

52. N. D. Zelinsky und P. P. Borissow: Über Sauerstoff- und Wasserstoffsuperoxyd-Aktivierung durch Palladiumwasserstoff.

[Aus d. Laborat. f. organ. u. analyt. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. November 1922.)

Unter »Sauerstoff-Aktivierung« versteht man, wie bekannt, einen Prozeß, bei welchem Sauerstoff unter Einfluß einiger Körper aus dem unaktiven in den aktiven Zustand übergeht.

Zur Erklärung der Autoxydation wurden seinerzeit zahlreiche Hypothesen aufgestellt. Ohne auf diese Hypothesen näher einzugehen, kann man annehmen, daß in allen das Wesen der langsamen Oxydation mit Hilfe zweier Schemata erklärt werden kann: Nach dem ersten Schema (Schönbein¹⁾, Clausius²⁾, Hoppe-Seyler³⁾, Richarz⁴⁾) zerfällt das Sauerstoff-Molekül in 2 Atome, von welchen das eine den Autoxydator, das andere den Acceptor oxydiert. Nach dem zweiten Schema (Engler, Bach⁵⁾) lagert sich Sauerstoff direkt an den oxydablen Körper unter Bildung eines Peroxyds an oder verbindet sich mit Wasserstoffatomen des Autoxydators, wie im Falle von Palladiumwasserstoff, unter direkter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Mumm⁶⁾ stellt zwar ebenfalls die Bildung von Peroxyden in erster Linie als wahrscheinlich dar, aber die letzteren werden nicht unter Anlagerung des Sauerstoffs an den Autoxydator, sondern an Wasser gebildet. Der Sauerstoff löst sich in Wasser unter Bildung von Ionen $O \cdot O'$, welche mit den Ionen des Wassers $H \cdot OH'$ die neuen komplizierteren Ionen $OH \cdot OOH'$ bilden; diese letzteren sind nach Mumm imstande, die oxydierenden Wirkungen auszuüben.

Zum Beweis, daß Wasserstoff imstande ist, Sauerstoff zu aktivieren, führte Hoppe-Seyler den bekannten Versuch mit Palladiumwasserstoff aus. Dieser scheinbar so einfache Versuch löste jedoch den langen Streit zwischen Hoppe-Seyler und Traube⁷⁾ aus, welcher selbst nach den neueren Arbeiten von Bach⁸⁾ unentschieden blieb.

Hoppe-Seyler sättigte ein Palladium-Blech mit Wasserstoff und führte dasselbe in mit verd. Schwefelsäure angesäuertes Wasser ein

¹⁾ J. pr. [1] 75, 95 [1858]. ²⁾ A. d. Phys. 103, 644 [1858].

³⁾ H. 2, 25 [1878]. ⁴⁾ B. 21, 1675 [1888]. ⁵⁾ B. 33, 1097 [1900].

⁶⁾ Ph. Ch. 59, 463 [1907].

⁷⁾ B. 12, 1551 [1879]; 15, 659 [1882]; 16, 117, 123, 1201, 1917 [1883]; 18, 1877 [1885]; 22, 1496, 2215, 3057 [1889]; H. 19, 35 [1886].

⁸⁾ Z. 29, 373 [1897].

unter Zugabe einer ganz schwachen Indigo-Lösung und Durchleiten von Luft. Nach einiger Zeit wird dann der Indigo entfärbt, während im Wasser sehr kleine Mengen Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen werden können. Die Entfärbung der Lösung erklärt Hoppe-Seyler auf die Art, daß der Wasserstoff des Palladiumwasserstoffs das Sauerstoff-Molekül spaltet. Das eine der aktiven Atome oxydiert dann das Wasser zu Hydroperoxyd, das andere den Indigo zu Isatin.

Traube dagegen war an Hand zahlreicher Versuche bestrebt, zu zeigen, daß bei der Hoppe-Seylerschen Reaktion eine Sauerstoff-Aktivierung nicht stattfindet, und die Entfärbung nur auf die Bildung des Wasserstoffsperoxyds zurückzuführen sei. Da aber Wasserstoffsperoxyd an und für sich Indigo nur sehr langsam oxydiert, was Hoppe-Seyler festgestellt hat, will Traube die viel schneller oxydierende Wirkung dem Einfluß von feinst verteiltem Palladium zuschreiben, welches Wasserstoffsperoxyd spaltet unter Bildung von aktivem Sauerstoff. Dieser Erklärung widerspricht aber der Versuch Hoppe-Seylers, nach welchem das ausgeglühte Palladium keine aktivierende Wirkung auf Wasserstoffsperoxyd ausübt.

