

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht vollständig beendigt.

Von den oben angeführten Derivaten versuchte ich das Monobromdiacetylthymohydrochinon zu verseifen, um auf diesem Wege, durch Vermittelung des Bromthymohydrochinons, zu dem Bromthymochinon zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurde der betreffende Aether mit wässriger Schwefelsäure 6—8 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt. Er ging dabei in ein braunes Oel über, ohne sich jedoch in irgend grösserer Menge zu lösen. Das Oel, sowie die Lösung, wurden mit Chromsäuremischung oxydirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Ich erhielt in beiden Fällen im Destillat rothe Oeltropfen, welche selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurden. Sie zeigten deutlichen Thymochinongeruch und gaben bei der Analyse weniger Brom als dem Monobromthymochinon entspricht.

Weitere Versuche mit alkoholischer Schwefelsäure, sowie mit wässriger Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre, blieben ebenfalls erfolglos.

138. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

(Vorgetragen von Herrn A. W. Hofmann in der Sitzung am 27. Februar.)

Vorbemerkungen.

Das Sauerstoffgas zeichnet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch grosse Passivität aus. Während es bei hohen Hitzegraden alle organischen Stoffe ohne Ausnahme verbrennt, lässt es sie bei gewöhnlicher Temperatur meist unverändert. Im Leibe der Thiere dagegen tritt es aus seiner Passivität heraus und vermag Oxydationen, die es sonst nur bei Glühhitze bewirkt, hier schon bei Temperaturen unter 40° C. auszuführen. Hier verbrennt es alle Kohlenhydrate, Fette und Eiweissstoffe (letztere unter Zurücklassung geringer stickstoffhaltiger Reste) zu Kohlensäure und Wasser, pflanzensaure Alkalien zu kohlensauen Salzen. Das erwachsene Thier, das an Gewicht weder zu- noch abnimmt, spielt, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, die Rolle eines katalytischen Körpers, der, ohne in seiner Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung zu erleiden, die fast vollständige Verbrennung enormer Mengen aufgenommener Nahrung durch den Sauerstoff der Atmosphäre schon bei niederen Wärmegraden vermittelt. Aber nicht blos die Thierorganismen vermögen den Sauerstoff zu aktivieren; dieselbe Eigenschaft kommt, obgleich in erheblich geringerem Grade, auch den Pflanzen, überhaupt allen Organismen, bis zu

den Bakterien und Schimmelarten herab, zu. Es giebt keinen Organismus, der gegen Sauerstoffgas indifferent ist, der nicht, mit diesem Gas in Berührung, dasselbe aufnahme und wenigstens theilweise in Kohlensäure verwandelte. Auf dieser Fähigkeit, den Sauerstoff zu aktiviren, beruht der wichtigste Lebensakt, der chemische Process der Respiration, an welchen das Zustandekommen der wesentlichsten Lebenserscheinungen geknüpft ist.

Man nahm früher, mit Liebig, allgemein an, dass die Respiration ausschliesslich der Wärmeerzeugung diene und die Oxydationsprocesse nur im Blute vor sich gehen. Selbst J. R. Meyer war der Ansicht, dass die Respiration zunächst immer nur Wärme erzeuge, die sich im Muskel in Bewegung umsetze, und dass das Blut der eigentliche Herd der organischen Verbrennungsprocesse sei. Ich habe zuerst¹⁾ mit zwingenden Gründen darauf hingewiesen, dass der eigentliche Herd der respiratorischen Processe nicht das Blut, sondern die Gewebe des Körpers, vor Allem aber die Muskeln sind, dass der in den Lungen aufgenommene Sauerstoff in den Körpercapillaren wieder frei werde, als gelöstes Gas in das Gewebe der einzelnen Organe eintrete und somit jedes einzelne Organ auf Kosten dieses freien Sauerstoffs selbstständig athme. Erst durch diese Athmung werden die einzelnen Organe in den Stand gesetzt, zu wachsen, zu funktionieren, Secrete zu liefern und die ihnen eigenthümlichen lebendigen Kräfte, z. B. Muskel-, Nervenkraft u. s. w., zu entwickeln²⁾.

So besitzen denn nicht nur die Organismen im Allgemeinen, sondern jedes ihrer Organe insbesondere, ja jede einzelne Zelle, die Fähigkeit, Sauerstoff zu aktiviren, oder sie enthalten vielmehr Substanzen, denen diese Eigenschaft zukommt. Das Problem der Sauerstoffaktivirung ist demnach in hohem Grade bedeutsam nicht minder für die Physiologie, wie für die Chemie selbst.

Auch ausserhalb der Organismen kommen Fälle der Aktivirung des Sauerstoffs vor. So wird er u. A. bekanntlich durch Platin oder Phosphor in hohem Grade erregt. In Gegenwart des fein zertheilten Platins oxydirt er schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher er für sich allein gegen Wasserstoff und Alkohol durchaus indifferent

¹⁾ Moritz Traube: Ueber die Beziehung der Respiration zur Muskelthätigkeit und die Bedeutung der Respiration überhaupt. Arch. f. pathol. Anat. (1861), XXI, 386 und XXIII, 196 u. 202.

²⁾ Diese Auffassung der respiratorischen Processe, die, wie ich in der genannten Abhandlung nachwies, mit den bis jetzt bekannten Thatsachen in vollster Uebereinstimmung steht, ist gegenwärtig wohl allgemein als richtig anerkannt. Aber, obgleich diese Lehre eine der Grundlagen der neueren Physiologie geworden ist, finde ich doch nirgend erwähnt, dass sie von mir herrührt und ausführlich begründet wurde.

ist, diese Körper in sehr energischer Weise. Aber, obgleich die Erscheinungen in der leblosen Natur der experimentellen Forschung weit leichter zugänglich sind, als die verwickelteren Phänomene des Lebens, ist es bis jetzt nicht gelungen, eine durchgreifende Theorie des Vorgangs experimentell zu begründen. Man hat verschiedene Hypothesen aufgestellt, theils über die Aktivirung des Sauerstoffs in der leblosen Natur, theils auch in den Organismen.

De la Rive erklärte die Wirkung des Platins auf ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoffgas durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Metalls.

