

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation

Engler, Carl

Braunschweig, 1904

Atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse

[urn:nbn:de:bsz:31-266577](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266577)

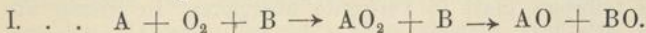
reagierende Körper (indirekter Autoxydator) durch eine Vorreaktion des dritten Körpers (Pseudoautoxydator) gebildet wird, und diese bezeichnen wir als molekulare Autoxykatalyse.

Selbstverständlich kann jede molekulare Autoxykatalyse noch eine atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse zur Folge haben.

Die atomistische, durch eine gewöhnliche chemische Reaktion bedingte Sauerstoffübertragung ist ihrer ursächlichen Wirkung nach zu unterscheiden von den häufig sich abspielenden dynamisch-chemischen Übertragungen, bei welchen der erste Vorgang eine Dissoziation ist, bewirkt durch Wärme, Licht, Elektrizität, Oberflächenspannung, Kapillarität, also irgend eine Energiewirkung. Auch diese Art der Übertragung kann sich mit den anderen kombinieren, so daß diese Vorgänge miteinander oder hintereinander verlaufen.

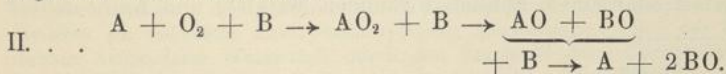
Atomistische oder hemimolekulare Autoxykatalyse.

Bezeichnen wir den atomistischen Überträger (Katalysator) mit A (Autoxydator), den sauerstoffaufnehmenden Körper mit B (Acceptor), so läßt sich gemäß der oben angegebenen Erklärung die atomistische Autoxykatalyse durch folgende allgemeine schematische Gleichung ausdrücken:



Hierher gehört beispielsweise die Übertragung des Sauerstoffs an arsenige Säure durch Natriumsulfit.

Ist aber der bei der primären Sauerstoffübertragung gebildete Körper AO fähig, unter den obwaltenden Bedingungen noch weiteren atomistischen Sauerstoff unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers A abzugeben, so läßt sich der Gesamtvorgang in folgender Weise darstellen:



Als Beispiel mag hier die Übertragung des Sauerstoffs durch Cerosalze an Glukose erwähnt sein (s. S. 113).

Wie aus der obigen Darlegung hervorgeht, betrachten wir

als das Wesen der hemimolekularen Autoxykatalyse nicht unbedingt die fortwährende Regeneration des Katalysators, sondern einzig und allein die Funktion desselben, Sauerstoff an andere Körper atomistisch zu übertragen. Die bis jetzt als eigentliche katalytische Übertragung des Sauerstoffs angesehenen Fälle, bei welchen die Regeneration des Katalysators stattfindet, bilden daher nach der oben gegebenen Definition nur spezielle Fälle der Autoxykatalyse.

Die hemimolekulare Autoxykatalyse beschäftigt sich also mit der Übertragung des molekularen Sauerstoffs in atomistischer Form durch den Körper A, den Autoxydator, auf einen Körper B, den Acceptor, wobei wir betonen, daß der Körper B im Sinne des Ostwaldschen Begriffs der Katalyse — Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer schon für sich verlaufenden Reaktion — ein solcher sein muß, welcher schon für sich allein, wenn auch mitunter sehr langsam, sich mit Sauerstoff vereinigen kann, mit anderen Worten, er muß oxydabel sein.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir angegeben¹⁾, daß die Metalle ausgesprochene Autoxydatoren sind, und in der Tat kennen wir eine ganze Reihe von Vorgängen, bei welchen dieselben als Überträger des Sauerstoffs (Katalysatoren) wirken.

Ist von den Alkalimetallen bekannt, daß sie bei der Autoxydation teilweise glatt in Peroxyde übergehen, so wissen wir andererseits, daß diese Alkaliperoxyde sehr energische Oxydationswirkungen auszuüben vermögen.