Einige Jahre später wurde von Bach (l. c.) eine andere Interpretation über den Verlauf des Prozesses veröffentlicht. Dieser Forscher nimmt an, daß unter den gegebenen Umständen eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs — das Wasserstofftetroxyd — gebildet wird.

Bach leitete Luft durch Wasser bei niedriger Temperatur, in welches ein Palladiumwasserstoff-Blech gelegt war. Die abgeessene Flüssigkeit besaß die Eigenschaft, Indigo-Lösung zu entfärben, und zwar viel schneller, als es der Menge des gebildeten Wasserstoffsperoxyds entsprochen hätte. Bach fand gleichzeitig, daß bei seinem Versuche etwa 0.012—0.018 g pro Liter Wasserstoffsperoxyd gebildet wurden. Diese Lösung entfärbte Indigo in der Zeit von 30 Min. bis 1 Stde. 10 Min. So schnell Indigo zu entfärben, vermag aber Wasserstoffsperoxyd nur in der Konzentration 0.6725—0.3362 g pro Liter der Lösung.

Um die erhöhte Aktivität so geringer Wasserstoffsperoxyd-Mengen zu erklären, wird von Bach die Bildung des oben erwähnten Wasserstofftetroxyds (H_2O_4) angenommen. Dieses Peroxyd sollte sich gegen Kaliumpermanganat genau so verhalten wie das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd, aber es müßten bei der Reaktion die doppelten Mengen an Sauerstoff entwickelt werden. Die Bestimmung des frei werdenden Sauerstoffs gab Bach¹⁾ aber nur eine wenig

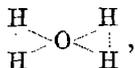
¹⁾ B. 33, 1506 [1900].

höhere Zahl als beim Wasserstoffsperoxyd selbst: 1.07 statt 1. Diese Bestimmung zeigt, daß unter den gegebenen Umständen die Entstehung geringer Mengen Wasserstofftetroxyd nicht ausgeschlossen ist.

Die Existenzmöglichkeit eines solchen Peroxyds gewinnt an Interesse im Zusammenhange mit der Frage nach der Existenzfähigkeit des Sauerstoffperhydrides, welches als Zwischenprodukt bei der Hydrogelisations- und Dehydrogelisations-Katalyse eine wichtige Rolle spielen kann, für welche kleine Quantitäten Sauerstoff augenscheinlich unerläßlich sind.

Wir haben uns deswegen der Klärung dieser verwickelten Verhältnisse zugewandt, besonders da der eine¹⁾ von uns bereits auf die Wahrscheinlichkeit der Mitwirkung von Sauerstoffperhydrid bei der Hydrogelisations-Katalyse hingewiesen hat.

Ein solches Perhydrid könnte schematisch folgendermaßen gedacht werden:



wobei die Mitwirkung von Partialvalenzen anzunehmen wäre. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, die Entstehung dieses Perhydrids experimentell nachzuweisen.

Wie steht es nun aber mit dem Wasserstofftetroxyd Bachs? Wir haben zur Klärung dieser Frage die Bachschen Versuche wiederholt, um uns selbst von der Existenz dieser Verbindung zu überzeugen.

Sowohl Hoppe-Seyler, als auch Traube und Bach wiesen bei ihren Versuchen mit Palladiumwasserstoff die Bildung von geringen und wechselnden Mengen Wasserstoffsperoxyd nach; sie waren zugleich einig darüber, daß Wasserstoffsperoxyd an und für sich die Indigo-Oxydation in so kurzen Zeitspannen nicht bewerkstelligen kann. Hoppe-Seyler leugnet die Mitwirkung von Wasserstoffsperoxyd gänzlich, Traube führt alles auf die Wirkung von fein verteiltem Palladium zurück. Bach sieht im Palladiumwasserstoff nur die Quelle für Wasserstoff in statu nascendi; er legt daher den Schwerpunkt auf die Gegenwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff und sucht die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des ersteren nachzuweisen. Die letztere Auffassung schien uns zwar die allerwahrscheinlichste zu sein; dennoch beschlossen wir, die Richtigkeit der Folgerungen Bachs näher zu prüfen.