Liebig¹⁾ nahm an, dass ein in Oxydation begriffener Körper diese chemische Bewegung auf neben ihm befindliche, gegen Sauerstoff an sich indifferente Körper übertragen könne.

Schönbein²⁾, dessen unermüdlicher Forschung überaus zahlreiche hierher gehörige Beobachtungen zu verdanken sind, war der Ansicht, dass jeder Körper, der sich mit Sauerstoff verbindet, dieses Gas vorher allemal in zwei Modifikationen umwandelt, zur Hälfte in das überaus aktive Ozon, zur anderen Hälfte in das mehr passive Antozon. Mit dem ersteren verbindet sich der oxydable Körper meist sofort selbst, während das letztere bei Gegenwart von Wasser an dieses tritt und Wasserstoffhyperoxyd bildet. Körper, die ozonartigen Sauerstoff enthalten, nennt er Ozonide, z. B. die Uebermangansäure, das Blei-, das Manganhyperoxyd u. s. w., Antozonide solche Körper, die, wie Baryum- oder Wasserstoffhyperoxyd das weniger aktive Antozon enthalten. Kommt ein Ozonid, wie Uebermangansäure, mit einem Antozonid, z. B. Wasserstoffhyperoxyd, zusammen, so treten die in ihnen enthaltenen gegensätzlichen Sauerstoffmodifikationen zu gewöhnlichem Sauerstoff zusammen. Manchem Körper, wie dem Platin, den Eisenoxydulsalzen u. s. w., schreibt er die Fähigkeit zu, Antozon in Ozon zu verwandeln.

Nachdem Wöhler³⁾ den wichtigen Nachweis geführt hatte, dass Braunstein und Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Mineralsäuren sich gegenseitig reduzieren, indem sie gleichviel Sauerstoff abgeben, erklärte Brodie⁴⁾, auf noch weitere eigene Versuche gestützt, dergleichen chemische Vorgänge durch die Annahme, dass das Sauerstoffmolekül aus zwei entgegengesetzt polarisirten Atomen bestehe, und

¹⁾ Thierchemie, 3. Auflage, 1846, S. 32.

²⁾ Verh. Basl. naturw. Ges., 1858, N. F. II, 113.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, 126.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1863, S. 77 (aus Proc. Roy. Soc. 1861, 11, 442) und Chem. Centralbl. 1864, S. 711 (aus Journ. chem. Soc. 1863, Ser. II, 1, 316).

dass, wenn zwei mit solch' entgegengesetzt polarisirten Atomen versehene Körper zusammentreffen, durch Vereinigung dieser Atome wieder passiver Sauerstoff entsteht.

Loew¹⁾ schloss aus seinen Versuchen mit Terpenfinöl, dass dasselbe die Fähigkeit besitze, das Sauerstoffmolekül zu spalten, und dass es neben passivem Sauerstoff (OO) noch zwei aktive Arten Sauerstoff gebe, Ozon ($O_2 + O$) und freie Sauerstoffatome (O).

Fudakowski²⁾ schliesst sich auf Grund seiner Versuche mit Benzin dieser Ansicht an.

Nach Hoppe-Seyler³⁾ vermag Wasserstoff *in statu nascendi* das Molekül des Sauerstoffs zu spalten, indem er ein Atom desselben an sich reisst, das andere aber als aktiven mit höchst energischem Oxydationsvermögen begabten Sauerstoff in Freiheit setzt. Nach der Ansicht desselben Forschers hat der Lebensprocess im Thierleib Aehnlichkeit mit einer unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehenden Fäulniss, und Wasserstoff *in statu nascendi* ist es, der den in der Athmung aufgenommenen Sauerstoff in der obigen Weise energisch aktivirt.

Noch habe ich eine Hypothese zu erwähnen, die ich in einer selbstständig erschienenen Abhandlung⁴⁾ niedergelegt habe. Nach dieser Hypothese wird die Aktivirung des Sauerstoffs durch Sauerstoffüberträger bewirkt. Es sind dies solche Körper, die, wie das Platin nach der Erklärung von De la Rive, die Fähigkeit besitzen, den aufgenommenen Sauerstoff leicht an andere Körper abzugeben, und dann sofort wieder neuen Sauerstoff aufzunehmen. Dieser Vorgang ist sehr deutlich zu beobachten, wenn der Sauerstoffüberträger im oxydirten Zustand gefärbt, im reduzirten farblos ist.

Die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen, Indigocarmin z. B. werden durch manche Körper, wie Traubenzucker, leicht desoxydirt und farblos, nehmen aber, mit Sauerstoff in Berührung, solchen unter Wiedererlangung ihrer früheren Farbe und Zusammensetzung von Neuem auf, um ihn sofort wieder an den Traubenzucker abzugeben. Dieser Process der abwechselnden Reduktion und Oxydation geht so lange weiter, bis aller Traubenzucker oxydirt ist, während der Sauerstoffüberträger selbst (z. B. die ammoniakalische Kupferlösung) zu Ende des Versuchs chemisch unverändert erscheint. So vermögen geringe Mengen von Sauerstoffüberträgern, in scheinbar katalytischer Wirkung, die Oxydation grosser Mengen solcher Körper zu vermitteln, die für sich allein freien Sauerstoff nicht aufnehmen. Ich

¹⁾ Zeitschr. Chem. (2) VI, 609. Chem. Centralbl. 1870, S. 821.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 1873, S. 108.

³⁾ Physiol. Chem. 1881, S. 126.

⁴⁾ Moritz Traube, Theorie der Fermentwirkungen, Berlin, Dümmler 1858.

nahm ferner an, dass die Activirung des Sauerstoffs in den Organismen durch derartige Ueberträger bewirkt werde, die ich als Oxydationsfermente bezeichnete, und deren es aller Warscheinlichkeit nach zahlreiche und verschiedene in den Organismen giebt¹⁾.

Es wird im Laufe der folgenden Abhandlungen erörtert werden, in wie weit die eine oder andere der Hypothesen mit den vorhandenen und neu gefundenen Thatsachen in Uebereinstimmung steht, ob überhaupt alle Erscheinungen der Sauerstofferregung auf ein und derselben Ursache beruhen.

Erste Abhandlung.

Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprozessen, seine Structur und seine Reaktionen.

