

SAMMLUNG

emischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Göttingen, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Bunzel-Charlottenburg, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. sch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Heintz-Saarau i. Schl., Prof. Dr. J. van't Hoff-Berlin, Hütteninspektor E. Jensch-ndehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. wald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Pirner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Steger-Berlin, Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

*III. Band. * 11. u. 12. Heft.*

Ueber

Langsame Verbrennung.

Von

Dr. G. BODLÄNDER,

Privatdozent für physikalische Chemie und für Chemie
an der Universität Göttingen.

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1899.

VIII/8

Die Verlagshandlung erlaubt sich hierdurch anzuzeigen,
dass die

Sammlung
Chemischer und chemisch-technischer
Vorträge

vom 4. Bande ab neben der Ausgabe für Abonnenten eine solche für den Einzelverkauf bringen wird.

Die Separathefte, mit eigener Paginirung und besonderem Titelblatt versehen, werden mit **1 M. 20 Pf.** für das **einzelne** Heft, bezw. mit **2 M. 40 Pf.** oder **3 M. 60 Pf.** für das **doppelte** bezw. **dreifache** Heft in den Handel gebracht, während für die Abonnements-Ausgabe der billigere Preis von

12 Mark für den Band

bestehen bleibt. Die Berechnung dieser letzteren Ausgabe erfolgt von jetzt ab bandweise mit dem ersten Heft.

Die Verlagshandlung bittet um rege Beteiligung am Abonnement auf den neuen Band, für welchen hervorragende Beiträge in Aussicht gestellt sind.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300656

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. P. Askenasy-Frankfurt a. M., Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Göttingen, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Dr. H. Bunzel-Charlottenburg, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Donath-Brünn, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Prof. Dr. J. van't Hoff-Berlin, Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Mugdan-Marly le Grand (Schweiz), Dr. F. Oettel-Radebeul, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiburg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

III. BAND.

MIT 2 ABBILDUNGEN.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1899.

a. 12

VIII/8



III - 307144

III ~~17572~~

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Akc. Nr. 3241/51

BPK-12-166/2018

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe. Von Dr. Friedrich Goose	1
Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner organischen Verbindungen. Von Ed. Donath und K. Pollak. Mit 2 Abbildungen	127
Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestage. 18. April 1898. Von Dr. Walter Roth	165
Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Edmund Jensch	201
Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Dr. W. Herz	233
Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. Julius Ephraim	297
Ueber langsame Verbrennung. Von Dr. G. Bodländer	385

Ueber langsame Verbrennung.

Von

Dr. G. Bodländer.

Privatdozent für physikalische Chemie und für Chemie an der
Universität Göttingen.

1. Freiwillige und erzwungene Oxydationen.

Als Verbrennungen im engeren Sinne bezeichnet man Vorgänge, bei denen freier Sauerstoff und ein anderer Stoff verschwindet, während neue Stoffe, die Oxydationsprodukte, entstehen, die den verschwundenen Sauerstoff im gebundenen Zustande enthalten. Man kann aber auch solche Vorgänge zu den Verbrennungen rechnen, bei denen nicht freier Sauerstoff verschwindet, sondern bei denen nur gebundener Sauerstoff von einer Verbindung auf eine andere oder auf ein Element übertragen wird. So wird man es auch als Verbrennung bezeichnen, wenn die Kohle und der Schwefel des Schiesspulvers durch den gebundenen Sauerstoff des Salpeters in Oxydationsprodukte übergeführt werden.

Wir unterscheiden unter den chemischen Reaktionen, also auch unter den Oxydationsprozessen solche, die von selbst erfolgen können und solche, die nur stattfinden, solange eine äussere Kraft den chemischen Widerstand gegen die Reaktion überwindet. Von den Oxydationsprozessen gehört z. B. die Oxydation der unedleren Metalle zur ersten, die von Gold und Platin zur zweiten Klasse. Man kann den Unterschied der beiden Klassen von Reaktionen auch so definieren, dass bei der ersten Art chemische Energie in eine oder mehrere andere Formen der Energie verwandelt wird, während bei den Vorgängen der zweiten Art das Umgekehrte stattfindet. Es wird bei letzteren eine fremde Energie in chemische Energie verwandelt.

Das ist z. B. der Fall bei der Oxydation des Baryumoxyds BaO zu Baryumsuperoxyd BaO_2 . Erhitzen wir Baryumoxyd mit Sauerstoff auf etwa 700 bis 800°, so verbrennt es nur dann, wenn der Sauerstoff durch eine äussere Arbeit komprimiert wird. Die freie Energie, die durch die Kompression des Sauerstoffs diesem zugeführt wird, ermöglicht erst seine Vereinigung mit dem Baryumoxyd. Diese Arbeit kann durch eine Kompressionspumpe geleistet werden, oder bei geeigneter Temperatur auch durch den blossen Atmosphärendruck; immer aber ist eine äussere Arbeit nötig, damit die Oxydation erfolgt. Das Oxydationsprodukt, das Baryumsuperoxyd, ist nicht ärmer an freier Energie als das System Oxyd + Sauerstoff, sondern reicher. Bei derselben Temperatur, bei der es entstanden ist, kann es von selbst zerfallen und dabei wie jeder von selbst erfolgende Prozess äussere Arbeit leisten. Es gibt freien Sauerstoff ab, und dieser kann einen Stempel, auf dem ein etwas geringerer äusserer Druck lastet, als bei der Bildung des Baryumsuperoxyds, vor sich hertreiben und dabei Arbeit leisten. — In anderen Fällen kann die Energie, die bei solchen Oxydationen von aussen zuzuführen ist, in Form von Wärme oder von Elektrizität verbraucht werden. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn durch den elektrischen Strom an der Anode Chromoxyd Cr_2O_3 zu Chromtrioxyd CrO_3 oxydiert wird. Man kann die Oxydationsprozesse der ersten Art, also die unter Energiegewinn erfolgenden, als freiwillige, die nur bei Einwirkung einer äusseren Energie möglichen als erzwungene bezeichnen.

Den Uebergang von der ersten zur zweiten Klasse der chemischen Reaktionen bilden die Umsetzungen der dritten Klasse, die bei gewissen Bedingungen der Temperatur und des Drucks sich unter Leistung, bei anderen Bedingungen unter Verbrauch von äusserer Arbeit vollziehen. Es gibt vielleicht keinen Stoff, der unter allen Bedingungen sich unter Leistung von Arbeit mit freiem Sauerstoff verbinden kann, so dass streng genommen alle Oxydationsvorgänge zur dritten Klasse zu rechnen wären.

Die Oxydation von Wasserstoff und von Kohlenoxyd zu Wasser und zu Kohlendioxyd erfolgt bekanntlich bei sehr hoher Temperatur nur unvollständig. Sie nimmt, wenn schon eine gewisse Menge der Oxydationsprodukte zugegen ist, nicht mehr zu, sondern es findet eine Umkehrung der Reaktion, ein Zerfall in freien Sauerstoff und Wasserstoff oder Kohlenoxyd statt. Es könnte ein Fortgang der Oxydation nur unter Verbrauch äusserer Arbeit, z. B. durch Kompression des Gemenges erzwungen werden. Es gehören also diese Verbrennungen zur dritten Klasse der Oxydationsprozesse.

Wir wollen bei unserer Einteilung nur das Verhalten der Stoffe bei gewöhnlichem Druck und bei leicht erreichbaren Temperaturen, etwa zwischen 0 und 1800° berücksichtigen. Als oxydierbar oder brennbar bezeichnen wir alle Stoffe der ersten Klasse und diejenigen der dritten Klasse bei Drucken und Temperaturen, bei denen sie freie Energie während der Oxydation abgeben.

Einteilung der freiwilligen Oxydationsprozesse. Es herrscht ganz allgemein in der Natur die Tendenz, dass diejenigen Vorgänge, die unter Leistung von Arbeit erfolgen können, auch wirklich erfolgen. Bei der allgemeinen Verbreitung des freien Sauerstoffs an der Erdoberfläche sollten also an ihr brennbare Stoffe gar nicht existieren können, sondern sämtlich verbrannt sein. Dass dies nicht der Fall ist, liegt darin, dass nicht alle Vorgänge, die erfolgen können und müssen, auch sofort erfolgen, wenn die Bedingungen für ihr Eintreten gegeben sind. Gerade bei Oxydationsprozessen zeigen sich die grössten Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit der eine mögliche Reaktion erfolgt.

