

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

I. Einleitung

[urn:nbn:de:bsz:31-270196](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270196)

I. Einleitung.

I. Autoxydation und Sauerstoffübertragung.

Der Zusammenhang von Autoxydation¹⁾ und Sauerstoffaktivierung wurde zuerst von Schönbein²⁾ gefunden, und diese Erkenntnis führte ihn zur Aufstellung seiner Theorie der Oxydationserscheinungen, die, wie im 18. Jahrhundert die Stahl'sche Phlogistontheorie, trotz der falschen Grundhypothese die geniale kombinatorische Gabe ihres Erzeugers dokumentiert, die gleichen Oxydationserscheinungen unter gemeinsamem Gesichtspunkte zusammenzufassen und auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen. Die Hypothese von der Spaltung des molekularen Luftsauerstoffs durch die Autoxydatoren in negativen Sauerstoff \ominus und positiven \oplus , Ozon und Antozon, ist längst widerlegt, ihre Erfolge in der Zusammenfassung und Aufklärung der langsamen Oxydation und der damit verbundenen Sauerstoffaktivierung, in der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds³⁾ und in der Deutung der Wirkung von Oxydationsfermenten als Katalysatoren⁴⁾ sind unbestritten. Der hohe Reiz, seinen Lieblings- und Lebensgedanken zur allgemeinen Anerkennung zu bringen, liess Schönbein immer neue scheinbare Beweise für die

¹⁾ Traube (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 663) nennt Autoxydation die durch freien passiven Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte Oxydation.

²⁾ Verh. Basl. naturw. Ges. 1858, N. F. II. 113. J. pr. Ch. (1) 99, 14.

³⁾ Verh. Basl. naturw. Ges. 1859. N. F. II.

⁴⁾ J. pr. Chem. (I) 105, 198.

„Polarisierung“ der Sauerstoffmolekel bringen, sei es durch den Nachweis der Bildung von Hydroperoxyd und andern Autozoniden bei der Autoxydation vieler anorganischer¹⁾ und organischer Substanzen, besonders Terpentin,²⁾ durch die Katalyse des Hydroperoxyd-Autozonids vonseiten der Ozonide (Blei- und Mangandioxyd u. a.), sei es durch den Nachweis des Zusammenhangs von Autoxydation und Aktivierung³⁾, oder von „Ozonübertragung“, und ebenso der katalytischen Hydroperoxydzersetzung durch gährungsfähige Fermente, mit der Katalyse des anorganischen „Urbilds aller Gährung“,⁴⁾ des Platins. Ist auch der Zweck dieser Bemühungen nach dem heutigen Stande unserer Erkenntnis nicht erreicht worden, so war er doch die Veranlassung für eine eminent grosse Zahl von äusserst wertvollen qualitativen und qualoquantitativen Versuchen, die wir Schönbein verdanken, so dass die fast vergessene Litteratur darüber eine wahre Fundgrube wissenschaftlicher Goldkörner ist, besonders wichtig und bedeutungsreich, da die Fragen über die Wirkung seines „chemischen Helden“, des Sauerstoffs, welche Schönbein ein halbes Menschenalter bewegten, von neuem und intensiver als je in den wissenschaftlichen Arbeiten unserer Zeit pulsieren.⁵⁾

Zu Schönbeins Ansichten, nach dem Stande vorge-rückterer Erkenntnis modifiziert, bekannte sich in der Folge Hoppe-Seyler,⁶⁾ der die nahen Beziehungen zwischen Autoxydation und Sauerstoffübertragung darthat, die Ursache

¹⁾ Basl. Verh. IV, 3.

²⁾ Ebenda IV, 468.

³⁾ Basl. Verh. II, 368; IV, 591; 788; 799.

⁴⁾ Ebenda II, 9; 43; 280. III, 181; 317.

⁵⁾ Ein ebenso anregender und unterhaltender wie helfender Wegweiser darin ist soeben in der Kahlbaum-Schaer'schen Biographie Chr. Fr. Schönbeins erschienen (Leipzig 1901) als ein neuer Beitrag zu den geistvollen Monographien Georg W. A. Kahlbaum's über das Leben unserer chemischen Geisteshelden.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1551; 16, 117; 22, 2217. Z. f. phys. Chem. 10, 35.

aber, wie Schönbein, in der Spaltung der Sauerstoffmolekel sah, die durch nascierenden Wasserstoff, Phosphor, Eisenoxydul u. a. reduzierende Substanzen herbeigeführt worden sein sollte, und deren einer Teil an den reduzierenden Körper gehen, deren anderer als aktiver Sauerstoff wirken würde.¹⁾ Das zuweilen dabei entstehende Hydroperoxyd sah er als ein sekundäres Oxydationsprodukt des Wassers durch den aktiven Sauerstoff an.

Diesen experimentell nicht ausreichend begründeten Anschauungen widersprach sehr entschieden M. Traube.²⁾ Er wies mit Recht auf die Schönbein'schen Versuche hin, wonach Sauerstoffaktivierung auch durch Substanzen bewirkt wird, die keinen Wasserstoff entwickeln, die auch keine Reduktionsmittel sind, z. B. Platin, Palladium,³⁾ Kupfer, Terpentinöl, und zeigte auch, dass Hydroperoxyd aus Wasser, auch durch die stärksten Oxydationsmittel, nicht entstehen kann, vielmehr ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist und sich daher selbst leicht oxydiert, dass also Sauerstoffmolekeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht spaltbar sind.⁴⁾ Dagegen nimmt Traube bei allen Autoxydationen Spaltung von Wassermolekeln an, deren H_2 mit den O_2 -Molekeln der Luft H_2O_2 bildet, so dass also der ganze Luftsauerstoff erst Hydroperoxyd als primäres Zwischenprodukt, nicht, wie Hoppe-Seyler annimmt, als Nebenprodukt, erzeugen muss,

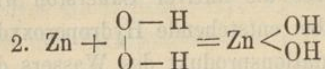
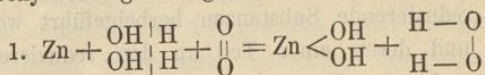
¹⁾ Brodie, J. B. 1850, 248; Clausius, Pogg. Ann. 103, 644; 121, 256; Löw, Z. f. Chem. N. F. 6, 610 und neuerdings van 'tHoff, Z. f. phys. Chem. 16, 441; 22, 34, nehmen gleichfalls Spaltung der Sauerstoffmolekel an.