Wird z. B. nach H. Bamberger²⁾ Natriumperoxyd mit Kohle auf 300 bis 400° erwärmt, so gibt dasselbe unter starker Wärmeentwicklung seinen sämtlichen Sauerstoff an Kohlenstoff (Acceptor B) ab und bildet sich der ursprüngliche Autoxydator Natrium (A) zurück. Durch eine geeignete Mischung von Alkalimetall oder einem ähnlich wirkenden Metall³⁾ und Kohle müßte

¹⁾ Siehe S. 53.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 451.

³⁾ Selbstverständlich müßte bei dieser übertragenden Wirkung des Autoxydatoren die als Nebenreaktion verlaufende Bildung von Karbonat, die den Autoxydator mit der Zeit aufbraucht, ausgeschlossen werden.

deshalb eine unverhältnismäßig große Menge Kohle durch freien Sauerstoff unter Umwandlung ihrer potentiellen Energie in kinetische zu Kohlensäure oxydiert werden können. Dieser Prozeß verläuft also nach Schema II.¹⁾

Läßt man dagegen auf Natriumperoxyd noch metallisches Natrium einwirken oder läßt die Verbrennung des Natriums mit einem entsprechenden Überschuß des letzteren vor sich gehen, so überträgt das Natriumperoxyd seinen Sauerstoff atomistisch auf Natrium als Acceptor unter Bildung von Natriumoxyd, welcher Prozeß sich in analoger Weise bei Anwendung von Phosphor, Schwefel, Jod, arseniger Säure, Kohlenoxyd, Zinn und anderen ähnlich sich verhaltenden Stoffen vollzieht, also nach Schema I.²⁾

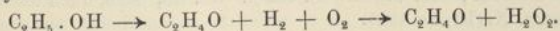
An den Alkalimetallen als Autoxydatoren zeigt sich also in schöner Weise, wie bei dem Verlauf der hemimolekularen Autoxydolyse, je nach Natur und Menge des Acceptors, die atomistische Übertragung des Sauerstoffs entweder unter Regenerierung des Autoxydatoren — Katalysators — oder unter Verbrauch desselben als Oxyd verlaufen kann. Hierin liegt ein Verhalten, welches allen Metallen gemeinschaftlich ist.

In der Tat ist bekannt, daß man durch Vermittelung von metallischem Kupfer größere Mengen von Luftsauerstoff auf organische Stoffe übertragen kann, worauf z. B. auch die technische Darstellung des Formaldehyds, neuerdings auch des Acetaldehyds aus den Alkoholen beruht³⁾. Ein gleiches Verhalten gegenüber

¹⁾ Siehe S. 147.

²⁾ Siehe S. 147.

³⁾ Besonders durch die Arbeiten von Jpatiew (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 596, 3579; Journ. prakt. Chem. (2) 67, 420; Chem. Centralbl. 1903, II, S. 335), auch von Ehrenfeld (a. a. O. [2] 67, 428), ferner von Sabatier und Senderens (Compt. rend. 136, 738, 921, 983; Chem. Centralbl. 1903, I, S. 955, 1118, 1212) wurde gezeigt, daß die Alkohole unter Wirkung der Wärme in Aldehyde und Wasserstoff zu zerfallen vermögen. Es ist deshalb bei der Oxydation der Alkohole durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Metallen ein indirekter Autoxydationsvorgang anzunehmen, wobei der indirekte Autoxydator Wasserstoff durch den Sauerstoff unter Vermittelung der Metalle wegoxydiert wird. Das bei der Oxydation des Alkohols in der Aldehydlampe nachweisbare Wasserstoffperoxyd ist als primäres Produkt dieser Oxydation anzusehen. Der Ausdruck des Vorganges ist daher:



organischen Verbindungen zeigen Silber, Platin usw., auch kann man je nach Wahl der Bedingungen mit Platin als Überträger statt Aldehyd auch Essigsäure erhalten.