Es sind bei der Oxydation der brennbaren Stoffe folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Bei hoher Temperatur verbrennen alle brennbaren Stoffe schnell von selbst.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen einige brennbare Stoffe schnell.

3. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen die meisten brennbaren Stoffe mehr oder minder langsam, viele mit unmerklicher Geschwindigkeit.

4. Die langsam verbrennenden Stoffe werden durch den leicht abspaltbaren Sauerstoff gewisser Substanzen, der Oxydationsmittel, schneller verbrannt, als durch den freien Sauerstoff.

5. Die Oxydationen der brennbaren Stoffe durch freien Sauerstoff und durch Oxydationsmittel werden durch Katalysatoren beschleunigt.

Wir wollen zunächst diese fünf Fälle einzeln diskutieren und die Ursachen der Unterschiede zu ermitteln suchen.

2. Verbrennungen bei hoher Temperatur.

Einfluss der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Eine Oxydation kann, wie jeder andere Vorgang, nur dann von selbst erfolgen, wenn durch den Oxydationsprozess Arbeit gewonnen werden kann. Es läge nun nahe zu glauben, dass die einzelnen

Oxydationen um so schneller verlaufen, je mehr Arbeit durch sie gewonnen werden kann und dass eine bestimmte Oxydation unter solchen Bedingungen am schnellsten erfolgt, unter denen sie die grösste Arbeit zu leisten vermag.

Das gilt aber nicht allgemein, und es gilt durchaus nicht für den Einfluss der Temperatur auf eine Reaktion, insbesondere auf eine Verbrennung. Wasserstoffgas reagiert mit Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur in Abwesenheit reaktionsbefördernder Stoffe gar nicht oder doch ungeheuer langsam. Die Wasserbildung in einem Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff beginnt bei gewöhnlichem Druck mit merklicher Geschwindigkeit bei Temperaturen von etwa 280° an und sie findet momentan statt, wenn die Temperatur höher ist als etwa 700° ¹⁾). Die freie Energie der Verbrennung nimmt aber bei steigender Temperatur nicht zu, sondern ab. Die Abnahme beträgt zwischen 10 und 100° für jeden Grad Temperaturzunahme etwa $0,13\%$ ²⁾). Wenn auch die Abnahme bei höheren Temperaturen kleiner wird, so hört sie doch nie ganz auf. Es besteht bei jeder Temperatur ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem Wasser und freiem Wasserstoff und Sauerstoff. Das Gleichgewicht ist bei 10° erreicht, wenn im Dampf auf 1 Volumen freien Wasserstoffs und $\frac{1}{2}$ Volumen freien Sauerstoffs $4,55 \cdot 10^{23}$ Volume Wasserdampf enthalten sind. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr wächst die Menge der unverbundenen Gase im Verhältnis zum Wasserdampf. Bei 100° sind mit 1 Volumen freien Wasserstoffs und $\frac{1}{2}$ Volumen freien Sauerstoffs $1,14 \cdot 10^{17}$ Volume undissociierten Wasserdampfes im Gleichgewicht ³⁾). Bei sehr hoher Temperatur erreicht die Zersetzung des Wassers in Knallgas sehr beträchtliche Werte und ist dann direkt durch Isolierung der freien Gase nachweisbar.

Es ist also die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff im Gleichgewichtszustande um so unvollkommener, je höher die Temperatur ist, und es nimmt demnach die Tendenz zur Herstellung des Gleichgewichtes in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ab, wenn die Temperatur steigt. Die Geschwindigkeit des Vorgangs hängt aber nicht nur von der Tendenz zum Eintritt des Vorgangs

¹⁾ Franz Freyer und Victor Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 622, (1892).

²⁾ Die bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff freiwerdende im elektrischen Masse gemessene Energie beträgt nach Glaser (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355, (1898)) bei 10° $1,090$ Voltcoulomb bei 100° $0,960$ Voltcoulomb.

³⁾ Ueber die experimentellen Grundlagen dieser Zahlen siehe p. 412.

ab, sondern auch von der übrigen Beschaffenheit der daran beteiligten Stoffe. Wir können uns dies am besten klar machen, wenn wir die einem chemischen Vorgang äquivalenten elektrischen Vorgänge betrachten. Es lassen sich ja sehr viele chemische Vorgänge so leiten, dass die freie Energie des Prozesses in Form von Elektrizität gewonnen wird. Dabei ist die elektromotorische Kraft ein genaues Mass der Tendenz zum Eintritt der Reaktion. Die Geschwindigkeit der Reaktion, d. h. die Menge der in der Zeiteinheit umgesetzten Aequivalentgewichte wird durch die Stromstärke gemessen. Nun gilt für die elektrischen Vorgänge das Grundgesetz, dass die Stromstärke i gleich ist der elektromotorischen Kraft e dividiert durch den Widerstand, also $i = e/w$. Die Stromstärke, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit, steigt also, solange w konstant ist, wenn e , die Tendenz zum Eintritt der Reaktion, steigt. Bei der Wasserbildung nimmt e mit steigender Temperatur ab, und es sollte demnach auch die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen, wenn der Widerstand w konstant wäre. Das ist aber nicht der Fall. Der dem Ausgleich der Spannung entgegengesetzte Widerstand nimmt bei allen chemischen Reaktionen bei steigender Temperatur sehr erheblich ab, was schon dadurch zum Ausdruck kommt, dass auch der reine elektrische Widerstand in Elektrolyten, in denen die Elektrizitätsleitung immer von chemischen Umsetzungen begleitet ist, sehr erheblich abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Der Widerstand nimmt sehr viel schneller bei steigender Temperatur ab, als die Tendenz, die elektromotorische Kraft, steigt, und deshalb nimmt die der Stromstärke äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit bei fast allen chemischen Reaktionen mit steigender Temperatur sehr schnell zu.

Bei dem absoluten Nullpunkt kann vermutlich gar keine Reaktion erfolgen. Dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen sehr erheblich kleiner ist als bei gewöhnlicher Temperatur, ergibt sich unter anderem daraus, dass Natrium auf Salzsäure bei -80° nicht mit merklicher Geschwindigkeit reagiert, obwohl die Tendenz zur Bildung von Chlornatrium und Entwicklung von Wasserstoff auch bei dieser niedrigen Temperatur sehr bedeutend ist¹⁾ und sich durch eine hohe elektromotorische Kraft der Kette $\text{Na}|\text{HCl}|\text{Pt}$ verrät. In wie starkem Grade die Geschwindigkeit mancher Reaktionen mit der Temperatur zunimmt, ergibt sich daraus, dass die Geschwindigkeit, mit der bei Gegenwart einer bestimmten Menge Salzsäure Rohrzucker in wässriger

¹⁾ Dorn und Völlmer, Wiedemanns Annalen 60, 468, (1897).

Lösung in Invertzucker verwandelt wird, sich durch die Zahlen ausdrücken lässt:

Temperatur	25 ^o	40 ^o	45 ^o	50 ^o	55 ^o
	9,67	13,4	139	268	491.

Hier nimmt also bei einer Temperaturerhöhung von 5^o die Reaktionsgeschwindigkeit um fast das Doppelte zu. Die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff und ganz allgemein alle Oxydationsprozesse folgen dem nämlichen Gesetze der erheblichen Geschwindigkeitszunahme bei steigender Temperatur.