1. Schönbein hat nachgewiesen, dass bei sehr zahlreichen Oxydationsvorgängen Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Fast alle unedlen Schwermetalle, Zink, Blei, Cadmium u. s. w., ferner autoxydable²⁾ organische Substanzen, wie Gerbsäure, Pyrogallussäure, Hämatoxylin u. s. w. erzeugen, (letztere namentlich in alkalischer Lösung) indem sie sich bei Gegenwart von freiem Sauerstoff und Wasser oxydiren, gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd. Wie bereits erwähnt, wird hierbei nach Schönbein's Ansicht der Sauerstoff in zwei active Modificationen umgewandelt, in Ozon und Antozon, von denen letzteres das Wasser zu Hyperoxyd oxydirt.

Später nahmen verschiedene Forscher an, dass die Sauerstoffmoleküle bei Oxydationsprozessen in aktive Atome gespalten werden, von denen ein Theil sich mit dem Wasser zu Hyperoxyd vereinigt. Ueberhaupt galt dieses Hyperoxyd, wie schon bei seiner Entdeckung durch Thenard, immer für ein Oxydationsproduct des Wassers, wie man denn das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei irgend welchen chemischen Processen für einen Beweis von der gleichzeitigen Anwesenheit activen Sauerstoffs ansah. Im Zusammenhang damit gilt das eine der Sauerstoffatome des Hyperoxyds für schwächer gebunden, als das andere.

Ich unterzog die Hypothese von der Oxydation des Wassers durch aktive Sauerstoffatome einer experimentellen Prüfung.

¹⁾ U. A. ist die contractile Substanz des Muskels (das Myosin), wie ich später zeigte, ein solcher Sauerstoffüberträger (Oxydationsferment) (Moritz Traube, die Beziehung der Respiration u. s. w.) Virch. Arch. p. 21. 404.

²⁾ Autoxydable Körper nenne ich solche, die auch durch freien passiven Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydirbar sind.

2. Würde bei der Oxydation des Zinks durch Schütteln mit Sauerstoff (Luft) und Wasser aktiver Sauerstoff erzeugt, so müsste ein gleichzeitig anwesender oxydabler Körper, wie z. B. Indigoschwefelsäure, ebenfalls rasch oxydirt werden. Dies ist indessen nicht der Fall, weder wenn man reines Wasser, noch, wenn man sehr verdünnte Schwefelsäure anwendet, obgleich sich in beiden Fällen reichlich Wasserstoffhyperoxyd bildet. Bei Anwendung von reinem Wasser scheidet sich beim Schütteln mit Luft, wie gewöhnlich, Zinkhydroxyd aus, das den Farbstoff ausfällt. Setzt man nach der Hand Säure hinzu, so ist die Flüssigkeit so klar und blau, wie vorher. In etwas stärker angesäuertem Wasser, wird der Farbstoff auch bei heftigem Schütteln und innigster Berührung mit Sauerstoff nicht nur nicht oxydirt, sondern durch den sich entwickelnden Wasserstoff sogar reducirt. Vom Zink abgossen, wird die Lösung wieder blau.

Wäre beim Schütteln mit Luft auch nur etwas aktiver Sauerstoff entstanden, so müsste die Indigoschwefelsäure oxydirt worden sein, denn der Farbstoff, einmal in dieser Weise zerstört, kann durch Reduktion mittelst Wasserstoff nicht wieder restituirt werden. Eine überaus schwache Abnahme der Blaufärbung findet allerdings bei sehr langem Schütteln statt, rührt aber offenbar von einer schwachen Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds selbst her, die überdies, wie controlirende Versuche feststellten, durch das während des Vorgangs sich bildende Zinksulfat etwas verstärkt wird.

Ferner: Kupfer, mit ziemlich starker Schwefelsäure (1 Gewichtstheil auf 5 Gewichtstheile Wasser) und Luft geschüttelt, giebt schon nach wenigen Minuten intensive Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd. Ist Indigcarmin dabei anwesend, so bleibt es auch nach langem Schütteln unversehrt, während die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ungestört stattfindet. Also auch hier kein aktiver Sauerstoff anwesend.

Ferner: Wie ich gefunden habe, entsteht Wasserstoffhyperoxyd auch dann, wenn man Zink mit Luft und verdünntem Ammoniak allein, oder mit einer verdünnten Mischung von Ammoniak und Natron (10 Volumen Wasser auf 1 Volumen Ammoniakflüssigkeit und 1 Volumen Natronlauge) schüttelt. Träte hier aktiver Sauerstoff auf, so müsste sich das Ammoniak zu Nitrit oder Nitrat oxydiren. Aber auch nach langem Schütteln mit Luft war neben reichlichem Wasserstoffhyperoxyd keine Spur einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs nachzuweisen, demnach auch kein aktiver Sauerstoff vorhanden.

3. Da bei Autoxydationsprocessen anwesende oxydable Körper keinen Sauerstoff aufnehmen, kam ich auf die Vermuthung, ob nicht etwa im Gegentheil anwesende reducirbare Körper, wie Salpeter, sogar Sauerstoff abgeben.

Zunächst wurde das Verhalten des Salpeters bei Ausschluss der Luft genau festgestellt:

Reines Zink reducirt, wie ich gefunden habe, bei gewöhnlicher Temperatur und Ausschluss von Sauerstoff neutrale Salpeterlösung sehr rasch bis zu Nitrit. Ammoniak tritt nur spurweis auf. Das Zink geht in Hydroxyd über unter Trübung der Flüssigkeit. Lässt man ein Fläschchen von circa 50 ccm Inhalt mit sehr viel reinem granulirten Zink und Wasser, dem man 2—3 Tropfen 10 pCt. Salpeterlösung zugefügt hat, völlig gefüllt stehen, so ist das Nitrat schon in wenigen Stunden in Nitrit umgewandelt, aber auch nach mehreren Wochen noch nicht völlig zu Ammoniak reducirt. Es ist dann immer noch Nitrit nachzuweisen.