Zunächst war es dabei nötig, festzustellen, welche Mengen Wasserstoffsperoxyd bei gegenseitiger Einwirkung von Palladiumwasserstoff,

¹⁾ B. 44, 2308 [1911].

Luft und Wasser aufeinander gebildet werden, da hierüber keine einheitlichen Angaben vorhanden sind. Weiterhin mußte dann die Wirkung von gewöhnlichem Wasserstoffsperoxyd auf Indigo näher untersucht werden.

Beschreibung der Versuche.

Ein dünnes Palladium-Blech in Spiralförm von 10 qcm und 0.5 g Gewicht wurde durchgeglüht, in eine Jenaer Glasröhre gebracht und mit sorgfältig gereinigtem Wasserstoff $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 120° gesättigt. Nach der Abkühlung im Wasserstoff-Strom wurde das Blech in ein langes Probierrohr eingeführt, welches 10 ccm mit 2 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure-Lösung angesäuertes Wasser und 0.3 ccm einer 0.01-proz. Indigo-Lösung enthielt. Die durch Watte und Kalilauge gereinigte Luft wurde in die Lösung durch eine Capillare gesaugt, und zwar bei 3° . Bei energischem Durchleiten der Luft fand die völlige Entfärbung des Indigos im Verlaufe von 45—50 Min. statt.

Wendet man statt Luft Sauerstoff an, so geht die Entfärbung nicht schneller vor sich, obwohl die Menge des sich dabei bildenden Wasserstoffsperoxyds erheblich größer ist, und zwar, wie wir gefunden haben, 0.17 g statt 0.1 g pro Liter.

Die Angabe von Hoppe-Seyler, daß die Menge des Wasserstoffsperoxyds bei der Oxydation von Indigo keine große Rolle spielt, ist daher ganz richtig.

I. Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch Wasser in Gegenwart von Palladiumwasserstoff.

Unter den oben angegebenen Verhältnissen bilden sich beim Durchleiten von Luft nach 1 Stde. 0.108—0.238 g Wasserstoffsperoxyd pro Liter, nach 2 Stdn. waren 0.340 g entstanden. Diese größeren Mengen an Wasserstoffsperoxyd zeigen sich nur dann, wenn das Palladium-Blech gut mit Wasserstoff gesättigt ist und das Einleiten von Luft schnell vor sich geht.

Bei Anwendung von Sauerstoff wurden folgende Resultate erhalten: Nach 1 Stde. 0.170 g, nach 2 Stdn. 0.306 g, nach 3 Stdn. 0.408 g, nach 4 Stdn. 0.510 g, nach 5 Stdn. 0.578 g, nach 6 Stdn. 0.646 g pro Liter.

0.646 g ist die endgültige, ziemlich große Menge von Wasserstoffsperoxyd, welche unter den gegebenen Bedingungen sich bilden kann, oberhalb dieser Grenze tritt dem Anschein nach der Gleichgewichtszustand ein.

Da die Entfärbung von Indigo bei unserem Versuch mit Palladiumwasserstoff und Luft innerhalb 45—50 Min. vor sich ging, in welcher Zeit nach obigen Angaben von uns 0.1 g Wasserstoffsperoxyd pro Liter gebildet werden (Hoppe-Seyler fand nur 0.006 g, Traube 0.018—0.030 g, Bach 0.012—0.018 g), so war es notwendig, die Wirkung von käuflichem Wasserstoffsperoxyd bei Abwesenheit von Palladiumwasserstoff auf den Indigo festzustellen.

II. Die Oxydation von Indigo mit Wasserstoffsperoxyd.

Für jeden Versuch nahmen wir 10 ccm Wasserstoffsperoxyd-Lösung von unten angegebener Konzentration unter Ansäuern mit 2 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure und Zugabe von 0.3 ccm 0.01-proz. Indigo-Lösung. Nach Bach hätte 0.1-proz. Indigo-Lösung genommen werden sollen; wir fanden aber, daß Indigo-Lösungen dieser Konzentration in der von Bach¹⁾ angegebenen Zeit (16—17 Min.) weder durch Wasserstoffsperoxyd von 2.69 g im Liter, noch von einer solchen von 70 g im Liter entfärbt werden.