Wir können uns die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der kinetischen Hypothese deuten. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit aller Moleküle zu und damit die Häufigkeit der Zusammenstösse solcher Moleküle, die miteinander reagieren können. Die Geschwindigkeitszunahme der Moleküle in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und ebenso die Zunahme der Häufigkeit der Begegnungen zwischen zwei Molekülen, die miteinander reagieren können, lässt sich berechnen. Diese Zunahme der Geschwindigkeit ist zwar sehr bedeutend, aber doch bei weitem nicht so gross wie die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei wachsender Temperatur nimmt nicht nur die Geschwindigkeit der Bewegung der Moleküle zu, sondern auch die Geschwindigkeit der Bewegungen der einzelnen Atome im Molekül. Diese intramolekularen Bewegungen können zu vorübergehenden Spaltungen der Moleküle führen, wobei einzelne Atome oder Atomgruppen frei werden. Wenn auch die Spaltung der Moleküle in ihre Atome durch die Wärme bei Sauerstoff, Wasserstoff und anderen brennbaren Stoffen nicht eine solche Höhe erreicht, dass man sie direkt aus der Aenderung der Dichte der Gase nachweisen kann, so wird sie doch durch die Analogie mit dem Verhalten anderer Gase in der Wärme sehr wahrscheinlich. Es ist insbesondere bei dem Joddampf durch die Versuche von Victor Meyer¹⁾ nachgewiesen worden, dass sich bei höherer Temperatur seine Moleküle in die Atome spalten. Findet eine solche Spaltung auch nur in geringem Masse bei den Molekülen des Sauerstoffs oder Wasserstoffs statt, so erklärt sie die schnelle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Gase. Die freien Atome Sauerstoff werden bei einem Zusammenstoss mit brennbaren Stoffen diese weit schneller oxydieren,

¹⁾ C. Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885.

als die Moleküle, da sie sich direkt mit ihnen vereinigen können. Auch wenn keine vollständige Spaltung bei höherer Temperatur eintritt, sondern nur eine Lockerung des Zusammenhalts in den Molekülen durch Lösung eines Teils der Valenzen, die ein Atom an ein anderes binden, muss die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vergrössert werden.

Da fast immer bei den von selbst verlaufenden Oxydationen ein grosser Teil der entbundenen Energie sich in Wärme umwandelt, muss die Reaktion mit progressiv zunehmender Geschwindigkeit verlaufen, sobald die in der Zeiteinheit entwickelte Wärme grösser ist als die durch Leitung und Strahlung dem System entzogene. Der Punkt, bei dem dies eintritt, wird demgemäss von der Natur der Gefässwandungen, der Natur und Menge der beigemengten fremden Stoffe, den spezifischen Wärmen der reagierenden und bei der Reaktion entstehenden Stoffe, und von der Temperatur der Umgebung abhängig sein. Ist er einmal überschritten, so dient die im Ueberschuss über die abgegebene entwickelte Wärme dazu, die Temperatur des Gemenges und damit die Oxydationsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen. Dadurch wächst wieder der Ueberschuss der in der Zeiteinheit mehr entwickelten als verbrauchten Wärme, und Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit nehmen rapide zu. Die Reaktion wird also von einem bestimmten Punkte an tumultuarisch. Man bezeichnet diesen Punkt als den Entflammungspunkt. Es ist aber klar, dass er auch bei demselben Stoffe nicht ganz fest liegt, sondern sich je nach den äusseren Umständen nach oben oder unten verschieben kann. Bei verschiedenen Stoffen hat er unter gleichen Bedingungen sehr verschiedene Höhe. Er liegt für Wasserstoff nach A. Mitscherlich ¹⁾ bei 671°, für Phosphor bei 60°, für Schwefelkohlenstoff bei 150°.

Einfluss fremder Stoffe. Die Natur der Gefässwände und der an der Reaktion anscheinend nicht direkt beteiligten, den reagierenden Stoffen beigemengten Körper übt nicht nur durch ihre spezifische Wärme und ihre Leitfähigkeit für Wärme und Durchlässigkeit für Wärmestrahlen einen erheblichen Einfluss auf die Verbrennungsgeschwindigkeit. Bei den Versuchen zur Messung der Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei mässigen Temperaturen ergaben sich in den verschiedensten, anscheinend ganz gleichen Glasgefässen unter gleichbleibenden äusseren Bedingungen sehr erhebliche Unterschiede in den Geschwindigkeiten. van't Hoff ²⁾ fand, dass bei 440°

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 163, (1893).

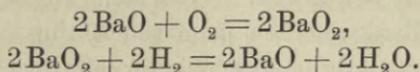
²⁾ Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884, p. 60.

die Bildung von Wasser aus Knallgas in einem Gefäß, welches schon einmal für eine solche Untersuchung gedient hatte, weit schneller verläuft als in einem frischen Gefäß. F. Freyer und V. Meyer¹⁾ fanden unter anscheinend genau den gleichen Bedingungen in einem Gefäß eine Umwandlung von 7,5%, in einem andern von 93% des angewandten Knallgases in Wasser. Dieser Einfluss der Gefäßwände ist vielleicht dadurch zu erklären, dass die Reaktionen in Gasen sich an den Wandungen lebhafter abspielen als im Inneren, sei es, dass die Gase an den Wandungen verdichtet und dadurch in reaktionsfähigeren Zustand gebracht werden, sei es, dass die Moleküle der einfachen Gase an den Wandungen leichter die der eigentlichen Reaktion wahrscheinlich vorangehende Spaltung in Einzelatome erleiden. Letzteres ist vermutlich die Hauptursache der Beschleunigung von Gasreaktionen in Metallgefäßen. F. Freyer und V. Meyer haben gefunden, dass in Glaskugeln, die inwendig versilbert waren, eine rasche Wasserbildung im Knallgas schon bei 182° stattfindet, während in nicht versilberten Glaskugeln erst bei 448° eine langsame Wasserbildung zu konstatieren ist. Die Natur der Gefäßwände kann auch dadurch die Oxydationsgeschwindigkeit beeinflussen, dass zunächst ein Bestandteil der Gefäßwand mit dem Sauerstoff reagiert und dass das Oxydationsprodukt dann durch den Wasserstoff reduziert wird, oder dass umgekehrt zuerst Reduktion durch den Wasserstoff und dann Oxydation durch den Sauerstoff eintritt. Ein solches Spiel der Reaktionen würde die Gesamtmenge der bei der Oxydation entbundenen Energien nicht beeinflussen. Es ist möglich, dass die Oxydation des festen Stoffes mehr Energie frei macht als die Oxydation des Wasserstoffs und dass deshalb die eine rascher erfolgt als die andere; aber dann muss die Verbrennung des Wasserstoffs durch das Oxydationsprodukt um ebensoviel weniger Energie entbinden als die Verbrennung des Wasserstoffs durch freien Sauerstoff, und es müsste dann, wenn nur die Tendenz zum Eintritt der Reaktionen deren Geschwindigkeit beeinflussen würde, die Wasserbildung aus Wasser und dem Oxydationsprodukt um so langsamer erfolgen. In Wirklichkeit aber ist, wie oben gesagt wurde, die Geschwindigkeit einer Reduktion oder Oxydation nicht nur von der dabei zu gewinnenden Arbeit abhängig; sie ist für jede Reaktion verschieden, und die für zwei einander folgende intermediäre Reaktionen aufgewendete Zeit kann sehr viel kleiner sein als die Zeit, die verbraucht wird, wenn die Reaktion direkt ohne

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 624, (1892).

Zwischenstufen vor sich geht. Es ist eben in solchen Fällen der Widerstand, den das Medium dem Spannungsausgleich entgegensetzt, kleiner als der Widerstand im freien Gasraum.

Berthelot¹⁾ hat die Oxydation des Wasserstoffs durch Sauerstoff bei mässig hohen Temperaturen in Gegenwart dritter Stoffe untersucht. Er fand, dass namentlich Alkalien und Aetzbaryt bei 250 bis 300° die Oxydationsgeschwindigkeit erheblich vermehren. In beiden Fällen liess sich eine Bildung von Superoxyden des Baryums oder des Kaliums während der Erhitzung mit Sauerstoff nachweisen und eine Reduktion der Superoxyde durch den Wasserstoff. Die Reihenfolge der Reaktionen ist also beim Baryt:



Analog ist die Reaktion beim Aetzkali. Die Alkalien und alkalischen Erden sind in den Gläsern enthalten, und die Menge der an der Oberfläche durch Zersetzung des Glases frei gewordenen und durch Auswaschen nicht völlig zu entfernenden Alkalien oder Erdalkalien kann infolge zufälliger Umstände an verschiedenen Stellen desselben Glasrohrs sehr verschieden sein. Einen sehr wesentlichen, die Oxydationsgeschwindigkeit befördernden Einfluss üben auch Spuren von Mangansalzen aus. Bei ihnen wird ein Cyklus von Oxydationen und Reduktionen, der zur Beschleunigung der Wasserbildung führt, noch leichter verständlich. Da auch Mangan ein Bestandteil der meisten Gläser ist, kann dessen Einfluss bei Reaktionen in Glasgefässen eine sehr erhebliche Rolle spielen.