In saurer und alkalischer Lösung geht die Reduktion bekanntlich rasch bis zur Ammoniakbildung, und zwar in saurer rascher, als in alkalischer. Die Reduktion zu Ammoniak hält offenbar gleichen Schritt mit der Wasserstoffentwicklung. Das reinste von mir angewandte Zink, das in gut verschlossenen, mit reinem Wasser völlig gefüllten Fläschchen keine Spur von Wasserstoff entwickelte, erzeugte mit neutralem Salpeter neben Nitrit nur sehr geringe Mengen von Ammoniak, die aller Wahrscheinlichkeit nach von einer dennoch vorhandenen äusserst geringen Verunreinigung des Zinks herrührten, denn unreines Zink, das schon mit reinem Wasser (in gefüllten, geschlossenen Fläschchen) deutlich Wasserstoffbläschen entwickelte, erzeugte mit neutralem Salpeter neben Nitrit viel mehr Ammoniak.

Nachdem das Verhalten des Zinks bei Ausschluss von Sauerstoff gegen Salpeterlösung festgestellt war, wurde sein Verhalten gegen diese Lösung bei Anwesenheit von Sauerstoff geprüft. In allen Fällen ging auch beim heftigsten Schütteln mit Luft und selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen von Zink, so dass für überreiche Anwesenheit von Sauerstoff gesorgt war, die Reduktion des Salpeters mit derselben Energie vor sich, wie bei Ausschluss der Luft. Um jedes Stagniren der Salpeterlösung in Höhlungen, wie sie sich bei unregelmässig geformtem, granulirtem Zink vorfinden und die den Sauerstoffzutritt hätten erschweren können, zu vermeiden, wurden kleine, längliche, glatte Zinkcylinder zu den Versuchen genommen.

In neutralen Lösungen trat neben den Reduktionsprodukten des Salpeters (Nitrit und etwas Ammoniak) stets auch Wasserstoffhyperoxyd auf und zwar eben so reichlich, wie in reinem Wasser; alkalische Lösungen (mit verdünntem Natron) zeigen dasselbe Verhalten, nur neben Wasserstoffhyperoxyd und Nitrit etwas mehr Ammoniak.

Besonders charakteristisch ist der Vorgang in saurer Lösung. Schüttelt man einige Gramme Zink mit 20 ccm Wasser, dem man 1 Tropfen einer 10 procentigen Salpeterlösung und 2 bis 3 Tropfen

fünffach verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, sehr lebhaft mit Luft, bis die Lösung (in etwa 10 Minuten) neutral geworden, so hat sich reichlich Ammoniak, Nitrit und Wasserstoffhyperoxyd gebildet. (So lange die Lösung sauer ist, kann man letzteres nicht nachweisen, weil es, wie ich durch controlirende Versuche feststellte, von freier salpetriger Säure sofort zerstört wird).

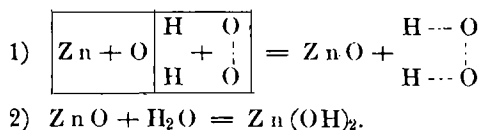
Es kann also bei Autoxydationsprocessen Ammoniak um so weniger zu Nitrit oder Nitrat oxydirt werden, als bei derartigen chemischen Vorgängen umgekehrt eine Reduktion der letzteren eintritt.

4. Aus den Versuchen sub 3 und 4 ergibt sich: a) die Moleküle des Sauerstoffs werden durch Einwirkung des Zinks bei Gegenwart von Wasser nicht activirt; es entsteht unter diesen Umständen weder Ozon noch activer Sauerstoff überhaupt, da anwesende leicht oxydable Körper unverändert bleiben. b) Die bisher geltende Annahme, das bei Oxydationsprocessen so häufig auftretende Wasserstoffhyperoxyd werde durch Oxydation des Wassers erzeugt, ist experimentell widerlegt. Wasser widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, dem Ozon und der Uebermangansäure, und es ist unstatthaft anzunehmen, dass es gerade nur unter solchen Bedingungen oxydirt werde, wo so leicht oxydirbare Körper, wie Indigschwefelsäure und Ammoniak intact bleiben und sogar gleichzeitig energische Reduktionsprocesse ungehindert vor sich gehen können.

5. Die vorhandenen Hypothesen über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds waren widerlegt. Es musste eine neue Erklärungsweise gesucht werden und so gelangte ich denn endlich zu folgender Theorie der Autoxydationsprocesse und der mit denselben verknüpften Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd.

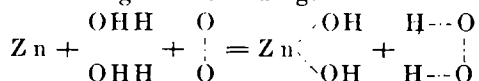
Das bei Oxydationsprocessen so häufig auftretende Wasserstoffhyperoxyd entsteht einfach durch einen Reduktionsvorgang. Nicht die Moleküle des **Sauerstoffs** werden gespalten, sondern die viel leichter zerlegbaren des **Wassers**. Dass die letzteren leichter spaltbar sind, als die ersteren, geht schon daraus hervor, dass die Metalle der Alkalien, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen trocknen Sauerstoff indifferent sind, — Kalium und Natrium behalten darin ihren Metallglanz — Wasser leicht zersetzen. Reines metallisches Zink vermag zwar für sich allein weder die Sauerstoff- noch die Wassermoleküle (bei Ausschluss der Luft entwickelt reines Zink keine Spur von Gas) zu spalten, aber es vermag den letzteren Sauerstoff zu entziehen, wenn es durch eine in entgegengesetzter Richtung wirkende Affinität unterstützt wird, nämlich durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des

Wassers. Es entsteht dann durch Spaltung von Wassermolekülen einerseits Zinkhydroxyd, andererseits Wasserstoffhyperoxyd:

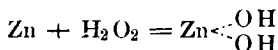


Das Wasserstoffhyperoxyd entsteht hier, indem Sauerstoff, ohne in Atome gespalten zu werden, als Molekül mit 2 Atomen Wasserstoff in Verbindung tritt, und ist, wenn man es in Analogie mit anderen durch Reduktion, d. h. Wasserstoffaufnahme, entstandenen Körpern so nennen will — reducirter Sauerstoff. — Sein Molekül ist, in Uebereinstimmung mit der einzig möglichen Strukturformel, völlig symmetrisch gebaut und seine beiden Sauerstoffatome in gleicher Weise und gleichem Grade gebunden.