²⁾ Ges. Abh. nach dem Tode des Verf. herausg. v. H. u. W. Traube, Berlin 1899, S. 393—538.

³⁾ Die entgegenstehenden Versuche Hoppe-Seylers am Palladium wurden mit stark ausgeglühtem Blech vorgenommen, das nach meinen Beobachtungen nur sehr wenig aktiv ist.

⁴⁾ l. cit. S. 434.

das sekundär von den leicht oxydablen Metallen unter Hydroxydbildung zum grössten Teil zerstört wird:¹⁾



Daraus folgert Traube²⁾ weiter, dass der häufig stattfindende Autoxydationsprozess an sich nicht mit der weit selteneren Aktivierung des Sauerstoffs verknüpft³⁾ ist, wie Schönbein und Hoppe-Seyler⁴⁾ annehmen, dass vielmehr bei der Autoxydation „fast der gesamte, in den meisten Fällen aller aufgenommene Sauerstoff auf den autoxydablen Körper selbst übergeht, im Gegensatz zu den durch einen Sauerstoffüberträger bewirkten Verbrennungsprozessen, bei denen der gesamte in Aktion tretende Sauerstoff von dem anwesenden bradoxydablen Körper allein in Beschlag genommen wird“. Die Ursache dieser Aktivierung sieht Traube in einer unaufgeklärten Eigentümlichkeit weniger überhaupt nicht oxydierbarer Stoffe, nämlich der rein katalytisch wirkenden Edelmetalle. Die wenigen Fälle gleichzeitiger Autoxydation und Aktivierung, wie die bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Kupfer sich abspielenden, führt Traube auf Zwischenbildung von Hydroperoxyd zurück, dessen Sauerstoff⁵⁾ sowohl, wie der Luftsauerstoff durch das sekundär

¹⁾ l. c. 557; die gleiche Ansicht entwickelt neuerdings Nef, Lieb. Ann. 298, 296 und F. Haber, Z. f. Elektrochem. VII, 445.

²⁾ l. c. 426/7.

³⁾ Von Traube wird dies bewiesen durch die lebhafteste Autoxydation von Kupfer in Ammoncarbonatlösung, die ohne Oxydation des Carbonats zu Nitrit erfolgen soll. Dieser Vorgang bedarf wahrscheinlich eines sehr hohen Oxydationspotentials; denn Ammoniak oxydiert sich hierbei, und Arsenigsäure wird, wie ich fand, sogar sehr lebhaft und vollständig oxydiert.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1920.

⁵⁾ l. c. 441.

entstehende Palladiummetall zu lebhaften Oxydationen aktiviert wird, beziehentlich auf die Bildung von Kupferoxyd, das ebenfalls katalytisch aktivierend wirken soll. Die in diesem Rahmen nicht Platz findende Autoxydation von Phosphor, bei dem er aber auch schon ein Oxydationsprodukt als aktivierendes Prinzip annimmt, von Benzaldehyd, Triaethylphosphin, Kohlenwasserstoffen, insbesondere Terpentin, und vielen anderen, hauptsächlich organischen Substanzen, welche mit starker Sauerstoffaktivierung vor sich geht, erklärt Traube durch „Mitwirkung des Sonnenlichts“,¹⁾ oder er lässt sie unaufgeklärt. Dieser schwache Punkt der Traube'schen Oxydationstheorie wurde zum Angriffspunkt für ihre Gegner und führte zu ihrem Fall, den die Unmöglichkeit noch beschleunigte, die Autoxydation bei Abwesenheit von Wasser durch sie zu erklären.²⁾

M. Traube hatte bereits den Schönbein'schen³⁾ Versuch bestätigt, wonach im ersten Stadium der Blei- und Zinkautoxydation ebensoviel Molekel Hydroperoxyd als Metall-oxyd entstanden, hatte dies aber nach seiner erwähnten Auffassung zu erklären versucht. Van t'Hoff⁴⁾ und Jorrissen⁵⁾ zeigten nun weiter, dass bei der Autoxydation von Phosphor das Verhältnis von aktiviertem Sauerstoff zu dem von der aktivierenden Substanz selbst aufgenommenen annähernd ein einfaches sei, bei Triaethylphosphin und Benzaldehyd fast genau sich verhalte wie 1:1, woraus ein Zusammenhang von Autoxydation und Aktivierung sich unzweideutig erkennen lässt.

¹⁾ l. c. 444/6.

²⁾ In seinen letzten Lebensjahren hat M. Traube (l. c. 574) übrigens die Möglichkeit einer direkten Sauerstoffaufnahme zugegeben die Sache aber für noch nicht genügend geklärt gehalten.

³⁾ J. pr. Chem. (1) 93, 24.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 16, 441; s. a. Schönbein, J. pr. Chem. (1) 55, 11.

⁵⁾ Ebenda 22, 34.