Die Alkalien, die bei der Zersetzung des Glases an dessen Oberfläche frei werden, müssen aber auch deshalb einen Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ausüben, weil sie die Tendenz zur Wasserbildung vergrössern. Die Energie, die bei der Wasserbildung frei wird, ist bei gegebener Temperatur um so grösser, je kleiner die Dampfspannung des Wassers ist. Je weniger von einem Stoff vorhanden ist, um so grössere Energie entwickeln solche Reaktionen, bei denen er entsteht. Da die Alkalien das Wasser unter Bildung von Hydroxyden oder deren konzentrierten Lösungen binden, muss die Wasserbildung in Gegenwart der Alkalien energischer und schon deshalb schneller erfolgen. Indessen scheint dieser, die Tendenz

¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sc. 125, 271, (1897). Annales de Chimie et des Physique [7] 13, 30, (1898).

zur Oxydation des Wasserstoffs verstärkende Einfluss der Alkalien ganz erheblich gegen den auf Widerstandsverminderung beruhenden katalytischen Einfluss zurückzutreten. Konzentrierte wasserentziehende Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, müssten, wenn die Tendenz zur Wasserbildung deren Geschwindigkeit vorwiegend beeinflussen würde, ebenso wirken wie Alkalien. Berthelot fand aber, dass Befuchtung der Glaswände mit solchen Säuren keine merkliche Beschleunigung der Oxydation hervorruft. Wahrscheinlich wird die geringe theoretisch zu erwartende Beschleunigung hier dadurch verdeckt, dass die beschleunigende Wirkung der Alkalien der Glaswand durch deren Neutralisation beseitigt wird.

Einfluss des Wassers. Wie sehr die sekundären Einflüsse der Hemmung der Reaktion den primären Einfluss der Umwandlungstendenz auf die Umwandlungsgeschwindigkeit überwiegen, ergibt sich aus dem Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit auch solcher Oxydationen, bei denen Wasser entsteht. Solche Oxydationen sollten durch die Abwesenheit von Wasser befördert werden. Aber umgekehrt sehen wir, dass sie diese Reaktionen verlangsamt oder geradezu verhindert. Moritz Traube¹⁾ hat gezeigt, dass die Oxydation des in Palladium gelösten Wasserstoffs ausbleibt, wenn der Palladiumwasserstoff mit trockenem Sauerstoff zusammengebracht wird, während in Gegenwart von Wasserdampf die Oxydation stürmisch verläuft. Dass auch bei höherer Temperatur die Abwesenheit von Wasserdampf die Oxydation des Wasserstoffs erheblich verzögert, ergibt sich aus Versuchen von van't Hoff²⁾. Dass die befördernde Wirkung des Wassers nichts damit zu thun hat, ob dieser Stoff bei der Reaktion entsteht oder nicht, folgt auch daraus, dass sie sich bei allen Oxydationen, ja bei allen Reaktionen überhaupt bei niedriger wie bei hoher Temperatur bemerkbar macht.

Dixon³⁾ hat beobachtet, dass eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff weder durch eine rotglühende Platinspirale noch durch Induktionsfunken zur Explosion gebracht wird. Moritz Traube⁴⁾ zeigte, dass sogar eine Kohlenoxydflamme in trockener Luft erlischt. Er zeigte ferner⁵⁾, dass Zink, Blei, Eisen sich in trockener Luft selbst bei Gegenwart von Alkohol, der etwas wasser-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1879, (1885).

²⁾ Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884, 54.

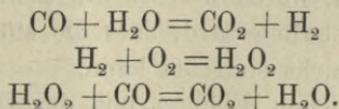
³⁾ Chem. New. 46, 151, (1882).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1890, (1885).

⁵⁾ l. c. p. 1878.

haltig ist, nicht oxydierten. Baker¹⁾ wies nach, dass trockenes Stickoxyd mit trockenem Sauerstoff kein Stickstoffsperoxyd gibt, ja dass sich weder Salmiak aus trockenem Ammoniak und trockener Salzsäure bildet, noch dass sich trockener Chlorammoniumdampf dissociert.

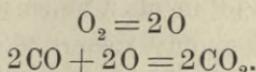
Die Gründe des Einflusses des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht in allen Fällen die gleichen. Es scheint, dass die Fähigkeit des flüssigen Wassers, komplexe Moleküle in die einfachen und Moleküle in die Ionen zu zerlegen, auch dem Wasserdampf in geringem Grade zukommt. Da Ionen weit schneller miteinander reagieren als geschlossene Moleküle, würde dadurch die Beschleunigung durch den Wasserdampf eine Erklärung finden. Auch die Bestandteile des Wassers selbst können vermittelnd bei den Reaktionen eine Rolle spielen. Es ist oben (p. 388) gezeigt worden, dass im Wasserdampf selbst bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen freien Wasserstoffs und freien Sauerstoffs vorhanden sind. Bei der Spaltung der Wassermoleküle werden diese Gase zunächst in Form von einzelnen Atomen frei, die reaktionsfähiger sind, als die Moleküle. Es könnte sich z. B. das Kohlenoxyd mit den Sauerstoffatomen zu Kohlensäure, der molekulare Sauerstoff aber mit den Wasserstoffatomen zu Wasser oder Wasserstoffsperoxyd vereinigen. Dadurch wird das Dissociationsgleichgewicht gestört, und neue Moleküle des vorhandenen und immer wieder neu gebildeten Wassers zerfallen in die Atome. Wenn dieser Zerfall der Wassermoleküle schneller verläuft als der Zerfall der Sauerstoffmoleküle, findet die beschleunigende Wirkung des Wasserdampfes eine befriedigende Erklärung. Auch Ionen von Wasserstoff und Hydroxyl sind, wenn auch in noch so kleiner Zahl, sicher im Wasserdampf enthalten, und sie werden beschleunigend nicht nur auf Oxydationen, sondern auf alle Reaktionen wirken. Für gewisse Oxydationen hat Moritz Traube die chemische Beteiligung des Wassers direkt nachgewiesen. Er fand²⁾, dass in der Flamme des Kohlenoxyds immer Wasserstoffsperoxyd vorhanden ist. Das kann nur so gedeutet werden, dass die Reaktion nach dem Schema verläuft:



¹⁾ Chem. soc. trans. 349, (1885); Chem. News. 69, 270, (1894).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1891, (1885).

Wenn bei sehr hohen Temperaturen auch in Abwesenheit von Wasserdampf die Verbrennung des Kohlenoxyds erfolgt, so beweist das nichts dagegen, dass bei niedrigeren Temperaturen die Oxydation unter Mitwirkung des Wassers erfolgt. Es werden bei sehr hohen Temperaturen eben auch die Moleküle des Sauerstoffs mit merklicher Geschwindigkeit gespalten, so dass die Reaktionen erfolgen:



Mischungsverhältnis und Druck der an der Oxydation beteiligten Gase. Ausser dem Wasser und den Alkalien, Erdalkalien, Manganoxyden und Metallen, scheinen auch andere Beimengungen auf die Geschwindigkeit von Verbrennungserscheinungen von Einfluss zu sein. Solche Einflüsse sind aber bisher nur bei langsamen Verbrennungen bei niedriger Temperatur quantitativ verfolgt worden und werden weiter unten besprochen werden. Das Mischungsverhältnis der reagierenden Stoffe, das, auch wenn der innere Widerstand dadurch unbeeinflusst bliebe, die Oxydationstendenz und damit die Oxydationsgeschwindigkeit sehr erheblich beeinflussen müsste, scheint bei den schnellen Verbrennungen bei hoher Temperatur innerhalb gewisser Grenzen ohne erheblichen Einfluss zu sein. Wenigstens gibt A. Mitscherlich ¹⁾ an, dass der bei Atmosphärendruck beobachtete Entzündungspunkt von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen — 671° — nicht geändert wird, wenn das Mischungsverhältnis sich ändert. Andererseits ist bekannt, dass Gemische brennbarer Gase mit Sauerstoff nur innerhalb gewisser Grenzen in dem Mischungsverhältnis durch Funken zur Explosion gebracht werden können. Der im Ueberschuss vorhandene Bestandteil wirkt hier ebenso wie ein an der Reaktion gar nicht beteiligtes Gas dadurch ein, dass er einen grossen Teil der bei der Reaktion frei werdenden Wärme für seine eigene Temperaturerhöhung benützt und dadurch verhindert, dass die Temperatur der ganzen Masse so hoch steigt, dass die Oxydationsgeschwindigkeit progressiv zunimmt. Das im Ueberschuss vorhandene Gas wirkt hier als abkühlendes Agens, durch welches die Temperatur des Gemenges konstant so niedrig gehalten wird, dass die stürmische die Explosion bedingende Reaktion nicht eintreten kann.