Man könnte übrigens — und wohl zutreffender — annehmen, dass bei der gleichzeitigen Aktion von Zink, Sauerstoff und Wasser 2 Moleküle des letzteren in 2 Hydroxylgruppen und 2 Restatome Wasser zerlegt werden nach folgender Gleichung:



Wie aus obigen Gleichungen hervorgeht, muss auf 1 Molekül Metallhydroxyd immer gleichzeitig 1 Molekül Wasserstoffhyperoxyd entstehen. Schönbein hat in der That dies quantitative Verhältniss bei Einwirkung des Bleis auf Sauerstoff und verdünnte Schwefelsäure konstatirt; aber nur für den Anfang der Reaktion. Sobald das Schütteln mit Luft fortgesetzt wird, nimmt die Menge des Bleihydroxyds fortwährend zu, nicht aber die des Wasserstoffhyperoxyds. Das Gleiche findet bei Anwendung anderer unedler Metalle, z. B. des Zinks, statt, weil nämlich, wenn das Wasserstoffhyperoxyd in gewisser Menge entstanden ist, es von da ab durch das Zink selbst in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird¹⁾, die sich mit demselben vereinigen:



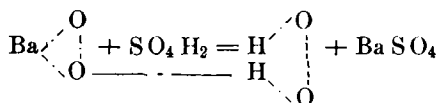
Der Vorgang der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser besteht hiernach aus zwei auf einander folgenden Phasen: 1) aus der Bildung von Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyper-

¹⁾ Man kann sich von diesem Zersetzungs Vorgang sehr leicht durch den Versuch überzeugen. Schüttelt man Zink mit Wasser zuerst bei Zutritt, dann bei Ausschluss von Luft, so ist das anfänglich entstandene Hyperoxyd schon nach wenigen Minuten wieder zersetzt, während es sich, sofort von Zink abgegossen, in dem verdünnten Zustand tagelang unzersetzt erhält.

oxyd, 2) aus der Reduktion des letzteren unter erneuter Bildung von Zinkhydroxyd.

Erst in diesem zweiten Stadium wird das Sauerstoffmolekül völlig gespalten und der Process endet der Hauptsache nach mit einer Oxydation des Zinks. Die wichtige intermediäre Bildung des Wasserstoffhyperoxyd wird fast völlig verschleiert, indem zuletzt nur minimale Mengen desselben gegenüber unbegrenzten Mengen von Zinkhydroxyd erscheinen. Man darf annehmen, dass überall, wo die Autoxydation eines Körpers unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich geht — und dies ist bei fast allen Autoxydationen in Gegenwart von Wasser der Fall — der Process in derselben Weise, wie bei dem Zink, verläuft, dass also die räthselhafte Fähigkeit mancher Körper, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser mit passivem Sauerstoff zu vereinigen (ihre Autoxydation) fast allemal auf ihrer Eigenschaft beruht, mit Beihilfe von Sauerstoffmolekülen Wasser zu zersetzen¹⁾.

6. Auch die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei Einwirkung von Säuren auf die Hyperoxyde der Erdmetalle erfolgt nicht durch Oxydation des Wassers, denn diese Hyperoxyde sind ebenfalls als Verbindungen der Erdmetalle mit 1 Molekül Sauerstoff zu betrachten, und Wasserstoffhyperoxyd entsteht bei jener Reaktion durch einfachen Platzwechsel des Wasserstoffs und des Metalls.



In den nachstehenden Paragraphen gebe ich eine weitere Erörterung der Theorie mit ergänzenden Versuchen:

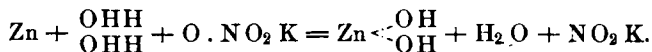
7. Zink und andere autoxydable Substanzen vereinigen sich nach der gegebenen Theorie nicht direkt mit Sauerstoffgas, sondern eignen sich denselben durch Reduktion des Wassers bei Gegenwart von Sauerstoffmolekülen an. Ist kein Wasser zugegen, so sind sie, wie bereits erwähnt, gegen Sauerstoffgas indifferent. Dass das Wasser bei der Oxydation nicht eine passive, mechanische Wirkung, etwa durch seine physikalische Beschaffenheit als flüssiger Körper ausübt, sondern selbst aktiv chemisch eingreift, geht auch daraus hervor, dass, wie ich gefunden habe, Zink mit absolutem Alkohol und Sauerstoff geschüttelt, weder oxydirt wird, noch Wasserstoffhyperoxyd erzeugt.

¹⁾ Weshalb der Phosphor allein sich anders verhält, wie die anderen autoxydablen Körper, und wirklich activen Sauerstoff (Ozon) erzeugt, soll in der dritten Abhandlung erörtert werden.

8. Es giebt Körper, wie Stickoxyd und viele metallorganischen Verbindungen, die sich auch in trockenem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren. Hier findet unzweifelhaft eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle statt und zwar in der Weise, dass jedes Molekül des oxydablen Körpers je ein Atom Sauerstoff aufnimmt. Es ist hier offenbar die Affinität dieser Körper zu den Sauerstoffatomen grösser, als die der letzteren zu einander. In hoher Temperatur spalten selbst solche Körper die Moleküle trocknen Sauerstoffgases, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Mitwirkung des Wassers oxydiren, wie z. B. die meisten unedlen Metalle.

Es ist indess nicht unwahrscheinlich, dass selbst solche Körper, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit trockenem Sauerstoff unter Spaltung seines Moleküls vereinigen können, bei Gegenwart von Wasser dasselbe, als leichter zerlegbar, in der früher auseinander gesetzten Weise unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd spalten.

9. Die von mir gegebene Theorie der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch einen Reduktionsvorgang ist geeignet, auch meine Beobachtungen über die Reduktion neutraler Salpeterlösung durch Zink (oder Blei) zu erklären. Zink allein reducirt Wasser nicht, aber es kann die Zerlegung desselben bei Gegenwart von gebundenem Sauerstoff im Salpeter ebenso bewirken, wie bei Gegenwart von freiem Sauerstoff.



Der Vorgang ist demnach fast der nämliche, wie bei der Einwirkung von Zink auf Wasser und freien Sauerstoff, nur mit dem einzigen Unterschied, dass bei Anwesenheit von Salpeter statt Wasserstoffhyperoxyd 1 Molekül Wasser entsteht.