Das bekannteste und zugleich technisch wichtigste katalytisch wirkende Metall ist ohne Zweifel das Platin.

Jeder Chemiker kennt das Döbereinersche Feuerzeug, welches auf dem von H. Davy¹⁾ im Jahre 1817 erkannten Prinzip der katalytischen Wirkung des Platins beruht, und wobei durch Vermittelung von Platinschwamm unter Erglügen Wasserstoff mit Sauerstoff vereinigt wird. Die Verbrennung der Alkohole zu Aldehyden bezw. Säuren durch Vermittelung von Platin ist bereits weiter oben erwähnt worden, und allgemein bekannt ist das von Phillips bereits im Jahre 1831 geschilderte, später von F. Wöhler u. Mahla, besonders aber von Cl. Winkler wieder aufgenommene und in neuester Zeit durch die hervorragenden Verdienste der Bad. Anilin- und Sodafabrik, hier insbesondere von Rudolf Knietsch²⁾, zu einem wichtigen Zweig der chemischen Großindustrie gewordene Kontaktverfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Luftsauerstoff (Röstgase), wobei ebenfalls das Platin die vermittelnde Rolle spielt.

Die Ursache dieser katalytischen Eigenschaft des Platins ist dieselbe wie bei allen Metallen und überhaupt bei allen Autoxydatoren im allgemeinen: die ungesättigte Natur desselben³⁾.

Platin wirkt also im Grunde genommen durch eine Zwischenreaktion, also wie in dem vorhergehenden Beispiel das Natrium, bei welchem man die Zwischenstufe in augenfälliger Weise als Natriumperoxyd fassen kann. Und in der Tat zeigt, wie schon längst bekannt ist⁴⁾, mit Luft behandeltes Platin einerseits spe-

Wasserstoffperoxyd bildet mit Wasserstoff evtl. Wasser. Siehe ferner A. Glaessner, (Chem. Centralbl. 1902, II, S. 731): die Bildung von Formaldehyd aus Methylalkohol unter der Mitwirkung kolloidalen Platins usw.

¹⁾ Kopp, Gesch. d. Chemie 4, 226.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 4069.

³⁾ Siehe S. 101.

⁴⁾ Siehe Engler u. L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 1, woselbst die wichtigeren diesbezüglichen Beobachtungen zusammengestellt sind; ferner L. Wöhler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3475, auch dessen Habilitationsschrift, Karlsruhe 1901.

zifische Superoxydreaktionen, anderseits die auch für Natrium charakteristische hälftige und ganze Abgabe des durch Autoxydation aufgenommenen Sauerstoffs. Wirkt das Platin bei den meisten katalytischen Prozessen, gleich dem Natrium in Gegenwart von Kohle, unter Rückbildung des metallischen Platins, so zeigt sein Verhalten gegenüber arseniger Säure, wobei mit Luft behandeltes Platin ebenso wie Natriumperoxyd auch unter nachherigem Luftabschluß die arsenige Säure zu Arsensäure unter Bildung von Arseniat oxydiert¹⁾, daß es ebenso wie Natrium den durch Autoxydation aufgenommenen Sauerstoff unter gewissen Bedingungen auch nur hälftig abgeben kann.

Über die katalytische Wirkung des Platins ist schon eine ganze Reihe verschiedener Ansichten ausgesprochen worden²⁾, wobei man demselben entweder eine mehr mechanische (verdichtende) oder eine mehr chemische Rolle zuschrieb.

Soll auch die Möglichkeit des Einflusses einer Attraktionswirkung des Platins, eine dadurch bedingte Verdichtung der Wirkungssphäre der reagierenden Stoffe nicht als ausgeschlossen angesehen werden, so lassen sich die bisher gemachten Beobachtungen in der Hauptsache doch durch die oben schon kurz erörterte zweite Art der Wirkung des Platins auf dem Wege von Zwischenreaktionen besser veranschaulichen.