Unsere Versuche führten wir bei Zimmertemperatur in indirektem Sonnenlicht aus.

Konzentration des H_2O_2 :	Entfärbungszeit:
69.63 pro Liter	3 Stdn.
34.82 » »	4 • 35 Min.
17.41 » »	11 »
8.70 » »	17 »
4.35 » »	24 »
2.17 » »	27 »
1.08 » »	36 •
0.54 » »	48 »
0.27 » »	53 »
0.14 } » »	über 72 »
0.06 } » »	
0.03 } » »	

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß eine Wasserstoffsperoxyd-Lösung von 0.1 g pro Liter, wie sie sich in Wasser beim Einleiten von Luft in Gegenwart von Palladiumwasserstoff innerhalb 1 Stde. bildet, an und für sich zur Entfärbung von Indigo nicht unter 72 Stdn. braucht.

Unterläßt man das Ansäuern mit Schwefelsäure, so geht die Oxydation von Indigo in kürzerer Zeit vor sich. Lösungen von Wasserstoffsperoxyd mit 8—0.03 g im Liter bewirkten die Entfärbung innerhalb 6—9 Stdn.

¹⁾ *Z.* 29, 391 [1897].

Wenn auch bei unseren Versuchen mit Palladiumwasserstoff und Luft größere Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurden, als die früheren Forscher fanden, so könnten trotzdem Lösungen von 0.1—0.2 g Wasserstoffsuperoxyd im Liter und etwas mehr Indigo sich innerhalb 45—50 Min. nicht entfärben; sie würden vielmehr für die völlige Oxydation selbst ohne Ansäuern mindestens 6—7 Stdn. benötigen. Wie wir aber gesehen haben, geschieht die Entfärbung von Indigo durch Lösungen von 0.1—0.2 g pro Liter in Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Luft bereits in der Zeit von 45—50 Min.

Es ist klar, daß Wasserstoffsuperoxyd, ein schwaches Oxydationsmittel, allein nicht die Ursache der energischen Entfärbung von Indigo sein kann.

III. Die Oxydation von Indigo mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Kohlensäure.

Führt man den oben angeführten Versuch mit Palladiumwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd ohne mit Schwefelsäure anzusäuern aus, so vollzieht sich die Entfärbung von Indigo viel schneller — in nur 15 Min. Wie ein Parallelversuch zeigte, wurden in dieser Zeit 0.034 g pro Liter an Wasserstoffsuperoxyd gebildet.

Stellt man eine solche Lösung mit Hilfe von käuflichem Wasserstoffsuperoxyd dar, senkt in 10 ccm dieser Lösung das Palladiumwasserstoff-Blech ein und leitet zum Durchrühren der Flüssigkeit Kohlensäure hindurch, so entfärbt sich der Indigo in derselben kurzen Zeit von 15 Min. Offenbar kann unter den gegebenen Verhältnissen weder von einer Spaltung des Sauerstoff-Moleküls, noch von der Bildung eines höheren Wasserstoffperoxyds die Rede sein, und es bleibt für die Erklärung der Erscheinung nur die Annahme einer gegenseitigen Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Palladiumwasserstoff übrig.

Die Wirkung der Kohlensäure ist eine rein mechanische; ohne das Durchrühren mittels des Kohlensäure-Stroms vollzieht sich die Entfärbung in der Zeit von 1 Stde. statt in 15 Min. (Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration 0.034 g pro Liter). Ein durch Ausglühen an der Luft und Erkaltenlassen im Kohlensäure-Strom wasserstoff-frei gemachtes Palladium-Blech bewirkt unter den angegebenen Bedingungen die Entfärbung von Indigo nur sehr langsam (mehrere Stunden). Die Deutung Traubes, welcher die Oxydation von Indigo auf die Wirkung von metallischem Palladium auf Wasserstoffsuperoxyd zurückführt, ist daher nicht stichhaltig.