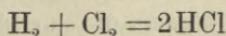
Einen eigentümlichen Einfluss übt der Druck, unter dem ein Gemenge eines brennbaren Gases mit Sauerstoff steht, auf die Ge-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 164, (1893).

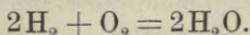
schwindigkeit der Oxydation aus. Theoretisch sollte bei Zunahme des Gesamtdruckes die Reaktionsgeschwindigkeit steigen, weil dabei die reagierenden Moleküle einander näher gerückt werden und Zusammenstöße zwischen den Molekülen häufiger eintreten müssen. Ist die in einem Zeiteilchen dt umgewandelte Menge des reagierenden Gemisches dS , so ist das Verhältnis $\frac{dS}{dt}$, d. h. die Geschwindigkeit der Umwandlung von dem Druck des Gemenges in der Weise abhängig, dass $\frac{dS}{dt}$ beim Druck p zu $\frac{dS}{dt}$ beim Druck P in dem Verhältnis steht¹⁾:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_p : \left(\frac{dS}{dt}\right)_P = \left(\frac{p}{P}\right)^{n-1}$$

n bedeutet die Zahl der bei der Reaktion verschwindenden Moleküle; sie ist z. B. = 2 für die Reaktion:



und = 3 für die Verbrennung des Wasserstoffs:



In ersterem Fall ist also die Reaktionsgeschwindigkeit dem Verhältnis der Drucke proportional, im zweiten dem Quadrat des Verhältnisses. Die Wasserbildung in einem Knallgasgemisch sollte also viermal so schnell erfolgen, wenn der Druck auf das Doppelte steigt, neunmal so schnell, wenn er auf das Dreifache steigt, u. s. f.

Die Beobachtungen stehen mit diesen Forderungen der Theorie bei schnellen Oxydationen keineswegs im Einklang. Das liegt wohl zum Teil an den unkontrollierbaren Einflüssen, die die Gefässwand auf die Oxydationsgeschwindigkeit ausübt. Auffallend ist es aber, dass gerade bei der Wasserbildung sich ein Druckeinfluss zeigt, der dem theoretischen ganz entgegengesetzt ist.

A. Mitscherlich hat, wie oben angegeben wurde, gefunden, dass bei Atmosphärendruck die Reaktionsgeschwindigkeit im Knallgas bei 671° in Gefässen bestimmter Form einen solchen Wert erreicht, dass die in der Zeiteinheit gebildete Wärme grösser ist als die durch Leitung und Strahlung fortgeführte, dass also Entflammung eintritt. In Gefässen von anderer Form fand Mitscherlich²⁾ andere Ent-

¹⁾ Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 1898. Braunschweig p. 235.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 399, (1893).

flammungspunkte. Sie liegen um so höher, je kleiner der innere Durchmesser der Gefässe ist. In einer Kugel von 14,6 mm innerem Durchmesser war der Entflammungspunkt bei 760 mm Druck 609° , in einer Kugel von 4,7 mm innerem Durchmesser bei 760 mm 666° . Wurde der Druck erniedrigt, so fiel der Entflammungspunkt und zwar dem Druck proportional. Er betrug bei 365 mm in der ersten Kugel 546° bei 355 mm, in der zweiten Kugel 591° . Die Druckerniedrigung um die Hälfte bewirkt also, dass die Oxydation schon bei einer um 70° tieferen Temperatur eine solche Geschwindigkeit erreicht, dass Entflammung eintritt. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung kann zur Zeit noch nicht gegeben werden. Sie scheint aber nicht auf das Wasserstoff-Sauerstoffgemisch beschränkt zu sein, sondern bei den mannigfachsten Reaktionen in ähnlicher Weise wiederzukehren. Am auffallendsten ist das Beispiel des Phosphors, der sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck oxydiert, sondern nur in Sauerstoff, der durch die Luftpumpe oder fremde Gase, z. B. Stickstoff, verdünnt ist. Aehnliche Erscheinungen zeigen Schwefel, Arsen, Siliciumwasserstoff und Phosphorwasserstoff in ihren Gemengen mit Sauerstoff. In Gemischen von Phosphorwasserstoff mit Sauerstoff nimmt bei der Druckverminderung von 765 auf 685,5 mm zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit — der Theorie qualitativ entsprechend — ab, bei weiterer Druckverminderung bis auf 655 mm steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder um einen sehr geringen Betrag und wird, wenn der Druck nur noch wenig erniedrigt wird, plötzlich so gross, dass Explosion eintritt¹⁾.

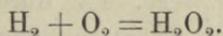
Einfluss der Bewegung. Ebenso unerklärt wie der Einfluss des Druckes auf die Verbrennung bei höherer Temperatur ist der Einfluss der Bewegung. F. Freyer und V. Meyer²⁾ fanden, dass bei gleichem Druck ein in Bewegung befindliches Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff oder ähnliche explosive Gemische erst bei höherer Temperatur explodieren als ein ruhendes Gemenge gleicher Zusammensetzung. Das ist vielleicht dadurch zu erklären, dass in der Nähe der Wand durch deren katalytischen Einfluss die Reaktion zwischen den Gasen lebhafter ist und dass dadurch im ruhenden Gasgemisch lokal die Temperatur auf den Explosionspunkt steigt, während der Rest des Gases noch eine niedrigere Temperatur hat. Befindet sich das Gas in Bewegung, so kann eine lokale Temperaturerhöhung in der Nähe

¹⁾ van de Stadt, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 322, (1893).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 28, (1893).

der Wand nicht in demselben Masse eintreten, weil das Gas sich zu schnell mischt.

Produkte der Verbrennung. Chemisch unterscheidet sich die schnelle Verbrennung bei hoher Temperatur von der langsamen Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich dadurch, dass bei Gegenwart einer genügenden oder überschüssigen Menge Sauerstoff bei hoher Temperatur die Verbrennung fast immer vollständig ist, so dass insbesondere aus den Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen Kohlendioxyd und Wasser entstehen. Zwischenprodukte können in der Flamme nicht bestehen bleiben, weil bei hoher Temperatur alle brennbaren Stoffe fast gleich schnell verbrennen. Unterschiede bestehen hauptsächlich in dem Verhalten des Stickstoffs, der bald als solcher entweicht, bald ganz oder teilweise in Stickoxyde übergeht. Wichtig für die Theorie des Verbrennungsprozesses ist es, dass sich in der Wasserstoffflamme Wasserstoffsuperoxyd in nicht unbedeutlicher Menge bildet. Diese Verbindung zersetzt sich schnell in Wasser und Sauerstoff oder reagiert mit dem Wasserstoff unter Bildung von Wasser. Es ist aber Moritz Traube¹⁾ gelungen, durch Leiten der Wasserstoffflamme auf kaltes Wasser nicht unbedeutliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd der Flamme zu entziehen. In eine Falle stieg die Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd auf 0,74 % derjenigen Menge, die hätte entstehen müssen, wenn der gesamte Wasserstoff sich nach der Gleichung oxydiert hätte:



