffhyperoxyd in dieser Weise zerstört werden.

Der Apparat, welchen Hr. Traube für seine elektrolytischen Versuche benutzt hat und beschreibt, ist unzweckmässig. Füllt man die verdünnte Schwefelsäure in zwei niedrige Gläser, füllt ferner ein kurzes U-förmiges Rohr mit derselben Flüssigkeit und setzt es umgekehrt so in die Gläser, dass einer der Schenkel in je einem Glase steht, unterstützt das U-förmige Rohr, so dass die Flüssigkeiten in dem Rohr und in den Gläsern in guter offener Communication stehen, setzt dann die Elektroden in je eines der Gläser, so ist der einfache Apparat fertig, mit dem die Versuche ohne Thonzelle und andere unangenehme Hilfsmittel sehr gut gelingen. Durch ein an der Biegung des U-förmigen Rohres angeschmolzenes Glasröhrchen mit einem Stück Kautschukrohr und Stopfen oder Quetschhahn ist man bequemer in den Stand gesetzt, die Flüssigkeit hinaufzusaugen. Ich mache durchaus keinen Anspruch auf eine Priorität bezüglich dieses höchst einfachen Apparates, er mag bereits längst bekannt sein, hat mir aber gute Dienste in manchen Untersuchungen geleistet.

In kaum erklärlichem Widerspruch mit seinen sonstigen Angaben und den Erscheinungen bei der Elektrolyse steht der Ausspruch des Hrn. Traube: »Während gerade die sehr stark reducirenden Körper wie nascirender Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd geben, ist umgekehrt eine Verminderung des Reductionsvermögens mancher Metalle der Bildung des Wasserstoffhyperoxydes günstig.« Nicht geringer ist wohl das Erstaunen des Lesers bei der Definition, welche Hr. Traube von dem Entstehungszustande des Wasserstoffs giebt. Er sagt ¹⁾: »unter nascirendem Wasserstoff kann

¹⁾ Diese Berichte XV, 669 u. 670.

man füglich nur solchen verstehen, der sich bei Abwesenheit reducirbarer Stoffe frei als Gas entwickelt.« Hiernach geschehen also die Reductionen nicht durch Wasserstoff im stat. nasc., oder was soll das sonst bedeuten?

Hr. Traube giebt sich besonders in seiner letzten Abhandlung viel Mühe, die Oxydationen des Wasserstoffs im Entstehungszustande mit Sauerstoff auf eine Uebertragung des Sauerstoffs durch Palladiummetall u. s. w. zurückzuführen. Da man die chemischen Verhältnisse dieser sogenannten Uebertragung nicht kennt, heisst dies so viel als die Sache selbst in ein tiefes Dunkel versinken zu lassen. Diese Bemühungen, für welche mehrere der von mir geschilderten Oxydationen, z. B. die Einwirkung von Natrium, Wasser und Sauerstoff auf Erdöl überhaupt keine Angriffspunkte bieten, stehen in auffälligem Widerspruch mit den Erfahrungen des Hrn. Traube selbst, allerdings in noch viel entschiedenerem Widerspruch mit meinen Versuchsergebnissen. Die Sauerstoffübertragung durch reines Palladium- oder Platinblech ist so äusserst langsam und schwach, dass man sie mit der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs gar nicht verwechseln kann.

Es ist Hrn. Traube jetzt endlich gelungen, mit Wasserstoff im stat. nasc. und Sauerstoff Indigosulfosäure zu oxydiren, wie ich es vor langer Zeit beschrieben habe, aber nur beim Freiwerden des Wasserstoffs aus Palladiumwasserstoff, nicht aus Zink und verdünnter Schwefelsäure oder elektrolytischem Wasserstoff. Auch scheint er sich noch nicht überzeugt zu haben, dass die Gegenwart von etwas mehr oder weniger Wasserstoffhyperoxyd auf die Geschwindigkeit der Oxydation gar keinen Einfluss zeigt, dass aber die Quantität des in der Zeiteinheit frei werden Wasserstoffs diese Geschwindigkeit regulirt. Ohne Schwierigkeit kann man bei der Entwicklung des Wasserstoffs stets unterscheiden, 1. dass wenn dieselbe stürmisch ist, Sauerstoff gar nicht mit nascirendem Wasserstoff in Berührung kommt, 2. dass, wenn die Wasserstoffentwicklung ganz aufgehört hat, auch durch Sauerstoff keine Oxydation mehr erfolgt, dass endlich 3. bei mässiger Wasserstoffentwicklung und reichlichem Sauerstoffzutritt die Oxydation am besten vor sich geht. So verhält es sich auch mit der Bildung von salpetriger Säure aus sehr verdünntem Ammoniak. Aber schon ein sehr langsames Freiwerden von Wasserstoff bei reichlichem Sauerstoffzutritt oxydirt das Ammoniak. Palladium mit Wasserstoff nur so weit beladen, dass die Verbindung wochenlang beständig bleibt, hat weder eine reducirende noch bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydirende Einwirkung.