Dabei erinnern wir daran, daß wir die autoxydierende Wirkung nicht der gesamten Masse des Platins, sondern jeweils nur den infolge seiner ungesättigten Natur, den obwaltenden äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck) entsprechenden, dissoziierten aktiven Teilchen, also mit ungesättigten Valenzen von höherem Potential, zuschreiben.

Hierzu muß noch bemerkt werden, daß die katalytische Wirkung der Metalle oftmals nicht eine einfache, sondern insofern eine kombinierte ist, als der ungesättigte Charakter des Metalls häufig nicht bloß gegenüber dem einen Komponenten, dem Sauerstoff, sich äußern, son-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 7.

²⁾ Siehe darüber auch Ostwald, Vortrag, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 995, sowie die Arbeiten von Bredig u. a.

dern gleichzeitig auch gegenüber dem anderen in Reaktion tretenden Komponenten, z. B. gegenüber Wasserstoff, in die Erscheinung treten kann. Die aktivierende Wirkung des Metalls kann also dabei eine aus den beiden Wirkungen zusammengesetzte summarische sein.

Da wir wissen, daß Platin und andere Metalle die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs, wahrscheinlich durch Zwischenbildung von Metallhydrüren, ganz wesentlich erhöhen — wir verweisen auf die Arbeiten von Sabatier und Senderens¹⁾, Knövenagel mit Schülern²⁾, ferner H. Gautier³⁾, Leduc⁴⁾ u. a. —, so beschränkt sich die aktivierende Wirkung des Platins bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff jedenfalls nicht bloß auf den Sauerstoff, sondern erstreckt sich auch auf den Wasserstoff, und die Wirkung ist also dabei eine kombinierte, d. h. eine sowohl den Sauerstoff als den Wasserstoff übertragende.

Es darf als eine weitere Stütze und eine Erweiterung der obigen Ausführungen gelten, daß nach dem Befund Winkelmanns⁵⁾ der Wasserstoff bei der Diffusion durch Palladium, sowie durch Platin teilweise in Atome sich spaltet und nur in Form der letzteren durch die Metalle hindurchgeht.

Auch der Einfluß der Metalle auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei den Versuchen von Victor Meyer und Askenasy⁶⁾ gehört hierher.

Wie schon bei der Besprechung der Autoxydationsvorgänge hervorgehoben wurde, können außer den Metallen selbst auch solche Metallverbindungen als Autoxydatoren wirken, die zum Teil noch den ungesättigten metallischen Charakter besitzen. Diese können daher auch als energische Autoxykatalysatoren, also als Sauerstoffüberträger, funktionieren.

Zu den bekanntesten Metallverbindungen dieser Art gehören

¹⁾ Compt. rend. 132, 210; 124, 1358; 128, 1173; 130, 1761; 131, 40, 187; 133, 321; 134, 514, 689, 1127, 1185; 135, 87, 225, 278; 137, 301.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2816, 2823, 2829, 2848, 2857, 2861.

³⁾ Compt. rend. 134, 1108.

⁴⁾ Ibid. 135, 1332; 136, 1254.

⁵⁾ Annal. d. Phys. (4) 6, 104; 8, 388.

⁶⁾ Lieb. Annal. 269, 70.

die in neuerer Zeit bei dem Kontaktschwefelsäureverfahren ebenso wie das Platin technisch verwendeten Sauerstoffverbindungen des Eisens¹⁾, wobei das Eisenoxyd zunächst durch das Schwefeldioxyd zu Eisenoxydul reduziert wird²⁾. Auch dabei lagert sich molekularer Sauerstoff an das Eisenoxydul, und das gebildete Peroxyd oxydiert das Schwefeldioxyd (Acceptor) zu Schwefeltrioxyd unter Rückbildung des Autoxydatoren.