Berücksichtigt man, dass von der Wasserstoffflamme nur ein sehr kleiner Teil mit der Wasseroberfläche in so naher Berührung war, dass aus ihm Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser diffundieren konnte, dass der Strom erhitzter Gase, der von der Flamme aufstieg, das Wasserstoffsuperoxyd von der Wasseroberfläche entfernen musste, dass die Substanz bei gewöhnlicher und noch mehr bei hoher Temperatur sehr zersetzlich ist und dass besondere Versuche ergaben, dass einer wässrigen Lösung von nur etwas grösserer Konzentration durch die Flamme mehr Wasserstoffsuperoxyd entzogen als zugeführt wird, so scheint eine Ausbeute von 0,74 % als genügend, um den von Moritz Traube gezogenen Schluss zu rechtfertigen, dass in der Flamme — wie bei gewöhnlicher Temperatur — das erste Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs nicht Wasser, sondern Wasserstoffsuperoxyd sei und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1897, (1885).

dass erst in einer zweiten Reaktion das Wasserstoffsperoxyd mit freiem Wasserstoff unter Bildung von Wasser reagiere. Es wäre daraus zu schliessen, dass durch die Wärme vorzugsweise die Moleküle des Wasserstoffs in die Atome gespalten werden und dass die Moleküle des Sauerstoffs nur eine teilweise Aufspaltung einer ihrer Valenzen, keine direkte Trennung in Atome erleiden. — Dass auch in der Kohlenoxydflamme Wasserstoffsperoxyd auftritt, ist schon oben erwähnt worden. Wenn man über oder durch Wasserstoffflammen einen Luftstrahl bläst, kann man deutlich einen an Ozon erinnernden Geruch wahrnehmen. Die Flammengase zeigen nach Moritz Traube nicht die Ozonreaktionen, während Wasserstoffsperoxyd in ihnen deutlich nachzuweisen ist. Da aber Wasserstoffsperoxyd nicht nach Ozon riecht, bleibt die Möglichkeit bestehen, dass auch Ozon in der Flamme sich bildet, und dass seine Menge gross genug ist, um durch den Geruch, aber zu klein, um durch Reaktionen nachgewiesen zu werden.

Abnorme Grenzen der Oxydation. Die Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser ist bei keiner Temperatur ganz vollständig, weil die Reaktion durch die Spaltung des Wassers begrenzt wird. Die Menge der unverbunden bleibenden Gase ist aber beim wirklichen Gleichgewicht unter 2000° so klein, dass sie kaum direkt nachgewiesen werden kann. Es ist jedoch durch Hélier ¹⁾ ermittelt worden, dass die Bildung des Wassers aus Knallgas einen mit der Temperatur veränderlichen scheinbaren Grenzwert erreicht, der weit verschieden ist von dem wirklichen Grenzwert, der durch Spaltung von Wasser eintritt. Bei 200° hört die Wasserbildung auf, wenn 0,12%, bei 416° wenn 35,7, bei 620° wenn 84,52 und bei 825° wenn 96,1% des Knallgases verbraucht sind. Diese scheinbaren Grenzwerte steigen also bei steigender Temperatur, während bei einem wirklichen Gleichgewicht das Umgekehrte der Fall ist, die Menge des neben Wasser beständigen Knallgases also um so kleiner ist, je niedriger die Temperatur ist. Auch sind die scheinbaren Grenzwerte weitaus von den wirklichen verschieden. Trotzdem gelingt es nicht, auch bei noch so langer Einwirkung derselben Temperatur auf das Gas die Wasserbildung über die scheinbaren Grenzwerte zu steigern. Aehnliches fand Hélier auch für die Verbrennung des Kohlenoxyds. — Eine befriedigende Deutung der Erscheinung fehlt zur Zeit noch vollständig.

¹⁾ Annales de chimie et de physique [7] 10, 521, (1897).

3. Die Oxydation durch freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

Autoxydation. Die Oxydationsgeschwindigkeit mancher Stoffe erreicht schon bei gewöhnlicher Temperatur einen so hohen Wert, dass an der Berührungsstelle zwischen brennbarem Stoff und Sauerstoff sofort lebhaftere Oxydation eintritt, ohne dass indessen sich die Temperatur bedeutend über die der Umgebung erhebt. Die Stoffe dieser Klasse werden, weil sie in kurzer Zeit den freien Sauerstoff eines Gasgemenges vollständig verbrauchen, für die Gasanalyse verwendet. Es gehören hierher Phosphor, Pyrogallol in alkalischer Lösung, Ferrohydroxyd, alle Verbindungen des zweiwertigen Chroms, die Lösungen von Cuproverbindungen, Kupfer in Gegenwart von Ammoniak und Stickoxyd. Minder schnell erfolgt die Oxydation anderer Stoffe durch freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. der unedlen Metalle in Gegenwart von Wasser, des Phosphorwasserstoffs, Siliciumwasserstoffs, Schwefelwasserstoffs, Jodwasserstoffs, Bromwasserstoffs, der schwefligen Säure und der Sulfiten, der Hydrosulfiten, der phosphorigen Säure und der Phosphite, der Salze des zweiwertigen Eisens, des einwertigen Quecksilbers. Namentlich unter den organischen Verbindungen finden sich sehr viele, die sich mehr oder minder schnell an der Luft oxydieren; es gehören hierher die Aldehyde, viele Kohlenwasserstoffe, namentlich Terpene, Phosphine, Metallalkyle, manche Alkohole und Phenole, ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride und viele andere. Man bezeichnet nach dem Vorgange von Moritz Traube die ohne Mitwirkung von Katalysatoren mehr oder minder schnell von selbst eintretende Oxydation durch molekularen Sauerstoff als Autoxydation, die Stoffe, die ihm unterliegen, als autoxydabel.

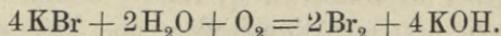
Oxydationsenergie und Oxydationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Stoff in Berührung mit Sauerstoff oxydiert, ist nicht einfach der Energie proportional, die bei dem Oxydationsprozess ausgelöst wird. Diese Energie ist bei dem Wasserstoff und dem Methan viel grösser als bei den meisten autoxydablen Stoffen, und trotzdem oxydieren sich Wasserstoff und Methan nicht von selbst an der Luft. Ähnliches gilt für Schwefel und Kohlenstoff. Bei den Metallen zeigt sich eine gewisse Parallelität in Oxydationstendenz und Oxydationsgeschwindigkeit. Bei den Alkalimetallen ist beides am grössten, bei Zink, Blei, Kupfer nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Oxydationstendenz ab. Eine auffallende Aus-

nahme bildet Aluminium, das bei hoher freier Energie der Oxydation nur geringe Oxydationsgeschwindigkeit zeigt.

Würde eine Parallelität zwischen Oxydationsenergie und Oxydationsgeschwindigkeit durchweg bestehen, so müssten von den Kohlenstoffverbindungen die sauerstofffreien sich schneller oxydieren als die sauerstoffhaltigen, die sauerstoffarmen schneller als die an Sauerstoff reichen. Das Gegenteil ist meist der Fall. In der Reihe Benzol C_6H_6 , Phenol C_6H_6O , Hydrochinon $C_6H_6O_2$, Pyrogallol $C_6H_6O_3$ wächst die Geschwindigkeit der Oxydation mit dem Gehalt an Sauerstoff. Die Aldehyde oxydieren sich schneller als die Alkohole, durch deren Oxydation sie entstanden sind, wiewohl doch die Oxydationsenergie der Alkohole um den Betrag grösser ist als die der Aldehyde, der bei deren Bildung frei wird. Von den Stickstoffverbindungen oxydiert sich Hydroxylamin schneller als Ammoniak, Stickoxyd schneller als Hydroxylamin.