Wir sehen also, daß, wenn man im Versuch Hoppe-Seylers das System: Palladiumwasserstoff + Wasser + Luft durch das System: Palladiumwasserstoff + Wasserstoffsperoxyd-Lösung + Kohlensäure-Gas ersetzt, die Entfärbung von Indigo ohne Ansäuern sich in derselben kurzen Zeit (15 Min.) vollzieht, beim Ansäuern dagegen erst in 45 Min.

Somit wird unter Zuhilfenahme des Sauerstoffs der Luft zunächst Wasserstoffsperoxyd gebildet, welches letzteres dann die Oxydation des Indigos in Gegenwart von katalytisch wirkendem Palladiumwasserstoff übernimmt.

Die Erklärung Bachs, gemäß welcher der Schwerpunkt der Reaktion in der Wirkung von naszierendem Wasserstoff auf den Luft-Sauerstoff zu suchen sei, kann nicht richtig sein; es wird hier kein Wasserstofftetroxyd gebildet, und es kommt nur auf die Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf den Palladiumwasserstoff an.

IV. Die Spaltung von Wasserstoffsperoxyd und die Reduktion von Indigo durch Palladiumwasserstoff.

Im Gegensatz zu Traube¹⁾ fanden wir, daß Wasserstoffsperoxyd-Lösungen durch den energisch reduzierenden Palladiumwasserstoff mit großer Leichtigkeit gespalten werden.

Wir nahmen 10 ccm Wasserstoffsperoxyd (0.102 g pro Liter), senkten das Palladiumwasserstoff-Blech ein und bestimmten nach gewissen Zeiten die Mengen von noch unangegriffenem Wasserstoffsperoxyd. Es wurden gefunden:

nach 30 Min.	0.068 g pro Liter
» 1 Stde. 30 Min.	0.017 » » »
» 2 Stdn.	Spuren
» 2 Stdn. 30 Min.	0.

Ersetzt man das Palladiumwasserstoff-Blech durch mit Wasserstoff gesättigtes aktives Palladiumschwarz, so erfolgt die Spaltung fast momentan.

Was den Indigo betrifft, so wird derselbe durch Palladiumwasserstoff sehr leicht reduziert. Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: 1 g Palladiumschwarz wurde in ein großes Probierrohr gebracht, welches 20 ccm Wasser enthielt; darauf wurde zum Kochen erhitzt und während 1 Stde. Wasserstoff durchgeleitet. Nach dem Abkühlen wurden 0.3 ccm 0.01-proz. Indigo-Lösung zugegeben. Die Entfärbung erfolgte sofort.

Führt man denselben Versuch anstatt mit Palladiumschwarz mit einem Palladiumwasserstoff-Blech aus, so wird der Indigo erst nach 1¹/₂ Stdn. entfärbt.

¹⁾ B. 15, 2429 [1882].

Ersetzt man das Wasser durch wasserfreien Methylalkohol, so erfolgt die Entfärbung nach 2 Stdn. 15 Min.

Da Indigo in verd. Lösungen sowohl durch Reduktion wie auch durch Oxydation entfärbt wird, so kam es darauf an, festzustellen, ob unter den von Hoppe-Seyler beschriebenen Bedingungen, wie bei unseren Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd, wirklich eine Oxydation von Indigo zu Isatin vorlag und nicht etwa die Entfärbung auf die Reduktion durch Palladiumwasserstoff zurückzuführen sei.

Zur Entscheidung dieser Frage gaben wir zu entfärbter Indigo-Lösung 2—3 Tropfen 5-proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Im Falle einer Reduktion mußte eine Bläuung durch Regeneration von Indigo auftreten; oxydierte Lösungen mußten dagegen farblos bleiben.

In allen drei soeben beschriebenen Fällen wurde die entfärbte Lösung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wieder blau, während die mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbten Lösungen dabei farblos blieben und zwar nicht nur die beim Durchleiten von Luft in Gegenwart von Palladiumwasserstoff erhaltenen, sondern auch diejenigen Lösungen, welche beim Einleiten von Kohlensäure in eine Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, in welche ein Palladiumwasserstoff-Blech eingesenkt wurde, entstanden waren.

Demnach wirkt Palladiumwasserstoff auf Indigo an sich reduzierend; umgekehrt wird, in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, die oxydierende Wirkung des letzteren unter Spaltung durch Palladiumwasserstoff sogar beschleunigt.