Die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak mit Wasserstoff sowie mit Wasserstoffhyperoxyd ist von mir vor 6 Jahren, wie ich glaube, völlig genügend besprochen. Die jetzt beschriebenen

resultatlosen Versuche von Hrn. Traube in dieser Richtung können mir keine Veranlassung geben, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, da meiner Ueberzeugung nach Hr. Traube bei richtiger Anstellung der Versuche die salpetrige Säure erhalten wird.

Bezüglich der von Hrn. Traube geschilderten Versuche über Oxydation des Kohlenoxyds und der Oxalsäure behalte ich mir spätere Mittheilungen vor. Einen irgend wesentlichen Einfluss auf die Deutung der geschilderten Vorgänge kann das specielle Verhalten dieser Stoffe gar nicht haben.

Auf das Entschiedenste muss ich schliesslich gegen die durch nichts gerechtfertigte Behauptung des Hrn. Traube protestiren, dass ich im Sauerstoffmolekül dem einen Sauerstoffatome andere Eigenschaften beigelegt habe als dem andern. Diese Behauptung ist durchaus unzutreffend.

In einer diese Berichte XXII, 1515 folgenden »Berichtigung« betitelten Notiz sucht Hr. Traube den ihm von Hrn. Richarz mit vollem Recht gemachten Vorwurf, dass er unvollkommene Citate bringe, zurückzuweisen. Gleich im Anfange dieser Notiz macht er diesen Fehler abermals. Wiederum citirt er einen Satz aus der Zeitschr. für physiolog. Chem. II, 125, lässt aber im Citat das Wort »gleichfalls« weg. Der Satz »das von Schönbein entdeckte Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln von Zink- oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann gleichfalls kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs«, folgt der Schilderung einer Reihe von Processen kräftiger Oxydation durch Einwirkung von Wassertoff, Metallen, Phosphor auf Sauerstoff. Alle diese Prozesse sind als Folge der Reduction des indifferenten Sauerstoffs auf Seite 22 charakterisirt. Der betreffende Satz ist oben citirt. Schönbein hat Wasserstoffhyperoxyd nicht als ein Product der Reduction des Sauerstoffs angesehen.

Erst später hat Hr. Traube die Behauptung aufgestellt, der Wasserstoff wirke nicht in der von mir angegebenen Weise, sondern lagere sich zunächst an den Sauerstoff an, gebe dadurch Wasserstoffhyperoxyd, und dies rufe die Oxydationserscheinungen hervor. Dann hat Hr. Traube für das Wasserstoffhyperoxyd die Formel $H - O = O - H$ construiert.

Diese letztere Formel ist das unbestreitbare Eigenthum von Hrn. Traube. Indem er aber behauptet: »Aber Hr. Hoppe-Seyler, wie auch Hr. Richarz, spielen hierbei lediglich mit Worten«, wenn sie sagen, dass »Hoppe-Seyler doch die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction molekularen Sauerstoffs behauptet hat«, begeht Hr. Traube einen Irrthum, über welchen die Durchlesung der Seiten 22 bis 25 in Bd. II der Zeitschr. für physiolog. Chemie jeden Zweifel ausschliesst. Ich hatte sonach ein unzweifel-

haftes Recht zu sagen¹⁾: »Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen.« Eine Priorität kann Hr. Traube nur für seine obige Formel in Anspruch nehmen, die ihm wohl Niemand bestreiten mag.

Strassburg, den 3. August 1889.

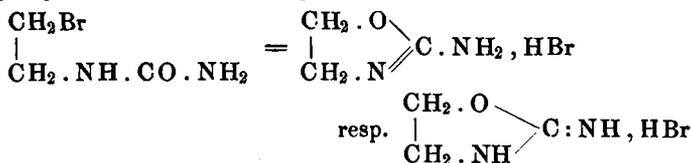
415. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Vierte Mittheilung.]

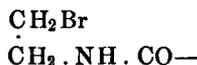
(Eingegangen am 13. August.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXI.]

Durch eine Reihe von Untersuchungen²⁾ ist nachgewiesen worden, dass bromalkylierte Harnstoffe in bromwasserstoffsaurer Salze von Alkylpseudoharnstoffen übergehen, z. B.:



Es handelte sich nunmehr darum, zu prüfen, ob auch andere Abkömmlinge bromirte Amine, welche den Complex



enthalten, sich unter Ringbildung umlagern würden; so könnten z. B.

Säurederivate der bromirten Amine, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COX} \end{array}$, in μ -substituirte Oxazoline, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{CX} \end{array} + \text{HBr}$, übergehen.

Aus der vorliegenden Abhandlung, welche sich mit Versuchen zur Bereitung des acetylierten und des benzoylierten β -Bromäthylamins beschäftigt, geht nun hervor, dass 1) die Neigung zu einer derartigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1924.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 1139, sowie die demnächst erscheinenden Abhandlungen von Gabriel und von Hirsch.