Dagegen zeigt sich ein Einfluss der Oxydationsenergie auf die Oxydationsgeschwindigkeit darin, dass viele Oxydationen in alkalischer Lösung schneller verlaufen als in saurer. Das ist z. B. der Fall bei der Oxydation der Pyrogallussäure und des zweiwertigen Eisens. Hier werden durch die Oxydation Säuren gebildet oder Basen schwächer gemacht, ein Vorgang, der in alkalischer Lösung unter Entbindung von mehr arbeitsfähiger Energie erfolgt als in saurer. Dass Manganverbindungen nur in Abwesenheit von freier Säure durch freien Sauerstoff zu Mangandioxyd oxydiert werden, ist nicht auf verschiedene Oxydationsgeschwindigkeit zurückzuführen, sondern darauf, dass Mangandioxyd mit Säuren freien Sauerstoff entwickelt und dass eine Reaktion, die von selbst fast vollständig in der einen Richtung erfolgt, nicht unter denselben Bedingungen in entgegengesetzter Richtung erfolgen kann. Dass die Bildung von Manganaten, Permanganaten und Chromaten nur bei Gegenwart von Alkalien durch freien Sauerstoff bewirkt wird, nicht in saurer Lösung, beruht gleichfalls nicht auf einem Geschwindigkeitsunterschiede in beiden Fällen, sondern darauf, dass nur in Gegenwart von Alkalien die Oxydation unter Entbindung freier Energie, also von selbst verlaufen kann.

Jodide und Bromide oxydieren sich durch freien Sauerstoff nur in saurer, nicht in alkalischer Lösung. Auch dieser Unterschied beruht darauf, dass die Autoxydation nur in saurer Lösung möglich ist. Würde sich z. B. Bromkalium in alkalischer Lösung oxydieren, so würden freies Brom und Aetzkali entstehen:



Das Brom würde mit dem Aetzkali Bromkalium und Kaliumhypobromit geben. Da letzteres von selbst allmählich in Bromkalium und freien Sauerstoff zerfällt, so würde der alte Zustand nach einiger Zeit wiederhergestellt sein, der Prozess also ein Perpetuum mobile vorstellen, d. h. unmöglich sein.

Dagegen zeigt sich bei der Oxydation in saurer Lösung eine gewisse Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Oxydationsenergie. Energie entbindet sowohl die Oxydation des Jodwasserstoffs als die des Bromwasserstoffs, aber die erstere etwa viermal so viel als die letztere; dem entspricht es auch, dass sich Jodwasserstoff bei gleicher Konzentration schneller oxydiert als Bromwasserstoff. In konzentrierten Lösungen oxydieren sich beide Säuren rascher als in verdünnten. Auch dies hängt damit zusammen, dass die bei der Oxydation gewonnene Energie in der konzentrierten Lösung grösser ist als in der verdünnten. Chlorwasserstoff entbindet nur in äusserst konzentrierter Lösung bei der Oxydation durch freien Sauerstoff Energie, kann sich also nur in ihr und zwar viel langsamer als die beiden andern Säuren oxydieren. Die Reaktion ist beendet, sowie eine äussert kleine Menge Chlor entbunden ist.

Temperatur und Oxydationsgeschwindigkeit. Zwischen den Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur und denen, welche nur bei höherer Temperatur schnell verbrennen, besteht kein prinzipieller, sondern nur ein quantitativer Unterschied. Es gibt zahlreiche Uebergänge in der Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen den Sauerstoff scheinbar indifferent, und denen, die sofort durch ihn oxydiert werden. Auch bei den schnell sich oxydierenden Stoffen übt die Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss. So absorbieren alkalische Pyrogallollösung und Phosphor bei Temperaturen unter 10° den Sauerstoff nur sehr langsam.

Bei der Oxydation des Phosphors macht sich der Einfluss der Temperatur auch dadurch geltend, dass die Druckgrenze (vergl. S. 398), oberhalb welcher der Sauerstoff mit dem Phosphor scheinbar gar nicht reagiert, mit steigender Temperatur erhöht wird. Bei $1,4^{\circ}$ oxydiert sich der Phosphor nach Joubert¹⁾ nicht mehr, wenn der Sauerstoffdruck grösser ist als 355 mm, bei $11,5^{\circ}$ bei einem Druck oberhalb 580 mm und bei $19,2^{\circ}$ bei einem Druck oberhalb 760 mm. Während also Phosphor unterhalb $19,2^{\circ}$ von Sauerstoff vom Atmo-

¹⁾ Sur la Phosphorescence du Phosphore, Thèse, Paris 1874.

sphärendruck anscheinend gar nicht oxydiert wird, entzündet er sich bei 50 bis 60° schon unter Entflammung. Von ihm bildet zu den Stoffen, die sich erst bei Rotglut entzünden, der Schwefelkohlenstoff einen Uebergang. Er entzündet sich schon bei 150°, ja man kann, wie Pringsheim gezeigt hat¹⁾, die Temperatur der Flamme dauernd auf 144 bis 146° erhalten; bei dieser Temperatur vollzieht sich die Reaktion ebenso stürmisch wie etwa in einer Kohlenoxydflamme. Auch die Flamme, die entsteht, wenn man einen warmen Platindraht in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft taucht, hat eine ziemlich niedrige Temperatur.

Einfluss des Lichtes. Einen wesentlichen Einfluss auf viele, vielleicht auf alle, von selbst bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Oxydationen übt das Licht aus. Die Oxydation der Aldehyde²⁾, des Terpentins, des Amylalkohols³⁾ erfolgt im Licht sehr viel rascher als in der Dunkelheit. Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich Chlor bei seiner Verbindung mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd, und bei der Einwirkung auf organische Verbindungen. Wir haben wohl die Ursache der Lichtwirkung in der Lockerung der Bindungen zwischen den gleichartigen Atomen der Sauerstoff- oder der Chlormoleküle zu suchen. Dass die strahlende Energie des Lichtes in chemische Energie übergehen kann, wissen wir ja aus den Vorgängen in den grünen Teilen der Pflanzen, in denen die Prozesse der Verbrennung unter dem Einfluss des Lichtes in umgekehrter Richtung erfolgen. Die Silberhaloide werden bekanntlich unter dem Einfluss des Lichtes entweder gespalten, oder es wird doch die Bindung zwischen Halogen und Silber so gelockert, dass die Einwirkung von Reduktionsmitteln an den belichteten Stellen schneller erfolgt als an den nicht belichteten. Eine allerdings nur minimale Spaltung der Sauerstoffmoleküle durch das Licht ist nicht unwahrscheinlich, es würde durch sie die desinfizierende und sterilisierende Wirkung des Lichtes auf viele Fäulnisprodukte und Fäulniserreger ihre beste Deutung finden, da die einzelnen Sauerstoffatome energischer oxydierend wirken als die Sauerstoffmoleküle. Bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff durch dunkle elektrische Entladungen muss der Bildung der Mole-

¹⁾ Wiedemanns Annalen 45, 440, (1892).

²⁾ Vergl. Schoenbein, Journ. f. prakt. Chemie 74, 331, (1858). Jorissen (Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 45, (1897) wies nach, dass die Oxydation des Benzaldehyds durch freien Sauerstoff im Dunkeln nur verlangsamt wird, aber nicht ausbleibt.

³⁾ Richardson u. Fortey, f. Chem. Soc. 69, 1349, (1896).

küle O_3 eine Spaltung der Moleküle O_2 vorangehen. Man kann auf Grund der elektro-magnetischen Lichttheorie auch diese Spaltung als Lichtwirkung ansehen, insofern sich die elektrischen Schwingungen vom gewöhnlichen Licht nur durch die geringere Häufigkeit unterscheiden ¹⁾.