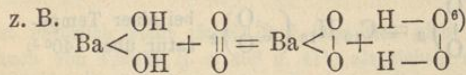
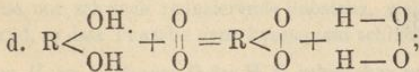
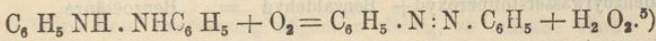
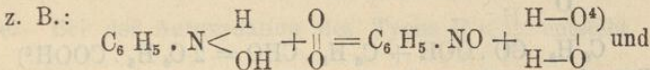
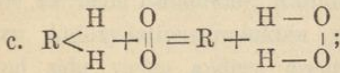
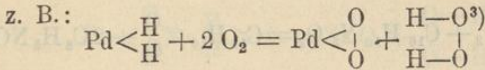
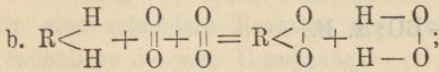
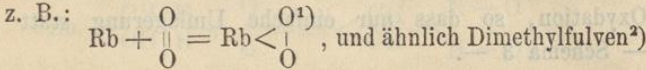
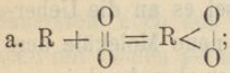
C. Engler¹⁾ endlich klärte durch gemeinsame Arbeiten mit W. Wild, J. Weissberg und W. Frankenstein diese Beziehungen auf, indem er feststellte, dass „bei Autoxydationsprozessen nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen werden unter primärer Bildung von Superoxyden“ (oder bei Gegenwart von Wasser den viel aktiveren Superoxyhydraten), Substanzen, welche, wie das Hydroperoxyd, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen (Acceptoren) abgeben, indem sie selbst (die Autoxydatoren) hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Die Grösse dieser Oxydationsfähigkeit ist natürlich ganz verschieden und hängt von der Beschaffenheit des Autoxydatoren und des Acceptors ab. Demnach ist der „aktivierte Sauerstoff nicht in Gestalt freier Atome, sondern als chemisch gebundener, wenn auch leicht abspaltbarer Sauerstoff vorhanden“. Der Beweis für diesen Verlauf der Autoxydation mit hälftiger Sauerstoffverteilung wurde am Triaethylphosphin und am Benzaldehyd, beim Terpentin und am Dimethylfulven durch quantitative und einwandfreie Bestimmungen erbracht, für Amylen, Hexylen und einige andere Kohlenwasserstoffe ein ähnlicher Verlauf durch quantitative Versuche sehr wahrscheinlich gemacht. Zugleich wurde die Oxydation auch bei Abwesenheit von Wasser²⁾ und von Sonnenlicht³⁾ erwiesen, wenn auch die Beschleunigung der Prozesse durch beide Faktoren zweifellos ist.

Die Autoxydation eines Körpers wird danach in ihren verschiedenen Möglichkeiten durch folgende vier Schemata wiedergegeben :

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1669; 31, 3046—59; 33, 1090—1111; 34, 2933. Fast gleichzeitig und unabhängig von C. Engler wurde eine ähnliche Anschauung von A. Bach (C. rend. 124, 951) entwickelt.

²⁾ C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3050.

³⁾ Jorrissen, Z. f. phys. Chem. 22, 46.



Die sekundäre Umwandlung des nach **a**, **b** und **d** entstandenen Peroxyds geht nach folgenden drei Möglichkeiten vor sich: entweder durch häftige Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs, sei es an dritte Körper, Acceptoren, — es ist das die

1) Erdmann und Köthner, Lieb. Ann. 294, 66.

2) C. Engler u. Frankenstein, Ber. d. d. chem. Ges., 34, 2935.

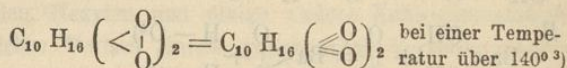
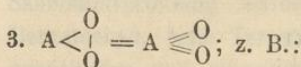
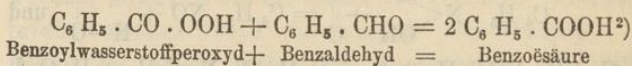
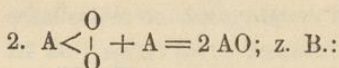
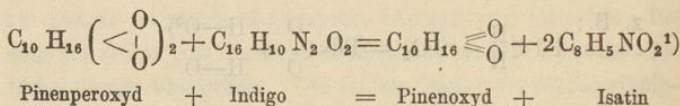
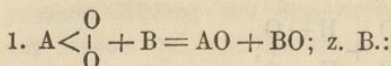
3) C. Engler, ebenda 33, 1104.

4) E. Bamberger u. Baum, ebenda 33, 113.

5) Manchot u. Herzog, Lieb. Ann. 314, 196; 316, 318 u. 331.

6) C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1106.

Sauerstoffaktivierung nach Schema 1 —, sei es an die Ueberträger, die Autoxydatoren, selbst, wobei neue Moleküle derselben oxydiert werden — Schema 2 — oder aber durch innere Oxydation, so dass nur einfache Umlagerung statt hat — Schema 3 —.



Die Hydroperoxydbildung bei der Autoxydation ist, wie Traube⁴⁾ ganz richtig sagt, nicht etwa eine Sauerstoffübertragung auf Wasser; denn Wasser ist nicht oxydierbar, sondern im Gegenteil, wie Traube glaubt, leicht zersetzlich, und er erklärt sie als eine mit der Autoxydation eng verknüpfte Reaktion ergänzender Verwandtschaft, da weder mit

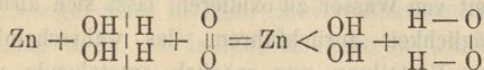
¹⁾ C. Engler, ebenda 33, 1092.

²⁾ v. Baeyer u. Villiger, ebenda 33, 1582.

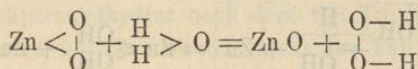
³⁾ C. Engler, ebenda 33, 1100; 34, 2935.

⁴⁾ l. c. 412.