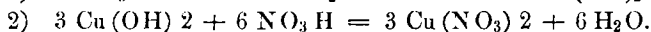
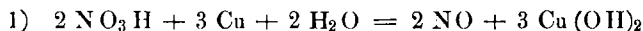
Aber nur das eine Atom Sauerstoff im Salpeter ist im Stande, die reducirende Wirkung des Zinks bis zur Zerlegung des Wassers zu steigern. Zink (auch Blei) sind gegen eine Nitritlösung indifferent, offenbar deshalb, weil in neutraler Lösung die Sauerstoffatome der salpetrigen Säure fester gebunden sind, mithin eine geringere Affinitätswirkung nach aussen hin ausüben, als das dritte Atom in der Salpetersäure¹⁾.

Man könnte solche Reduktionen, wie die der neutralen Salpeterlösung durch Zink oder Blei, als Wirkungen nascirenden Wasserstoffs ansehen wollen, dies wäre aber irrthümlich, denn unter nascirendem Wasserstoff kann man füglich nur solchen verstehen, der

¹⁾ Diese Annahme wird durch das Verhalten des Salpeters in der Hitze bestätigt. Kaliumnitrit verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, einen höheren Hitzegrad als Nitrat.

sich bei Abwesenheit reducirbarer Stoffe frei als Gas entwickelt. Durch Zink oder Blei wird aber aus reinem Wasser kein Wasserstoff frei gemacht, er wird erst durch die Mitwirkung eines Sauerstoffatoms im Nitrat aus dem Wasser ausgelöst. Wäre bei der Reduktion des Salpeters durch Zink oder Blei nascirender Wasserstoff im Spiel, so könnte man nicht begreifen, weshalb diese Metalle nicht auch Nitrit reduciren, was ja nascirender Wasserstoff bekanntlich mit Leichtigkeit vermag¹⁾.

Einen ähnlichen Irrthum begeht man. (es sei das beiläufig erwähnt.) wenn man, wie üblich, die Entwicklung von Stickoxyd bei Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure auf eine Reduktion durch nascirenden Wasserstoff zurückführt. Da Kupfer mit keiner Säure, nicht einmal mit Schwefelsäure, Wasserstoff entwickelt, so ist dies auch nicht bei seiner Einwirkung auf die schwächere Salpetersäure vorauszusetzen. Es muss auch hier eine Zerlegung des Wassers durch zwei entgegengesetzte Affinitäten angenommen werden, durch die Affinität des Kupfers zum Hydroxyl und des Sauerstoffs der Salpetersäure zum Wasserstoff des Wassers.



10. Das Zink wirkt also selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff immer nur reducirend. Seine Reaktion auf Salpeterlösung bei Schütteln mit Luft (vergl. § 3) erklärt sich nunmehr sehr einfach. Es gehen hier 3 Reduktionsprocesse ungehindert neben einander vor sich. In dem einen werden die Sauerstoffmoleküle zu Wasserstoffhyperoxyd, in dem anderen der Salpeter zu Nitrit, in dem dritten auch das Wasserstoffhyperoxyd reducirt.

11. Die neue Theorie beruht auf der Voraussetzung, dass die Körper, die bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, auch ein gewisses Reduktionsvermögen besitzen müssen, da ja dieses Hyperoxyd durch ihre reducirende Wirkung entsteht. Die von mir bis jetzt darüber angestellten Versuche bestätigen diese Voraussetzung. Zink und Blei reduciren in neutraler Lösung Nitrats zu Nitriten und entfärben Indigcarmin. Kupfer, das, mit neutralem Wasser und Sauerstoff geschüttelt, kein Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, sich überhaupt dabei nicht oxydirt, vermag neutrale Salpeterlösung nicht zu reduciren. Dieses Metall oxydirt sich aber beim Schütteln mit

¹⁾ Beiläufig bemerkt, kann die Reaktion auf Nitrats in manchen Fällen einen Schluss auf die Reinheit von Metallen gestatten. Die reinsten Sorten Zink, die ich unter Händen hatte, gaben, wie erwähnt, mit neutralem Salpeter ausser Nitrit immer auch Spuren von Ammoniak und um so geringere, je reiner das Zink. Reines Blei erzeugte nur Nitrit ohne eine Spur von Ammoniak.

Sauerstoff und fünffach verdünnter Schwefelsäure sehr leicht unter reichlicher Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Diesem Verhalten entsprechend, zeigt es, mit dieser Säure übergossen (bei Ausschluss der Luft), starkes Reduktionsvermögen gegenüber anwesender Indigschwefelsäure oder schwefelsaurem Eisenoxyd.

Nach meinen Beobachtungen erzeugt eine schwach salzsaure Lösung von Kupferchlorür beim Schütteln mit Luft, indem sie sich bläut, gleichzeitig auch reichlich Wasserstoffhyperoxyd. Bei Ausschluss der Luft vermag sie zwar nicht Indigcarmin, aber doch Eisenoxydsalze zu reduciren. Ihr Reduktionsvermögen ist also schwächer, als das des metallischen Kupfers. Mit Alkali übersättigte Pyrogallussäure, die nach Schönbein bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, vermag, wie ich gefunden habe, bei Ausschluss der Luft sowohl fein gepulverten Indigo zu reduciren, als auch Kaliumnitrat in Nitrit überzuführen. (Die salpetrige Säure wurde durch Destillation mit überschüssiger Essigsäure nachgewiesen.)

Während also diese Versuche die obige Folgerung aus der Theorie bestätigen, zeigen sie gleichzeitig, dass das Reduktionsvermögen der Körper, die bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, doch nur ein geringes zu sein braucht, wie das Verhalten der schwach sauren Kupferchlorürlösung erweist¹⁾. Man darf daraus weiter schliessen, dass die Verwandtschaft der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers eine nicht unerhebliche ist, denn je geringer die Verwandtschaft des reducirenden Körpers zum Sauerstoff (oder Hydroxyl) des Wassers ist, desto stärker muss die entgegengesetzte Affinität des Sauerstoffmoleküls zum Wasserstoff des Wassers sein, um die Zerlegung des letzteren zu bewirken.

