

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

1. Autoxydation und Sauerstoffübertragung

[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 Autoxydation<sup>1)</sup> und Sauerstoffaktivierung wurde zuerst von Schönbein<sup>2)</sup> 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 Hydroperoxyds<sup>3)</sup> und in der Deutung der Wirkung von Oxydationsfermenten als Katalysatoren<sup>4)</sup> sind unbestritten. Der hohe Reiz, seinen Lieblings- und Lebensgedanken zur allgemeinen Anerkennung zu bringen, liess Schönbein immer neue scheinbare Beweise für die

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

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

<sup>3)</sup> Verh. Basl. naturw. Ges. 1859. N. F. II.

<sup>4)</sup> 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 anorganischer<sup>1)</sup> und organischer Substanzen, besonders Terpentin,<sup>2)</sup> durch die Katalyse des Hydroperoxyd-Autozonids vonseiten der Ozonide (Blei- und Mangandioxyd u. a.), sei es durch den Nachweis des Zusammenhangs von Autoxydation und Aktivierung<sup>3)</sup>, oder von „Ozonübertragung“, und ebenso der katalytischen Hydroperoxydzersetzung durch gährungsfähige Fermente, mit der Katalyse des anorganischen „Urbilds aller Gährung“,<sup>4)</sup> 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.<sup>5)</sup>

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

<sup>1)</sup> Basl. Verh. IV, 3.

<sup>2)</sup> Ebenda IV, 468.

<sup>3)</sup> Basl. Verh. II, 368; IV, 591; 788; 799.

<sup>4)</sup> Ebenda II, 9; 43; 280. III, 181; 317.

<sup>5)</sup> 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.

<sup>6)</sup> 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.<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup> 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,<sup>3)</sup> 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.<sup>4)</sup> 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,

<sup>1)</sup> 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.

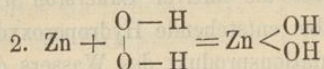
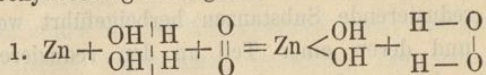
<sup>2)</sup> Ges. Abh. nach dem Tode des Verf. herausg. v. H. u. W. Traube, Berlin 1899, S. 393—538.

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

<sup>4)</sup> l. cit. S. 434.



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



Daraus folgert Traube<sup>2)</sup> weiter, dass der häufig stattfindende Autoxydationsprozess an sich nicht mit der weit selteneren Aktivierung des Sauerstoffs verknüpft<sup>3)</sup> ist, wie Schönbein und Hoppe-Seyler<sup>4)</sup> 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 Sauerstoff<sup>5)</sup> sowohl, wie der Luftsauerstoff durch das sekundär

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

<sup>2)</sup> l. c. 426/7.

<sup>3)</sup> Von Traube wird dies bewiesen durch die lebhaftere 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.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1920.

<sup>5)</sup> 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“,<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

M. Traube hatte bereits den Schönbein'schen<sup>3)</sup> 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'Hoff<sup>4)</sup> und Jorrissen<sup>5)</sup> 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.

<sup>1)</sup> l. c. 444/6.

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. (1) 93, 24.

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

<sup>5)</sup> Ebenda 22, 34.



C. Engler<sup>1)</sup> 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 Wasser<sup>2)</sup> und von Sonnenlicht<sup>3)</sup> erwiesen, wenn auch die Beschleunigung der Prozesse durch beide Faktoren zweifellos ist.

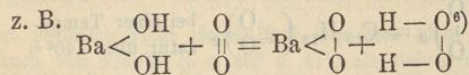
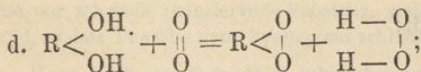
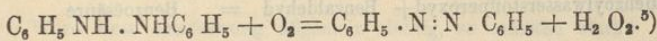
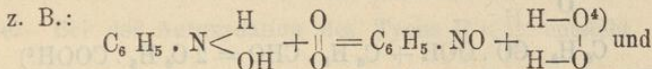
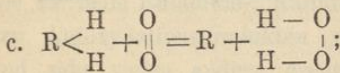
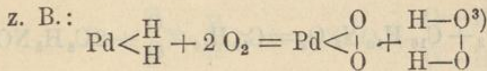
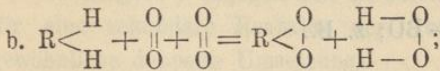
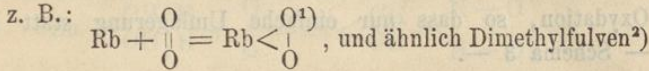
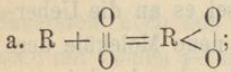
Die Autoxydation eines Körpers wird danach in ihren verschiedenen Möglichkeiten durch folgende vier Schemata wiedergegeben :

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3050.

<sup>3)</sup> 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.

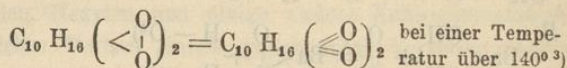
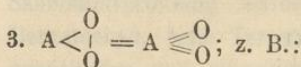
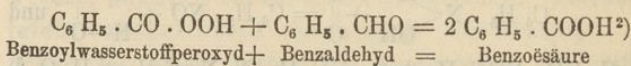
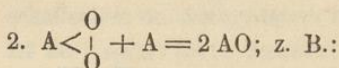
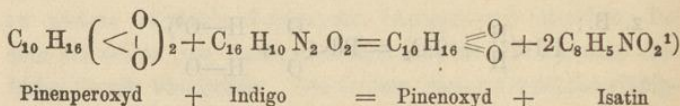
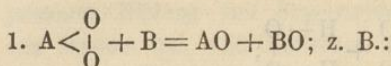
4) E. Bamberger u. Baum, ebenda 33, 113.