Sauerstoff noch mit Wasser allein das Zink reagiert, wohl aber mit beiden gemeinsam:¹⁾



C. Engler²⁾ dagegen hält die Bildung von Hydroperoxyd für eine sekundäre Reaktion der Autoxydation, für eine gewöhnliche doppelte Umsetzung:

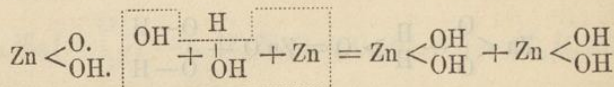


wie sie beim Rubidium-, Kalium- und Natriumperoxyd, sowie den Autoxydationsprodukten von Pinen, Triäthylphosphin und sehr vielen andern organischen Peroxyden beobachtet wurde. Bei der Autoxydation des Typus $\text{R} < \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ entsteht

¹⁾ Wäre diese Anschauung allgemein richtig, so müssten starke Reduktionsmittel am meisten Hydroperoxyd erzeugen. Kupferchlorür, eine nur schwach reduzierende Substanz, giebt aber sehr viel Hydroperoxyd, so dass Traube ganz konsequent schliesst, dass die Verwandtschaft von H_2 im H_2O zum O des H_2O schwächer wäre als zum $\begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$ im $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$. Das ist natürlich nicht richtig und lässt sich nicht vereinbaren mit dem auch von Traube (l. c. 408 u. 411) als richtig anerkannten Satz Weltziens, dass H_2 im H_2O_2 viel weniger fest gebunden ist als im Wasser, und H_2O_2 grade deshalb stark reduziert. Es ist jedoch die Möglichkeit zuzugeben, dass speziell zwischen Zn , $\text{Zn} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{H} \\ \text{OH} \cdot \text{H} \end{array}$ sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, den bei der Autoxydation hinzutretender molekularer Sauerstoff stört unter Hydroperoxydbildung (vergl. dazu Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1471). Dafür spricht der Umstand, dass nach Traube (l. c. 522) auch durch das $\text{H}_2 =$ absorbierende Palladium dieser Gleichgewichtszustand in der Richtung der Zinkoxydhydratbildung gestört wird. Es bildet aber auch Kupfer, Zinn und Magnesium in Alkali, und Aluminium in Ammoniaklösung, wo also Wasserstoffbildung ausgeschlossen ist, beim Luftdurchleiten Hydroperoxyd, Aluminium in Alkali, wo also Wasserstoff entwickelt wird, dagegen nicht (Kappel, Arch. d. Pharm. [3] 20, 574; 24, 897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3053.

das Hydroperoxyd als primärer und direkter Vorgang. Die von Traube nachgewiesene Unfähigkeit des Zinks, sich bei Abwesenheit von Wasser zu oxidieren, lässt sich alsdann auf die Unmöglichkeit zurückführen, das wahrscheinlich bei nicht feiner Verteilung nur spärlich entstehende und das übrige metallische Zink nicht weiter oxydierende Zinkperoxyd in das stark oxydierende Peroxyhydrat umzuwandeln:



Auf die besonders starke Aktionsfähigkeit der Peroxyhydrate machten zuerst C. Engler und J. Weissberg¹⁾ aufmerksam, und auch nach v. Baeyers²⁾ Untersuchungen werden die zweiseitig substituierten Peroxyde erst reaktionsfähig durch Hydrolyse zu Peroxyhydraten. Da Zinkperoxyhydrat nach R. Haass³⁾ Untersuchungen gegen Wasser ziemlich beständig ist — es entsteht aus Zinkhydroxyd und Hydroperoxyd —, so ist es begreiflich, dass sich nur eine minimale Menge Hydroperoxyd bildet, und ebenso verständlich nach obiger Gleichung ist die von Traube für eine Folge der Wasserspaltung angesehene Bildung von Zinkhydroxyd, anstatt Zinkoxyd, bei der Autoxydation. Es wäre auch denkbar, dass in wässriger Lösung die O₂-Molekel zur Hälfte aufgespalten ist zu $\begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$, wodurch die Anlagerung leichter vor sich gehen wird, ebenso wie Engler⁴⁾ als Ursache der Oxydationsbeschleunigung im Sonnenlicht diese Aufspaltung der Valenzen annimmt, die auch von Boden-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3054 u. 33, 1104.

²⁾ Ebenda 33, 1574.

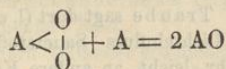
³⁾ Ebenda 17, 2254.

⁴⁾ Ebenda 33, 1109, s. a. Bodländer, Langsame Verbrennung 1899, S. 391, 400 u. 405.

stein¹⁾ für die Beschleunigung der Jodwasserstoffzersetzung im Sonnenlicht wahrscheinlich gemacht ist.

Der Mangel einer heftigen Sauerstoffaktivierung für die Verbrennung z. B. von Indigo, Kohlenoxyd, Oxalsäure, bei der Autoxydation von Zink — eine schwache Oxydation von Indigo bei der Zinkoxydation konstatierte übrigens Traube²⁾ — erklärt sich aus der weit leichteren Oxydierbarkeit des Zinks als des Kohlenoxyds und der Oxalsäure durch das primäre Zinkperoxydhydrat nach dem von Engler gegebenen obigen Schema 2. Da, wo das nicht der Fall ist, wie bei der Autoxydation des Kupfers, tritt in der That lebhaftere Sauerstoffübertragung ein: Ammoniak wird nach Berthelot hierbei zu Nitrit verbrannt, in Ammoncarbonatlösung konnte ich durch Kupfer Arsenigsäure zu Arsensäure oxydieren, s. Abschn. III, Kap. 1. Zink aktiviert Sauerstoff nicht in ammoniakalischer Lösung,³⁾ weil es dabei reduzierenden Wasserstoff entwickelt,⁴⁾ was Kupfer nicht thut. In saurer Lösung tritt allerdings auch durch Kupfer keine Aktivierung ein,⁵⁾ weil dort das Kupferperoxydhydrat Hydroperoxyd bildet, dessen Peroxydsauerstoff nur mässig aktiv ist.

Dass Moritz Traube auf dem Irrtum einer allgemeinen Wasserspaltung bei der Autoxydation und der vermeintlichen Unabhängigkeit von Sauerstoffaufnahme und -Übertragung so lange beharren konnte, erklärt sich daraus, dass die zur experimentellen Behandlung von ihm gewählten Objekte, nämlich die unedlen Schwermetalle Zink, Blei und Eisen, gerade einen extremen glatten Fall des Schemas darstellen



¹⁾ Z. f. phys. Chem. 22, 33.