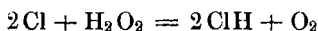
Diejenigen Körper, die zur Reduktion des Wassers nicht der Beihilfe von Sauerstoffmolekülen bedürfen, wie z. B. die Alkalimetalle, und direkt Wasserstoff frei machen, überhaupt nascirender Wasserstoff selbst, erzeugen, wie ich in der zweiten Abhandlung zeigen werde, bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd.

12. Die auffallenden Reaktionen des Wasserstoffhyperoxyds, die der Gegenstand überaus zahlreicher Versuche und Hypothesen gewesen sind, erklären sich, der neuen Theorie nach, aus seiner zwitterhaften Natur. Es wirkt bald oxydirend, bald reducirend, bald in beiderlei Weise gleichzeitig, — oxydirend durch sein Sauerstoffmolekül, dessen Atome nur mehr durch eine Verwandtschaftseinheit aneinander gebunden sind, das überdies nicht mehr gasförmig, sondern condensirt ist; reducirend dagegen durch seine Wasserstoffatome. Es

¹⁾ Bei der Autoxydation schwach reducirender Körper, wie Kupfer oder Kupferchlorür, scheint eine relativ grössere Menge von Wasserstoffhyperoxyd zu entstehen, weil es dann weniger leicht reducirt wird.

oxydirt Arsen, arsenige Säure, Schwefel, schweflige Säure u. s. w., es reducirt alle leicht desoxydirbaren Körper, Uebermangansäure, Chromsäure, Silberoxyd, Ozon u. s. w. Man nahm bisher allgemein an, dass beim Zusammentreffen von Wasserstoffhyperoxyd mit solchen Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben, nicht bloß die letzteren, sondern auch das erstere reducirt werde. In Wirklichkeit aber werden nur die letzteren Körper reducirt, das Wasserstoffhyperoxyd dagegen, oder vielmehr seine Wasserstoffatome, werden oxydirt, und sein Sauerstoffmolekül in Freiheit gesetzt; das Sauerstoffgas stammt also mit einer einzigen, bald zu erörternden Ausnahme allemal aus dem Wasserstoffhyperoxyd allein.

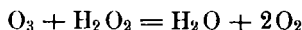
So geht beispielsweise die Reaktion des Chlor auf H_2O_2 nach folgenden Gleichungen vor sich:



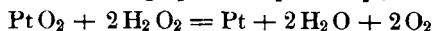
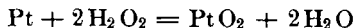
Uebermangansäures Kalium, dass in saurer Lösung 5 Atome Sauerstoff disponibel hat, oxydirt bei Anwesenheit von Schwefelsäure den Wasserstoff von 5 Molekülen Wasserstoffhyperoxyd und setzt 5 Moleküle Sauerstoff in Freiheit.



Nur beim Zusammentreffen des Wasserstoffhyperoxyds mit Ozon wird aus beiden Körpern je 1 Molekül Sauerstoff frei.



Die sogenannten katalytischen Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds erklären sich durch unmittelbar aufeinander folgende Oxydationen und Reduktionen, oder umgekehrt. So z. B. bildet basisch essigsaures Blei mit H_2O_2 zunächst Bleihyperoxyd, das dann von H_2O_2 wieder reducirt wird. Ist Salpetersäure zugegen, so folgen die beiden Reaktionen so rasch aufeinander, dass die Zwischenbildung von Bleihyperoxyd scheinbar unterbleibt und sofort Sauerstoff frei wird.¹⁾ Auch die Edelmetalle werden wohl unzweifelhaft durch H_2O_2 zuerst oxydirt, um dann den aufgenommenen Sauerstoff an weitere Mengen Wasserstoffhyperoxyd wieder abzugeben und dessen Sauerstoffmoleküle in Freiheit zu setzen.

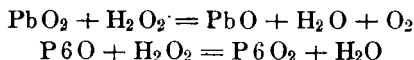


Nach Schöne's²⁾ ausgezeichneten Versuchen katalysiren auch Mangan- und Bleihyperoxyd in neutraler Flüssigkeit das Wasserstoffhyperoxyd vollständig zu Wasser und Sauerstoff, ohne dabei, wie man früher annahm, Sauerstoff zu verlieren oder sich überhaupt zu verändern. Der Vorgang ist hier offenbar folgender: Es tritt hier zuerst

¹⁾ Schönbein, Verh. Bas. nat. Ges. N. F. 3, 336.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1879, 186, 70.

Reduktion der Metallhyperoxyde ein, die dann durch Oxydation wieder restituirt werden.



Die Erklärung wird bestätigt durch die Beobachtung von Schöne, dass sich bei dieser Reaktion auch geringe Mengen von niederen Oxydationsstufen des Bleis und Mangans bilden und etwas mehr Sauerstoff frei wird, als die Rechnung verlangt.

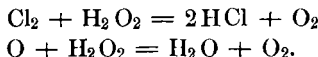
13. Als meine Forschungen bereits bis zu den oben mitgetheilten Resultaten vorgeschritten waren, hatte ich noch keine Kenntniss davon, dass die von mir gegebene Erklärung der reducirenden Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds schon vor einer Reihe von Jahren von Weltzien ¹⁾ ausgesprochen worden war.²⁾

Weltzien erklärt die Ansicht, dass $\text{H}_2 \text{O}_2$ oxydirtes Wasser sei, aus theoretischen Gründen für nicht zulässig und im Widerspruch stehend mit dem thatsächlichen chemischen Verhalten dieser beiden Körper.

»Das Wasser«, meint er, »wird durch Chlor erst bei Siedhitze oder durch Sonnenlicht zerlegt, eine Zerlegung durch Ozon ist nicht bekannt und würde paradox erscheinen. Wasserstoffhyperoxyd aber wird durch Chlor, Brom, Jod und Ozon auf das Leichteste unter Sauerstoffentwicklung zerlegt«.

Er sagt ferner: »Bei dem Vergleich der Einwirkung des Chlors mit der des Ozons auf Wasserstoffhyperoxyd geht für mich zunächst hervor:

- 1) dass sämmtlicher freiwerdende Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd kommt:



- 2) dass der Wasserstoff im Wasserstoffhyperoxyd viel weniger fest gebunden ist, wie im Wasser. Deshalb ist es eine mächtig reducirende Substanz«.