Dieselbe Rolle kommt den Kupferverbindungen bei dem bekannten Deaconprozeß zu, wobei durch die sauerstoffübertragende Wirkung der Kupferverbindungen der Luftsauerstoff den Wasserstoff der Salzsäure unter Ausscheidung von Chlor wegoxydiert.

Ähnlicher Natur sind auch die Vorgänge beim Auerbrenner³⁾, soweit sie sich auf den Chemismus desselben beziehen. Auch hier ist es die Fähigkeit ungesättigter Ceroxyde⁴⁾, in dem Gasgemisch durch abwechselnde Oxydation und Reduktion den Luftsauerstoff auf das brennbare Gas zu übertragen und durch die erzeugte Energie in spezifischer Weise eine stärkere Lichtausstrahlung — neben der durch geringes Wärmestrahlungsvermögen der Cererde verursachten — zu bewirken.

Le Chatelier u. Boudouard⁵⁾, sowie Nernst u. Bose⁶⁾ erklären das Leuchten der heißen Erden dadurch, daß diese infolge ihres geringeren Vermögens, Wärme auszustrahlen, der Temperatur der Bunsenflamme, in der sie sich befinden, näher kommen als andere Stoffe, die ein stärkeres Wärmestrahlungsvermögen besitzen. Wir glauben, daß diese Erklärung nicht im Widerspruch steht mit der Möglichkeit der Mitwirkung eines chemischen Vorganges, der auf das autoxykatalytische Verhalten der Edelerden des Auerstrumpfes zurückzuführen ist. Schon a priori wird man von rein chemischem Standpunkt aus mit Recht behaupten

¹⁾ D. R.-P. Nr. 107995; 108446 vom Ver. chem. Fabriken Mannheim.

²⁾ Siehe Wöhler u. Mahla 1852 (bei Knietzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 4073).

³⁾ Killing, Journ. f. Gasbel. 1896, S. 697; 1903, S. 445.

⁴⁾ Boguslav Brauner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 207.

⁵⁾ Compt. rend. 126, 1861. Siehe ferner Ed. R. Nichols, Journ. Franklin Inst. 150, 374; White und Traver, Journ. Soc. chem. Ind. 1902, S. 1012.

⁶⁾ Physikal. Zeitschr. 1, 290.

können, daß es bei der Leichtigkeit, mit welcher höhere und niederere Oxydationsstufen gerade des Cers ineinander übergehen und unter dem wechselnden Einfluß oxydierender und reduzierender Gase der Bunsenflamme als geradezu auffallend bezeichnet werden müßte, wenn eine autoxykatalytische Wirkung nicht stattfinden würde. Wir erinnern daran, daß ein Auerstrumpf, wenn man ihn in geeigneter Weise einem Leuchtgasluftstrom aussetzt, ein „katalytisches“ Erglühen und Leuchten zeigt, ohne daß dabei Bildung einer Flamme und Erhitzung durch diese eintritt, daß sich hierbei also die Auerstrumpferden gerade so verhalten, wie das notorisch „katalytisch“ wirkende Platin von dem Jeder weiß, daß es ganz in gleicher Weise weiterglühen kann, wenn man es einem Leuchtgasluftgemisch oder anderen oxydierend und reduzierend wirkenden Gasmischungen aussetzt. Auch der Umstand, daß die Edelerden verschiedene Farben aussenden, je nachdem man sie in der Oxydationsflamme oder in der Reduktionsflamme auf gleiche Temperatur erhitzt, weist auf die Mitwirkung chemischer Vorgänge beim Zustandekommen des Auerlichtes hin.