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 Traube<sup>4)</sup> 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

<sup>1)</sup> C. Engler, ebenda 33, 1092.

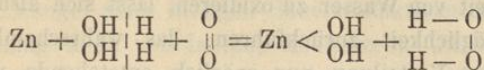
<sup>2)</sup> v. Baeyer u. Villiger, ebenda 33, 1582.

<sup>3)</sup> C. Engler, ebenda 33, 1100; 34, 2935.

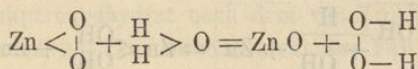
<sup>4)</sup> l. c. 412.



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



C. Engler<sup>2)</sup> dagegen hält die Bildung von Hydroperoxyd für eine sekundäre Reaktion der Autoxydation, für eine gewöhnliche doppelte Umsetzung:



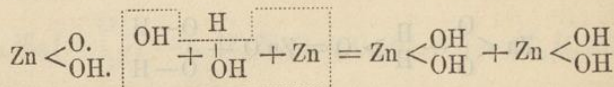
wie sie beim Rubidium-, Kalium- und Natriumperoxyd, sowie den Autoxydationsprodukten von Pinen, Triäthylphosphin und sehr vielen andern organischen Peroxyden beobachtet wurde. Bei der Autoxydation des Typus  $\text{R} < \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  entsteht

<sup>1)</sup> 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  $\text{H}_2$  im  $\text{H}_2\text{O}$  zum  $\text{O}$  des  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2$  im  $\text{H}_2\text{O}_2$  viel weniger fest gebunden ist als im Wasser, und  $\text{H}_2\text{O}_2$  grade deshalb stark reduziert. Es ist jedoch die Möglichkeit zuzugeben, dass speziell zwischen  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zn} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ ,  $\text{H}$  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).

<sup>2)</sup> 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. Weissberg<sup>1)</sup> aufmerksam, und auch nach v. Baeyers<sup>2)</sup> Untersuchungen werden die zweiseitig substituierten Peroxyde erst reaktionsfähig durch Hydrolyse zu Peroxyhydraten. Da Zinkperoxyhydrat nach R. Haass<sup>3)</sup> 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 O<sub>2</sub>-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 Engler<sup>4)</sup> als Ursache der Oxydationsbeschleunigung im Sonnenlicht diese Aufspaltung der Valenzen annimmt, die auch von Boden-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3054 u. 33, 1104.

<sup>2)</sup> Ebenda 33, 1574.

<sup>3)</sup> Ebenda 17, 2254.

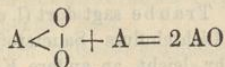
<sup>4)</sup> Ebenda 33, 1109, s. a. Bodländer, Langsame Verbrennung 1899, S. 391, 400 u. 405.



stein<sup>1)</sup> 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 Traube<sup>2)</sup> — 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,<sup>3)</sup> weil es dabei reduzierenden Wasserstoff entwickelt,<sup>4)</sup> was Kupfer nicht thut. In saurer Lösung tritt allerdings auch durch Kupfer keine Aktivierung ein,<sup>5)</sup> 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



<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 22, 33.

<sup>2)</sup> l. c. 401 u. 521.

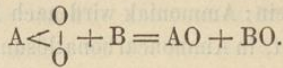
<sup>3)</sup> Traube, l. c. 401.

<sup>4)</sup> Derselbe, 418.

<sup>5)</sup> 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.<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> Engler, l. c. 33, 1100.)

<sup>2)</sup> 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

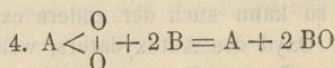
mandelöl. Wird dieses letztere im Sonnenlicht mit Luft geschüttelt, so nimmt es Sauerstoff auf, verwandelt sich in eine Verbindung, die nichts anderes sein kann als Benzoylwasserstoffoxyd und die Fähigkeit in hohem Grade besitzt, andere Stoffe, Guajak tinktur, Indiglösung, Jodkalium, sofort zu oxydieren. 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 Terpentinöl und Benzaldehyd als nebensächlich unaufgeklärt lässt.

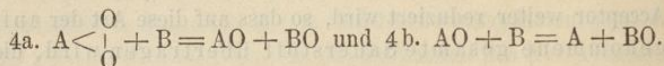
Das in Berlin bei Ferd. Dümmler erschienene kleine Werk ist in den neu herausgegebenen „Gesammelten Abhandlungen“ Moritz Traubes auf S. 68—147 abgedruckt, und die durch vollendete Klarheit und strengste Logik ausgezeichneten Gedanken des vortrefflichen Experimentators, der den ganzen Zusammenhang zwischen 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 Ostwald<sup>1)</sup> gegebenen Definition ist die reine Katalyse — z. B. die negative Katalyse allgemein<sup>2)</sup>, die Zucker-

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 15, 706; 29, 190; 34, 511.

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