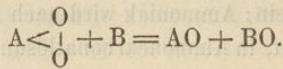
²⁾ l. c. 401 u. 521.

³⁾ Traube, l. c. 401.

⁴⁾ Derselbe, 418.

⁵⁾ Derselbe, 401.

Die Umwandlung geht hier entsprechend der sehr leichten Oxydierbarkeit des Autoxydators durch das Superoxyd äusserst schnell vor sich, und von dem Superoxyd oder seinem Hydrat, von seiner aktivierenden Wirkung oder dem Umsetzungsprodukt mit Wasser sind daher nicht mehr als Spuren zu bemerken, im Gegensatz zu den erwähnten andern Beispielen, Benzaldehyd, Terpentin u. s. w., bei deren Autoxydation, je nach der geringeren oder grösseren Oxydierbarkeit des Autoxydators bei gewöhnlicher Temperatur, mehr oder weniger Peroxyd fassbar oder durch seine aktivierende Wirkung mit hälftiger Sauerstoffteilung nachweisbar wird, dem Schema entsprechend



Die Möglichkeit, das Peroxyd zu beobachten, hängt davon ab, dass die Superoxydbildung mit grösserer Geschwindigkeit verläuft, als die sekundäre Oxydation.¹⁾ In allen diesen Fällen bleibt aber ein Teil des Sauerstoffs bei dem Autoxydator zurück. Er wird zu gewöhnlichem Oxyd, und seine Wirksamkeit hört nach dieser einmaligen Aktivierung auf.²⁾

¹ Engler, l. c. 33, 1100.)

²⁾ Traube hat schon 1858 in seiner „Theorie der Fermentwirkungen“ beim Terpentin und Benzaldehyd auf die Thätigkeit der Autoxydatoren hingewiesen, den aufgenommenen aktiven Sauerstoff bei Abwesenheit von Acceptoren auf sich selbst, auf Moleküle des Autoxydators zu übertragen, eine Reaktion, an welcher C. Engler (l. c. 31, 3052 u. 33 1093) jüngst durch elegante quantitative Versuche bei verschiedenen Temperaturen den Zusammenhang von Autoxydation und Aktivierung gezeigt hat, und die hierdurch zu einer Hauptstütze seiner Autoxydationslehre geworden ist. Traube sagt dort (l. c. 93): „Terpentin besitzt die Eigenschaft, unter Lichteinfluss Sauerstoff aufzunehmen; diesen Sauerstoff vermag es sehr leicht an andere Körper ohne Mithilfe des Lichtes abzugeben. Bei gewöhnlicher Temperatur hat dieses Öl die Eigenschaft, den aufgenommenen Sauerstoff ohne innere Veränderung seiner Substanz zu behalten; wird es erhitzt, so tritt derselbe, wenn kein anderer Körper gegenwärtig ist, an die Bestandteile des Öles selbst, wodurch dieses natürlich von da ab die Fähigkeit verliert, fernerhin oxydierend zu wirken. Ähnlich wie Terpentinöl verhält sich Bitter-

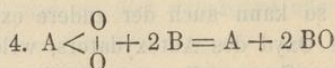
Wie in dem von Traube untersuchten extremen Falle die Autoxydation fast ohne sichtbare Sauerstoffaktivierung vor sich geht, so kann auch der andere extreme Fall eintreten, dass das Oxyd des Autoxydators, welches nach hälftiger Abgabe des Sauerstoffs zurückbleibt, oder auch das durch innere Umlagerung entstandene Dioxyd, von dem Acceptor weiter reduziert wird, so dass auf diese Art der aufgenommene gesamte Sauerstoff übertragen wird, die Aktivierung daher scheinbar ohne Autoxydation vor sich geht. Dieser Vorgang tritt dann ein, wenn die freiwerdende Energie bei der Sauerstoffanlagerung und auch diejenige der Umlagerung des primären Produkts, nach Schema 1 oder 3 (S. 8) der Oxydation, kleiner ist als die bei der darauffolgenden

mandelöl. Wird dieses letztere im Sonnenlicht mit Luft geschüttelt, so nimmt es Sauerstoff auf, verwandelt sich in eine Verbindung, die nichts anderes sein kann als Benzoylwasserstoffoxyd und die Fähigkeit in hohem Grade besitzt, andere Stoffe, Guajak tinktur, Indiglösung, Jodkalium, sofort zu oxydieren. Bleibt das Benzoylwasserstoffoxyd nur kurze Zeit sich selbst überlassen, so überträgt es den aufgenommenen Sauerstoff an einen seiner eigenen Bestandteile, auf den mit dem Benzoyl verbundenen Wasserstoff, und es entsteht Benzoëssäure, die die Fähigkeit, oben genannte Stoffe zu oxydieren, nicht mehr besitzt.“

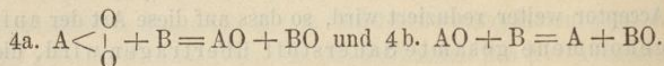
Es ist bedauerlich, dass Moritz Traubes Abhandlungen ihrer Zeit nicht die gebührende Beachtung fanden, und gar zu schnell der Vergessenheit anheimfielen. So mag es gekommen sein, dass Traube selbst ein Vierteljahrhundert später sich der Bedeutung der erwähnten Beobachtungen für die Lehre der Autoxydationserscheinungen nicht bewusst wird, vielmehr auf Grund der späteren (1882/3) Versuche an den Metallen die oben skizzierte Theorie von der Wasserspaltung bei der Autoxydation aufstellt, während er die früher für „höchst interessant“ gehaltenen Beobachtungen Schönbeins am Terpentingöl und Benzaldehyd als nebensächlich unaufgeklärt lässt.