Die Tatsache, daß auf anderem Wege, z. B. durch Elektrizität, ins Glühen versetzte Edelerden die gleichen Lichtmengen ausstrahlen wie die im Bunsenbrenner auf dieselbe Temperatur erhitzten, widerspricht durchaus nicht einer autoxykatalytischen Mitwirkung für letzteren Fall. Ganz geringe Temperaturschwankungen und insbesondere Schwankungen in der Zusammensetzung der mit der Cererde in Kontakt tretenden Gase, wie sie z. B. auch Auer von Welsbach¹⁾ annimmt, genügen, um die Fortdauer des Vorganges unter Annahme von Zwischenreaktionen zu unterhalten. Wir erinnern dabei an die von Nernst²⁾ im Hinblick auf die katalytische Sauerstoffübertragung des Platins betonten Beobachtungen Ruers³⁾ über die Lösung des Platins unter der Wirkung des Wechselstromes. Unter der Annahme größerer oder geringerer sich wiederholender Schwankungen der oben angedeuteten Art kann der aus den Maximal- und Minimaltemperaturen jener Schwan-

¹⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung 44, 661.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 750.

³⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 44, 81; auch Chem. Centralbl. 1903, 1, 917.

kungen sich zusammensetzende Lichteffekt ganz der gleiche sein wie derjenige, der sich aus einer zwischen jenen Grenztemperaturen gelegenen Zwischentemperatur durch elektrisches Erglühen ergibt. Auch Haber¹⁾ hält neuerdings die Möglichkeit eines solchen Vorganges ausdrücklich offen, wenn er auch glaubt, demselben keine größere Bedeutung für die Bildung des Auerlichtes beimessen zu sollen. „Wenn,“ so sagt Haber, „der Strumpf an der Grenze des verbrennenden Gases gegen die Außenluft hängt und diese Grenze rasche rythmische Schwankungen erfährt, kann abwechselnd Luft und Wassergas an den Strumpf treten, und es kann eine Erscheinung, wie sie eben erläutert wurde²⁾, zustande kommen.“ Damit erscheint die hauptsächlich zuerst von Killing³⁾, besonders auch von Bunte⁴⁾ vertretene Auffassung einer neben den physikalischen Phänomenen sich abspielenden autoxykatalytischen Mitwirkung⁵⁾ der Cererde im Auerstrumpf — wenn darin auch nicht die hauptsächlichste Ursache der Lichtemission zu erblicken ist — prinzipiell als den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend.

Hier seien auch die Beobachtungen von O. Brunck⁶⁾ erwähnt, nach denen molekularer Sauerstoff beim Überleiten über erhitztes Manganperoxyd und andere Metalloxyde ozonisiert wird.

Außer den besprochenen katalytischen Wirkungen der Metalle und deren Oxyde sind auch solche von scheinbar neutralen Körpern bekannt, wie z. B. von Kieselgur, Glas, Ton, Kohle usw. Auch bei diesen muß unter den besonderen Bedingungen ihrer katalytischen Wirkung das Auftreten von ungesättigten Valenzen angenommen werden. Dabei können durch Änderung der Bedingungen, z. B. Hitze, Licht usw., freie Valenzen auftreten, die unter gewöhnlichen Umständen nicht zum Vorschein kommen.

Zum Schluß möge noch an die bekannte katalytische Wirkung

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 38, 63.

²⁾ Damit ist gemeint ein Mehrausstrahlen von Licht infolge fortgesetzter Temperaturschwankungen (z. B. zwischen 1400° und 1600°) durch wechselnde Oxydation und Reduktion an den Certeilchen des Strumpfes.

³⁾ Journ. f. Gasbeleuchtung 39, 697.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 5.

⁵⁾ Siehe dagegen E. Baur, *ibid.* 36, 3041.

⁶⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 222.

der wässerigen Lösungen von Metallverbindungen erinnert werden, wie z. B. an die beschleunigenden Oxydationswirkungen der Verbindungen des Kupfers, Mangans, Kobalts, Eisens usw.

So hat z. B. Lothar Meyer¹⁾ eine beschleunigende Wirkung vom Kupfervitriol auf die Oxydation der schweligen Säure durch Sauerstoff nachweisen können, wobei von ihm konstatiert wurde, daß diese Eigenschaft besonders denjenigen Metallsalzen zukommt, die am leichtesten von einer Oxydationsstufe in die andere übergehen.