Dagegen macht Weltzien nicht den Versuch, die Entstehungsweise des Wasserstoffhyperoxyds bei Oxydationsprocessen zu erklären, obgleich er die dahin gehörigen Beobach-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. (1860) 115, 121 und (1866) 138, 129.

²⁾ Ich hatte meine Versuche nur zur Entscheidung der Frage unternommen, ob bei Oxydationsprocessen neben Wasserstoffhyperoxyd auch activer Sauerstoff aufträte, hatte also zunächst keine Veranlassung, mich auch mit der höchst umfangreichen Literatur jenes Hyperoxyds genauer bekannt zu machen. Dies geschah erst nachträglich, nachdem meine Untersuchungen einen scharfen experimentellen Beweis für die Struktur des Wasserstoffhyperoxyds geliefert, mithin auch für dessen Geschichte Bedeutung gewonnen hatten.

tungen Schönbein's kennt. Er vermeidet es, näher auf diese einzugehen, indem er es nicht für erwiesen hält, dass der von Schönbein dafür angesehene Körper auch wirklich Wasserstoffhyperoxyd sei.¹⁾ Aber gerade in der experimentellen Beleuchtung jenes Vorgangs, in der Beweisführung, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation des Wassers, sondern durch Reduction des Sauerstoffmoleküls entsteht, liegt die Entscheidung der Frage betreffs seiner Structur; denn die Reaktionen des Wasserstoffhyperoxyds liessen sich auch nach der damals schon vorhandenen, von Weltzien selbst gekannten Hypothese Brodie's mit einer gewissen Eleganz erklären. Brodie nahm an, das eine der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd sei nur schwach gebunden und wirke in vielen Fällen oxydirend, könne aber auch Körper, wie Uebermangansäure, Silberoxyd u. s. w. reduciren, indem es mit deren entgegengesetzt polarisirten Sauerstoffatomen zu Sauerstoffmolekülen zusammentrete. In der That blieben die Chemiker ohne Ausnahme dieser Erklärung um so mehr zugeneigt, als sie im Einklang stand mit der für die moderne Chemie so wichtig gewordenen Lehre von der molekularen Beschaffenheit der Gase. Selbst Schöne²⁾, der die charakteristischen Reaktionen des Ozons und Chlors auf Wasserstoffhyperoxyd einer erneuten, genauen Prüfung unterwarf, findet nicht, dass die Hypothese Weltzien's einen Vorzug vor der bisher geltenden besitze und Baumann³⁾ nimmt es noch in neuester Zeit als unbestritten an, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation des Wassers mittelst activen Sauerstoffs entstehe. So fand denn die verdienstvolle Arbeit Weltzien's keine irgend eingehendere Würdigung.

14) Es giebt indess noch eine schon längst bekannte, aber nicht genügend beachtete Thatsache, die mit der Annahme, das Wasserstoffhyperoxyd sei ein Oxydationsprodukt des Wassers, durchaus unverträglich ist, — die Thatsache der sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung beim Zerfall des Wasserstoffhyperoxyds in Wasser und Sauerstoff durch gewisse Körper, z. B. Platin. Aus dem Platin kann diese Wärme nicht stammen, da es unverändert aus der Reaktion hervorgeht, sondern nur aus einer Verbrennung im Molekül des Wasserstoffhyperoxyds selbst. Offenbar ist das Sauerstoffmolekül in die Verbindung mit 2 Atomen Wasserstoff mit Beibehaltung eines beträchtlichen Theils seiner potentiellen Energie eingetreten und setzt diese in lebendige Kraft vollständig erst dann um, wenn es in jenem katalytischen Prozess die Wasserstoffatome zu Wasser verbrennt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 122.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. (1878) 196, 258.

³⁾ Ztschr. phys. Chem. 5, 244—256 (1880).

Hierdurch ist es erklärlich, dass, obgleich bei Anwesenheit von Platin ein Theil des Sauerstoffs in Gasform entweicht und dadurch Wärme absorbirt wird, dennoch ein bedeutender Wärmeüberschuss übrig bleibt. Entstände Wasserstoffhyperoxyd, wie man bisher annahm, durch Oxydation bereits fertig gebildeten Wassers, so müsste bei seiner Spaltung in Wasser und Sauerstoff Temperaturerniedrigung stattfinden, denn es müsste dann eben so viel Wärme absorbirt werden, als bei dem Eintritt des Sauerstoffs in seine Verbindung mit Wasser frei geworden war.

15) Es fragt sich nunmehr, ob man die Autoxydation mit intermediärer Wasserstoffhyperoxydbildung eine Aktivirung des Sauerstoffs nennen darf. Wenn man darunter überhaupt jeden Vorgang verstünde, durch den passiver Sauerstoff in Aktion versetzt wird, so müsste die Frage bejaht werden. Da aber füglich nur derjenige Vorgang damit gemeint sein kann, durch den passiver Sauerstoff ein energisches Oxydationsvermögen erlangt, so muss die Frage entschieden verneint werden. Das Wasserstoffhyperoxyd hat nicht entfernt die oxydirende Kraft des Ozons. In dem sehr verdünnten Zustand, in welchem es allemal bei Autoxydationen auftritt, ist es an sich schon ziemlich passiv, noch mehr dann, wenn der reducirende Körper, dem es seine Entstehung verdankt, anwesend ist. Da es von diesem meist leichter reducirt wird, als von anderen anwesenden oxydablen Körpern, entgehen die letzteren um so leichter seiner Einwirkung.

16) Auch die Hypothese Liebig's über Aktivirung des Sauerstoffs ist unhaltbar, denn, wie aus den in §§ 2 und 3 mitgetheilten Versuchen hervorgeht, sind Körper, die sich oxydiren, ausser Stande, andere Körper in diese Oxydationsbewegung mit hineinzuziehen. Zink oder Blei oxydiren sich beim Schütteln mit Luft und Wasser rasch, aber anwesende Indigoschwefelsäure oder Ammoniak bleiben hierbei intakt¹⁾.

Breslau, Privatlaboratorium. Februar 1881.

¹⁾ Die nächste (zweite) Abhandlung wird sich mit der Lehre von der Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff und Wasserstoffpalladium beschäftigen.