Das in Berlin bei Ferd. Dümmler erschienene kleine Werk ist in dem neu herausgegebenen „Gesammelten Abhandlungen“ Moritz Traubes auf S. 68—147 abgedruckt, und die durch vollendete Klarheit und strengste Logik ausgezeichneten Gedanken des vortrefflichen Experimentators, der den ganzen Zusammenhang zwischen Fermenten und anorganischen Katalysatoren bereits kennt, der gegenwärtig durch Bredigs Arbeiten über „anorganische Fermente“ wieder aktuelles Interesse gewinnt, bergen sehr viel des Interessanten und Anregenden.

Reduktion statthabende, und er lässt sich durch folgendes neue Gesamtschema ausdrücken:



oder bei Unterscheidung des Zwischenstadiums:



Der Autoxydator regeneriert sich also dabei ganz oder auch nur teilweise, je nach der grösseren oder geringern Geschwindigkeit, mit der das Zwischenoxyd (AO) sich reduziert, welches im ersten Stadium der Übertragung entsteht. Dabei lassen sich in der Hauptsache drei Arten von Sauerstoffüberträgern (A) unterscheiden:

I. Die Edelmetalle und Halbedelmetalle, und bei der leichten Zersetzbarkeit ihrer hierbei als Zwischenoxyde entstehenden Oxyde naturgemäss auch diese.

II. Die Oxyde und Salze solcher Elemente, insbesondere vieler Metalle, welche infolge leicht wechselnder Valenz durch leichten Übergang von verschiedenen Oxydationsstufen ineinander zur Anlagerung von Sauerstoffmolekel disponiert sind.

III. Die Oxydationsfermente oder Oxydasen des tierischen und pflanzlichen Organismus.

2. Die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung.

Viele der durch ebengenannte drei Gruppen bewirkten Prozesse wurden bisher infolge der fortgesetzten Regenerierung der Überträger, und ihrer damit verbundenen fast unbegrenzten Wirksamkeit, als katalytische angesehen. Nach der von Ostwald¹⁾ gegebenen Definition ist die reine Katalyse — z. B. die negative Katalyse allgemein²⁾, die Zucker-

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 15, 706; 29, 190; 34, 511.

²⁾ Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 518 u. Z. f. phys. Chem. 26, 493.

invertierung durch Säuren, die autokatalytische Invertierung¹⁾, die Veresterung u. a. — die Beschleunigung eines langsam verlaufenden umkehrbaren chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes ohne Änderung des Gleichgewichts, proportional der Konzentration des Katalysators, und setzt daher auch für die Umkehr des Vorganges eine Beschleunigung durch den gleichen Katalysator voraus. Bei den Sauerstoffübertragungen, welche durch Einschaltung von Zwischenreaktionen ermöglicht werden, wird in der Regel eine Beschleunigung des umgekehrten Vorganges ausgeschlossen sein und ist auch noch nicht beobachtet worden.²⁾ Viele von ihnen — z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Indigo und Sauerstoff — verlaufen auch, trotzdem sie stark exothermischer Natur sind, ohne Katalysator und bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst, wenigstens nicht messbar während einer absehbaren Versuchszeit,³⁾ so dass für solche Katalysen nunmehr besser die von J. Wagner⁴⁾ in einer sehr lesenswerten Arbeit „über den Einfluss der Katalysatoren“ vorgeschlagene Bezeichnung Pseudokatalyse anzunehmen ist, worunter Reaktionen verstanden werden sollen, welche Verwirklichung oder Beschleunigung (Umsatzvergrößerung) durch den Umweg über eine oder mehrere Zwischenreaktionen erfahren. Natürlich muss das Endprodukt der gesamten Arbeitsleistung positiv sein⁵⁾, während

¹⁾ Euler, ebenda 32, 348.

²⁾ Nach Deville (J. B. 1863, 27) wird Wasser in einer Platinröhre auch nahe dem Platinschmelzpunkte nicht zersetzt.

³⁾ Es giebt auch Reaktionen, die von Platin in ihrer Geschwindigkeit nicht nur, sondern auch in ihren Produkten geändert werden. So entstehen nach Reiset u. Millon (J. B. v. Berz. 24, 28) aus Ammoniumnitrat ohne Platin beim Glühen bekanntlich Stickoxydul, mit Platin aber Stickstoff und Salpetersäure. Ebenso geben Harnstoff und Weinsäure beim Erhitzen ganz andere Produkte mit Platin wie ohne dasselbe.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 28, 78.

⁵⁾ Hüfner, J. pr. Chem. (2) 10. 395.

jedoch in einzelnen Perioden der Effekt auch negativ sein darf¹⁾.

Moritz Traube²⁾ hat bereits in seiner erwähnten Theorie der Fermentwirkungen die Ansicht vertreten, dass die Wirkung der katalytischen Sauerstoffübertragung — er nennt den Vorgang Sauerstoffdialyse — auf abwechselnde Oxydation und Reduktion zurückzuführen ist. Er sagt darüber: „Befindet sich neben einem Körper A, der die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aus der Luft direkt aufzunehmen, ein Körper B, dem diese Fähigkeit abgeht, der aber das Vermögen besitzt, den bereits oxydierten Körper A zu reduzieren, so erfolgt allemal eine Dialyse, d. h. die Oxydation einer unbegrenzten Menge von B an der Luft durch Vermittlung einer kleinen Quantität A“. Als Grund für die Erscheinung, den Sauerstoff auffallend leichter anzuziehen, als andere Körper es thun, nennt Traube³⁾ den verschwindend kleinen „molekulären Widerstand“ von A gegen den Ausgleich seiner Affinitäten, der bei B gegenüber Sauerstoff sehr gross ist; denn bekanntlich⁴⁾ kann aus den energetischen Bedingungen eines Gebildes allein die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abgeleitet werden.