Ammoniakalische Kupfersalzlösung wird bekanntlich durch Traubenzuckerlösung leicht reduziert, nimmt dann aber aus der Luft sofort Sauerstoff auf, um neuerdings reduziert zu werden, welches Spiel der Oxydation und Reduktion weiter geht, bis der gesamte Zucker oxydiert ist. Von dieser übertragenden Eigenschaft der ammoniakalischen Kupfersalzlösungen kann auch ausgedehnter praktischer Gebrauch gemacht werden, wie das z. B. bei der Darstellung vieler Indophenole mit ausgezeichnetem Erfolg geschieht.

Gleiches gilt für die übertragende Wirkung der Cerverbindungen.

Alle diese übertragenden Wirkungen sind Fälle von Autoxydation, die im ersten Teil dieser Schrift ausführlich beschrieben und behandelt sind. Bei allen diesen Prozessen findet die Übertragung des molekularen Sauerstoffs durch das kontinuierliche Spiel abwechselnder Oxydation und Reduktion der Metallverbindungen statt.

Voraussetzung der Kontinuität des Vorganges ist einerseits die Möglichkeit einer schnellen Absättigung des Überträgers auf dem Ionenweg und andererseits die Gegenwart solcher Stoffe, welche wie Traubenzucker usw. die Eigenschaft besitzen, nicht nur den einen Teil des gebildeten peroxydartigen Sauerstoffs, sondern auch noch den anderen Restteil desselben aufzunehmen, so daß der Katalysator (Autoxydator) zu der ursprünglichen ungesättigten Verbindung zurückverwandelt wird.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3060. Siehe auch A. Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chem. 45, 641.

In allen obigen Fällen, bei denen eine Regeneration des Überträgers stattfindet, ist die Wirkung desselben und damit der Verlauf des Prozesses ein kontinuierlicher und von der Menge des Überträgers mehr oder weniger unabhängiger. Findet aber bei der Katalyse nur eine Übertragung eines Teiles des peroxyartigen Sauerstoffs statt — wie z. B. bei Übertragung des Sauerstoffs durch Vermittelung ammoniakalischer Kupferoxydullösung an Stickstoff der Luft unter Bildung von Nitrit¹⁾, oder bei der Übertragung des Luftsauerstoffs an arsenige Säure durch Vermittelung von Cersalzen, welche nicht wieder zu der ursprünglichen Cer Verbindung, sondern nur zu der Cer Verbindung reduziert werden —, so ist dieselbe durch den Verbrauch des Überträgers begrenzt und der Verbrauch an Katalysator (Autoxydator) steht in einfachem stöchiometrischem Verhältnis zu dem aus dem Acceptor gebildeten Oxydationsprodukt.

Vorgänge dieser und ganz besonders der ersteren Art besitzen für die biologischen Vorgänge in der Zelle eine ganz besondere Bedeutung. (Näheres darüber siehe über die „Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus“, S. 181.)

Bleikammerprozeß.

In den folgenden Ausführungen machen wir einen Versuch, den Bleikammerprozeß im Lichte unserer Autoxydationstheorie einer näheren Betrachtung zu unterziehen und die Hauptvorgänge desselben unter Zugrundelegung der Gesetzmäßigkeiten zu erklären, welche sich bis jetzt bei dem Studium der Autoxydationserscheinungen ergeben haben. Wir gelangen dabei zu einer Auffassung, welche sich zwar in mancher Beziehung an die Ansichten anschließt, welche bisher von anderen Chemikern, insbesondere von Lunge, über diesen schon so viel behandelten Prozeß aufgestellt worden sind, die aber unseres Erachtens in mancher Hinsicht und ganz besonders in Beziehung auf den Primärprozeß der Sauerstoffaufnahme und dann der Übertragung neue Gesichtspunkte enthält.

Der in den Bleikammern wirksame Autoxydator ist nach

¹⁾ Lieb. Ann. 101, 283.