V. Bildung einer aktiven Flüssigkeit, welche die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt.

Es wurde durch 10 ccm Wasser in Gegenwart von Palladiumwasserstoff-Blech während 1 Stde. Luft hindurchgeleitet. Die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds in der vom Palladium-Blech abgegossenen Flüssigkeit betrug 0.1 g pro Liter. Darauf gab man 0.3 ccm 0.01-proz. Indigo-Lösung hinzu und beobachtete die zur Entfärbung nötige Zeit: 2 Stdn.

Wir fanden also in Übereinstimmung mit Bach, daß die Oxydation hier viel schneller vor sich geht als bei ausschließlicher Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd derselben Konzentration.

Die oxydierende Flüssigkeit wurde durch Zusammenwirkung von drei Faktoren: Palladiumwasserstoff, Wasser und Luft, erhalten.

Im Abschnitt III zeigten wir, daß man bei dem Versuch von Hoppe-Seyler Wasser + Luft durch Wasserstoffsuperoxyd + Kohlensäure-Gas ersetzen kann, wobei die zur Entfärbung von Indigo nötige Zeit dieselbe bleibt.

Bei einer Wiederholung des Bachschen Versuchs bestimmten wir die Konzentration der vom Palladium-Blech abgegossenen Flüssigkeit zu 0.1 g Wasserstoffsperoxyd pro Liter. Im Abschnitt IV sahen wir, daß Wasserstoffsperoxyd durch Palladiumwasserstoff leicht gespalten wird. Nimmt man z. B. eine Wasserstoffsperoxyd-Lösung von 0.4 g im Liter und leitet durch diese bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff Kohlensäure hindurch, so fällt die Konzentration rasch ab: Nach 10 Min. beträgt dieselbe nur noch 0.2 g pro Liter, und nach weiteren 5 Min. hat man nur noch 0.1 g im Liter. Gießt man jetzt die Flüssigkeit ab und fügt 0.3 ccm Indigo-Lösung (0.01-proz.) hinzu, so erfolgt die Entfärbung ebenfalls in 2 Stdn.

Man ersieht daraus, daß diese Flüssigkeit aktiver ist als das gewöhnliche Wasserstoffsperoxyd von derselben Konzentration, welche die Entfärbung erst nach 7 Stdn. zu bewirken imstande ist. Diese aktive Flüssigkeit ist beim Zusammenwirken von Wasserstoffsperoxyd, Palladiumwasserstoff und Kohlensäure-Gas entstanden, und zwar ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Es ist kaum anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen das Wasserstofftetroxyd von Bach entstehen könnte.

Leitet man durch die Phase Wasserstoffsperoxyd-Lösung + Palladiumwasserstoff längere Zeit Kohlensäure hindurch, so fällt die Konzentration an Wasserstoffsperoxyd auf 0. Die abgegossene, wasserstoffsperoxyd-freie Flüssigkeit vermag Indigo-Lösung nicht zu entfärben. Sie reagiert weder mit Permanganat noch mit Jodzink-Stärke, selbst nicht in Gegenwart von Ferrosulfat. Man braucht aber nur geringe Mengen verdünnter Wasserstoffsperoxyd-Lösung (0.1 g pro Liter) hinzuzufügen, um die entfärbende Wirkung nach Verlauf von 2 Stdn. aufs neue herzustellen.

Um sicher zu geben, stellten wir parallele Kontrollversuche daneben. Dieselbe Wasserstoffsperoxyd-Menge, welche in der vom Palladiumwasserstoff-Blech abgegossenen Flüssigkeit die Entfärbung von Indigo in 2 Stdn. bewirkt hatte, benötigte dazu in destilliertem Wasser 7 Stdn.

Demnach muß man annehmen, daß in Gegenwart von Palladiumwasserstoff Wasserstoffsperoxyd unter Spaltung ganz geringe Mengen eines weder auf Permanganat, noch auf Jodzink-Stärke wirkenden Stoffes erzeugt, welcher auf die Oxydation von Indigo durch Wasserstoffsperoxyd eine aktivierende Wirkung auszuüben vermag.