Euler⁵⁾ giebt den Mangel an reaktionsfähigen Ionen als Grund an, wodurch auch die begünstigende Wirkung des Wassers als bestjonisierender Substanz ihre Erklärung findet — z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff — so dass der Katalysator nur ein Jonenvermehrer ist; ähnlich nimmt Bodländer in seiner sehr gründlichen Monographie „Über langsame Verbrennung“⁶⁾ als Ursache katalytischer Oxydation, wenigstens bei den Edelmetallen und Mangandioxyd, eine Fähigkeit der Katalysa-

¹⁾ van 'tHoff, Vorlesungen I, 208.

²⁾ l. c. 92.

³⁾ l. c. 135.

⁴⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, 295.

⁵⁾ Z. f. phys. Chem. 36, 663.

⁶⁾ Stuttgart, 1899, S. 395, 421 u. 431.

toren an, die Sauerstoffmolekel in Atome zu spalten, bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds aber die Atome zu Molekeln zu vereinigen, um sie dann als Gas zu entbinden.

Ostwald¹⁾ nennt den rätselhaften Widerstand, den metastabile selbst stark exothermische Systeme, wie Aluminium und Sauerstoff, Methan und Sauerstoff, oder Knallgas ihrer Umwandlung entgegensetzen, den passiven, ohne damit freilich eine Erklärung geben zu wollen, und er fasst die Aufgabe des Katalysators bei Überwindung dieses passiven Widerstandes als die eines Schmiermaterials²⁾ auf. Dieser sehr zutreffende Vergleich legt einen Schluss auf die Art katalytischer Oxydation als einer gewöhnlichen chemischen Affinitätswirkung nahe. Lläuft eine Axe a in einem Lager b, so ist zur Berechnung der Energieverhältnisse die Reibung zwischen a und b ein wichtiger Faktor, der sich sofort ändert bei Anwendung eines Schmiermittels, da dann nur noch die geringere Reibung von a und b gegenüber dem Schmiermittel zur Berechnung kommt. Im Knallgas ist die Reibung zwischen a und b der passive Widerstand. Bei Einführung des Katalysators Platin als Schmiermaterial ist nicht mehr der passive Widerstand zwischen a und b, sondern der zwischen a und Platin und der zwischen Platin und b vorhanden, und wenn diese kleiner sind als der zwischen a und b, so kann sich nunmehr der Vorgang abwickeln, trotzdem die freie Energie nur die gleiche ist wie vorher, d. h. es geht die Reaktion von Platin und Sauerstoff und die von Platinsauerstoff und Wasserstoff vor sich, anstatt der einfachen Knallgasvereinigung.

Die enorme Beschleunigung, welche solche Reaktionen durch Pseudokatalyse, also durch Einschaltung von Zwischenreaktionen erfahren, wird natürlich nur verständlich, wenn diese Zwischenreaktionen viel schneller sich abspielen als

¹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II, 1. 514, 517 u. II, 2. 295.

²⁾ Grundlinien d. anorg. Chem. (1900) S. 110.

der direkte Vorgang, d. h. wenn sie ohne den passiven Widerstand verlaufen und daher der Energiezufuhr entbehren können, welche metastabile Systeme zur Umwandlung bedürfen. Diese notwendige Energiezufuhr kann sehr klein sein, bei Knallgas nur ein winziger Funken, nur so viel, um die Temperatur lokal bis zu der Höhe zu steigern, dass der passive Widerstand, der von der Temperatur abhängig ist, an diesem Punkte gleich null wird. Durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme werden dann weitere Molekel auf diese Temperatur gebracht, so dass der Katalysator bei genügend exothermischen Reaktionen nur zu Beginn seine Wirksamkeit zu entfalten braucht. Der Vorgang ist vergleichbar im Prinzip mit der Hefner-Alteneck'schen Differentialbogenlampe oder noch besser mit dem Nernst'schen Glühlichtregulator, wo durch Nebenschlussaktion die Hauptleitung solange erwärmt wird, bis ihr Widerstand gegen den Stromdurchgang gebrochen und durch weitere Erwärmung allmählich sogar geringer geworden ist als der im Nebenschlusse, worauf die Wirkung des letzteren aufhört. Dieses Bild zeigt zugleich, dass die Aktion des Hauptorgans sich zu der des Nebenorgans in jedem Moment addieren muss, zeigt aber auch, dass die des ersteren anfangs praktisch zuweilen gleich null sein kann, wenn auch die Erfahrung zu der Auffassung führt, dass alle, ihren energetischen Verhältnissen nach möglichen Umsetzungen eines Systems auch wirklich erfolgen müssen, allerdings mit unbekannter und zuweilen unmerklicher Geschwindigkeit.

Die in umfassender Verallgemeinerung zuerst von Traube gegebene Deutung der katalytischen Sauerstoffübertragung als abwechselnder Oxydation und Reduktion war speziell für die Knallgaswirkung des Platins schon vor Traube von dela Rive¹⁾ vertreten worden, während

¹⁾ Pogg. Ann. 46, 490.

sie von Schönbein¹⁾, ebenfalls vor Traube, aber nach de la Rive für die Hydroperoxydkatalyse durch Alkalien und Silber als „zweifellos“ angenommen und am Bleidioxyd später²⁾ bewiesen worden war. Weitere Stützpunkte für diese Anschauung wurden dann von Brodie,³⁾ Bayley⁴⁾ und Weltzien⁵⁾ geliefert, besonders aber durch Schönes⁶⁾ quantitative Bestimmungen der Hydroperoxydzersetzung durch Baryt und Alkalien erbracht. Die Annahme abwechselnder Bildung und Zersetzung von Zwischenoxyden bei der Platin-katalyse des Hydroperoxyds wurde zuerst von Fairley⁷⁾ gemacht.

Dass superoxydartige Zwischenprodukte bei der Aktivierung des Sauerstoffs entstehen, ist nicht nur überaus häufig durch den Nachweis dieser Produkte sicher gestellt, sondern es ist in einigen Fällen sogar durch ihre quantitative Bestimmung und selbst durch ihre Isolierung der Verlauf der Reaktion im Sinne der obigen Ausführungen bewiesen worden.⁸⁾ Diese Erscheinung hat auch durchaus nichts Ungewöhnliches, sie entspricht im Gegenteil völlig der sehr wichtigen Ostwald'schen Stufenregel,⁹⁾ nach welcher „bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne von den möglichen Produkten nicht die beständigsten zuerst entstehen, sondern

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 37, 139.

²⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 98.

³⁾ Pogg. Ann. 120, 319.

⁴⁾ J. B. 1879, 180. — Für die Hydroperoxydzersetzung durch Platin nahm Bayley allerdings im Gegensatz zu dieser chemischen eine physikalische Katalyse an.

⁵⁾ Lieb. Ann. 133, 152.

⁶⁾ Ebenda 192, 236; 193, 287.

⁷⁾ J. B. 1877, 207.

⁸⁾ jüngst wieder am Hexylen und Dimethylfulven von C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2939; s. a. Biltz, ebenda 33, 2295; Bamberger, ebenda 115; Manchot, ebenda 1742 und Lieb. Ann. 314, 179, 193; u. 316, 318 u. 331.

⁹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II 2, 444/5/7 u. 473. — Z. f. phys. Chem. 22, 307; 34, 252.

grade die unter den vorhandenen Umständen unbeständigsten, also die zunächst liegenden, mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreichbaren“. „Hiernach wird man also auf das vorübergehende Auftreten eines Zwischenproduktes auch dann schliessen können, wenn es sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht nachweisen lässt“, sei es, dass sein Dissociationspunkt unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt oder aus einem andern Grunde. Dieser Satz, dessen Wahrheit uns die Natur auf Schritt und Tritt erkennen lässt, hat den weitblickenden Schönbein¹⁾ bereits viel beschäftigt. „Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen“, sagte er, „dass, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlusszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die lockere Vergesellschaftung des (aktivierten) Sauerstoffs mit dem Aldehyd, und schliesslich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure statt, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff sozusagen Knall und Fall mit einander zu der genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass die Kenntnis der angedeuteten Vorgänge

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 105, 228.

zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen“.¹⁾

Es liegt daher nahe, die oben erläuterte Theorie der Sauerstoffaktivierung bei der Autoxydation auf die sog. katalytische Sauerstoffübertragung auszu dehnen und eine kontinuierliche Folge von Zwischenreaktionen bis zur jeweiligen Regenerierung des Autoxydators anzunehmen. Zwar widerspricht es der atomistischen Affinitätshypothese, dass ein Körper B, der den Sauerstoff fester bindet als ein Körper A, und diesem sogar den Sauerstoff zu entziehen vermag, sich schwerer an der Luft oxydieren soll als A,²⁾ die Thatsache dieses passiven Widerstands aber ist feststehend und ziemlich häufig. So zeigt Cyanammonium ihn auch gegenüber Schwefel, den es nur aus Ammoniumsulfid, nicht direkt aufnimmt, wie Wasserstoff den Sauerstoff nur aus einem Platinoxyd oder -peroxyd, nicht direkt sich aneignet. Traube³⁾ nennt es ein „eigentümliches Affinitätsgesetz, dass die Leichtigkeit, mit der Körper freien Sauerstoff aufnehmen, durchaus nicht in Relation mit dem Grade ihrer Affinität zu demselben steht. Diejenigen Stoffe, die mit grösster Schnelligkeit an der Luft sich oxydieren, geben denselben sehr leicht an andere ab, während gerade oft solchen Körpern, die eine

¹⁾ Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabsplaltung unter Zwischenbildung dritter, bei vorhandenen Umständen nicht beständigen Körper, ist besonders in der organischen Chemie der letzten Jahre ungeheuer oft gemacht worden (Wegscheider, Z. f. phys. Chem. 34, 302), und Nef (Lieb. Ann. 298, 227) vertritt diese Anschauung neuerdings in ausgedehntester Weise. Gemeinsam mit mir zeigte V. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2572), dass Aluminiumchlorid die durch diese Eigenschaft bedingten Umlagerungen bei methylierten Säureamiden in sehr instruktiver Weise zeigt.

²⁾ Ostwald, Programm der phil. Fakultät, Leipzig, 97/98 u. Z. f. phys. Chem. 2, 347.

³⁾ l. c. 93.

energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, die Fähigkeit der direkten Oxydation abgeht. Diese Verhältnisse sind so klar und einfach und durch die vielfältigsten Erscheinungen in helles Licht gesetzt, dass man kaum begreift, weshalb man noch zu andern Theorien bei solchen Erscheinungen seine Zuflucht nehmen konnte, denen offenbar dasselbe eben dargelegte Affinitätsgesetz zu Grunde liegt“. Traube¹⁾ zeigte auch an den Fermenten, dass sie sich thatsächlich an der Luft oxydieren, und dass die Zwischenstufen nicht nur blosse Zustände, sondern wirkliche chemische Verbindungen sind.

Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte hierbei nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Oxyde des Autoxydatoren sehr beständig sind, so muss man sich mit dem qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieses Oxyds begnügen, in Verbindung mit dem weitem Nachweis, dass in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Umständen nicht, oder doch nicht in grösserer Menge sich bilden oder bestehen kann.

*) I. c. 99; 118.

*) Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabspaltung unter Zwischenbildung letzter bei verschiedenen Umständen nicht bestehenden Körper, ist besonders in der organischen Chemie für letztere Jahre eingehend erörtert worden (W. Traube, Z. f. phys. Chem. 24, 302; und N. v. L. J. Ann. 236, 227) vertritt diese Anschauung besonders in ausgedehnter Weise. Gemäss dem mit mir v. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2472) dass Aluminium durch die durch diese Eigenschaften bedingten Umsetzungen bei mehrfachen Stufen in sehr unvollständiger Weise sein.

*) Oswald, Programm der phil. Fakultät, Leipzig, 27. 05. n. N. 1. phys. Chem. 2, 347. *) I. c. 98.