Es scheint, daß Palladiumwasserstoff unter dem Einfluß von Wasserstoffsperoxyd eine Art Peroxydase zu bilden vermag; diese letztere soll als Ferment die Eigenschaft besitzen, die Oxydationsenergie des Wasserstoffsperoxyds frei zu machen. Man gewinnt die peroxydase-haltige Flüssigkeit sehr leicht durch Einleiten von Kohlensäure in Wasserstoffsperoxyd-Lösungen in Gegenwart von Palladiumwasserstoff, bis die Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd verschwindet.

Man kann einfach die beiden Ingredienzien (Palladiumwasserstoff + Wasserstoffsuperoxyd-Lösung) miteinander längere Zeit (einige Stunden) stehen lassen, um die aktive Flüssigkeit zu erhalten. Letztere entsteht ohne Mitwirkung von Luft-Sauerstoff, nur infolge Spaltung von Wasserstoffsuperoxyd durch Palladiumwasserstoff; es kann demnach von der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Wasserstoffsuperoxyds hier keine Rede sein.

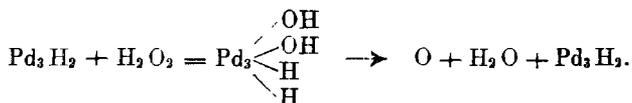
Zahlreiche von uns ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß weder Palladium als solches mit Wasserstoffsuperoxyd, noch Palladiumwasserstoff mit Wasser allein imstande ist, der Flüssigkeit die aktivierenden Eigenschaften zu verleihen.

Der aktive Zustand zeigt sich ausschließlich beim Zusammenwirken von Wasserstoffsuperoxyd und Palladiumwasserstoff. Die zu erreichende Aktivität des entstandenen Wassers verliert sich selbst beim Überdestillieren nicht; die Flüssigkeit läßt sich filtrieren, und selbst nach 8 Monate langem Stehen im verschlossenen Gefäß bleibt der Effekt derselbe.

Es ist uns nicht gelungen, Spuren von Palladium-Metall oder etwaiger Palladium-Verbindungen in dieser aktiven Flüssigkeit nachzuweisen.

Wir haben es hier offenbar mit außerordentlich geringen Mengen einer Substanz vom Charakter einer anorganischen Peroxydase zu tun, welche vorläufig analytisch nicht nachgewiesen werden kann. Anscheinend liegt hier die oligodynamische Wirkung irgend einer Verbindung vor.

Bildung und Zerfall der vermeintlichen Verbindung könnte man schematisch folgendermaßen deuten:



Das frei werdende Sauerstoffatom übernimmt dann die Oxydation. Auf diese Weise wird der labile Zustand von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Palladiumwasserstoff erklärlich.

Zusammenfassung.

1. Der Sauerstoff der Luft bei dem Versuch von Hoppe-Seyler wirkt nur dadurch, daß er mit Palladiumwasserstoff Wasserstoffsuperoxyd bildet.

2. Beim Zusammenwirken von Palladiumwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd muß die Bildung einer komplexen Verbindung angenommen werden, welche die Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxyds zu beschleunigen vermag.

3. Schon minimale Mengen dieser Verbindung sind imstande, einen aktivierenden Einfluß auf die Wasserstoffsperoxyd-Wirkung auszuüben.

4. Unser Versuch, welcher auch in Abwesenheit von Luft-Sauerstoff ein positives Resultat ergeben hat, beweist, daß die Annahme Bachs betreffs Bildung und Existenz eines Wasserstofftetroxyds unter den gegebenen Bedingungen nicht richtig sein kann.

**53. Karl Freudenberg und Wilhelm Szilasi:
Berichtigung.**

(Eingegangen am 7. Dezember 1922.)

Wir haben versäumt, auf S. 2815 unserer Abhandlung über das Chinesische Tannin¹⁾ hinzuzufügen, daß die dort beschriebene Darstellung des hochdrehenden Tannins nur dann gelingt, wenn das Roh-tannin vom Drehungswerte $+90^{\circ}$ längere Zeit in wäßriger Lösung mit Tonerde in Berührung war.

¹⁾ B. 55, 2813 [1922].

Berichtigung.

Jahrg. 55, S. 3911, Fußnote lies: B. 54, 2492 [1921] statt: B. 55, 2492 [1922].