Da die Oxydation der autoxydablen Stoffe im Dunkeln in derselben Weise und nur bedeutend langsamer verläuft als im Licht, beruht die Lichtwirkung hiebei wahrscheinlich nicht auf einer Vermehrung der Energie des Sauerstoffs durch Aufnahme von Lichtenergie, sondern nur auf einer Beschleunigung der Spaltung der Sauerstoffmoleküle. Wir können annehmen, dass auch im Dunkeln eine gewisse Menge Sauerstoff im Zustand freier Atome oder gelockerter Moleküle mit den geschlossenen Molekülen im Gleichgewicht sich befindet. Wenn der aktivere atomistische Sauerstoff mit dem oxydierbaren Stoff reagiert, wird das Gleichgewicht gestört, und neue Mengen geschlossener Sauerstoffmoleküle müssen sich spalten. Diese Herstellung des immer wieder gestörten Gleichgewichtes erfolgt im Dunkeln wahrscheinlich weit langsamer als im Licht. Es ist aber keineswegs unmöglich, dass auch das Gleichgewicht unter Verbrauch von Lichtenergie dahin verschoben wird, dass mehr gelockerte Moleküle neben geschlossenen Molekülen Sauerstoff beständig sind. Eine merkliche Verringerung der Gasdichte würde eine solche Verschiebung nur dann zur Folge haben, wenn die Sauerstoffmoleküle in grösserer Anzahl in freie Atome gespalten wären; wenn aber nur eine Aufspaltung eines Teils der Bindungen im Sauerstoffmolekül erfolgt, würde die Dichte auch dann ungeändert bleiben, wenn dieser Vorgang in grösserem Umfange erfolgte. Wenn man die Ozonbildung als photochemischen Prozess betrachtet, ist die Umwandlung von strahlender Energie in chemische Energie sicher nachgewiesen, da Ozon mehr Energie enthält als Sauerstoff. Wenn auch unter dem Einfluss des gewöhnlichen Lichtes neben freien Sauerstoffatomen etwas Ozon aus molekularem Sauerstoff entstehen würde, würde eine Dichteverminderung aus jener Ursache durch eine Dichtevermehrung infolge der Ozonbildung aufgehoben werden und schon dadurch nicht nachweisbar werden.

Einfluss fremder Beimengungen. Es ist schon oben auf die merkwürdige Erscheinung hingewiesen worden, dass oberhalb eines bestimmten Druckes des Sauerstoffs viele Oxydationen bei gewöhnlicher

¹⁾ Vergl. Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 337, (1898).

Temperatur nicht mehr erfolgen. Unterhalb dieser Grenze nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei fallendem Sauerstoffdruck erst langsam zu und dann ab. Es ist die langsame Oxydation des Phosphors von Ewan¹⁾ genau untersucht worden.

Als Phosphor mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Rohr bei 21° aufbewahrt wurde, fand gar keine Einwirkung statt, solange der Druck des Gases höher als 700 mm war. Mit trockenem Sauerstoff trat eine Reaktion nur bei Drucken unter 200 mm ein. Dieses Ausbleiben einer Reaktion oberhalb einer bestimmten Druckgrenze ist bisher vollständig unerklärt. Es findet eine solche Anomalie auch bei anderen Prozessen der langsamen Oxydation statt. Es ist nicht gleichgiltig, ob die Verdünnung des Sauerstoffs durch die Luftpumpe oder durch ein fremdes Gas bewirkt wird.

Ewan wies nach, dass die Gegenwart von Wasserdampf die Druckgrenze erhöht. Es wird mithin hier wie in vielen anderen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gegenwart von Wasserdampf erheblich vermehrt, oder es wird eine Reaktion, die bei Abwesenheit von Wasser gar nicht eintritt, also in unserem Falle die Phosphor-oxydation, bei 200 bis 700 mm Druck nur durch die Gegenwart von Wasser ermöglicht. In ähnlicher Weise befördernd auf die Oxydation des Phosphors wirkt, wie Chappuis²⁾ fand, das Ozon. Centnerszwer³⁾ wies nach, dass der Phosphor in reinem, feuchtem Sauerstoff bei einer Temperatur von 20° nur bei Drucken unterhalb 585 mm oxydiert wird und dabei das charakteristische Leuchten zeigt. Ist Ozon zugegen, so tritt das Leuchten noch bei viel höheren Drucken auf. Dagegen wirken die meisten anderen Gase so, dass durch ihre Gegenwart der Grenzdruck erniedrigt wird. Es wird der Partialdruck des Sauerstoffs, bei welchem Phosphor leuchtet, durch Gegenwart von 5% Stickstoff um 13 mm herabgesetzt. Andere Stoffe wirken weit stärker erniedrigend auf den Partialdruck des Sauerstoffs ein, oberhalb welchen kein Leuchten stattfindet. So findet bei Gegenwart von nur 0,07% Jodbenzol Leuchten nur statt, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs kleiner als 337 mm ist. 1% Mesitylen erniedrigt den Grenzdruck auf 281 mm, 1% Schwefelkohlenstoff auf 53 mm, 1/2% Amylchlorid auf 21 mm. Diese Stoffe verhindern also den Eintritt

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 315, (1895).

2) Bulletin de la Société chimique 35, 419, (1881).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 1, (1898).

der Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphor innerhalb sehr weiter Druckgrenzen. Es scheint, dass für diese Wirksamkeit der fremden Stoffe ihre Einwirkung auf Ozon entscheidend ist. Ozon entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Seine Gegenwart befördert diese Oxydation und damit das Leuchten. Wird das Ozon, welches zu Beginn der Reaktion entsteht, durch die fremden Stoffe absorbiert oder zerstört, so kann es nicht weiter die Oxydation befördern. (Vergl. Schönbein, Journal f. prakt. Chemie **36**, 247, 379.)

Eine andere langsame Oxydation, die des Natriumsulfits durch freien Sauerstoff wird gleichfalls in einer nicht leicht zu erklärenden Weise durch die Gegenwart gewisser fremder Stoffe erheblich verringert. Bigelow¹⁾ fand, dass die Oxydation des Natriumsulfits in wässriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft unter scheinbar genau gleichen Bedingungen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit erfolgt. Minimale Verunreinigungen des Wassers und der Luft verzögern die Oxydation erheblich. Organische Substanzen verringern die Oxydationsgeschwindigkeit sehr stark. Ozon beschleunigt die Oxydation des Natriumsulfits ebenso wie die des Phosphors. — Wahrscheinlich wirken auch in diesem Fall die verzögernden Stoffe dadurch, dass sie ozonartige Verbindungen, die bei der Oxydation des Natriumsulfits entstehen, zerstören. Dass ozonartige Stoffe bei der Oxydation des Natriumsulfits durch freien Sauerstoff auftreten, wird weiter unten gezeigt werden.

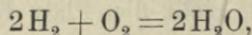
Der im einzelnen wie im ganzen noch nicht genügend erklärte und namentlich der Berechnung zur Zeit ganz unzugängliche Einfluss der fremden, auch nur in Spuren vorhandenen, Beimengungen verhindert in vielen Fällen aus dem Verlauf der Oxydation diejenigen Schlüsse auf die Molekularvorgänge zu ziehen, die sich in anderen Fällen aus dem Verlauf gewisser langsam fortschreitender Reaktionen ergeben. Besondere Schwierigkeiten bereitet die bei vielen Autoxydationen vorhandene Druckgrenze, oberhalb welcher der Sauerstoff scheinbar wirkungslos ist. Wir wissen nicht, ob die Einflüsse, welche die Einwirkung des Sauerstoffs oberhalb eines gewissen Druckes verhindern, nicht auch noch unterhalb dieses Druckes fortbestehen und so das Bild stören. Man könnte zur Deutung der rätselhaften Erscheinung annehmen, dass die Sauerstoffmoleküle, wenn sie in einem gewissen Raum stärker an einander gedrängt sind, nicht den Platz finden, den jedes Molekül braucht, um in eine andere Lage überzugehen, bei der die Atome

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 493, (1898).

eines Moleküles etwas weiter voneinander entfernt sind oder sich trennen. Der Einfluss, den anscheinend ganz inaktive Moleküle wie die des Stickstoffs und des Kohlendioxyds auf die Reaktion des Sauerstoffs bei höheren Drucken ausüben, könnte durch eine Einschränkung des disponiblen Raumes erklärt werden. Andererseits ist es aber nach unseren Vorstellungen über die Konstitution der Gase schwer zu begreifen, wie eine solche mechanische Hinderung der Bewegungsfähigkeit in einem Gase von 700 mm Druck eintreten kann, in welchem doch der von den Molekülen selbst eingenommene Raum im Vergleich mit den Zwischenräumen äusserst klein ist. Wenn aber ein solcher, die Bewegungsfähigkeit innerhalb der Moleküle einschränkender Einfluss der Raumerfüllung oder der Zusammenstösse der Moleküle besteht, so ist wohl einzusehen, dass er bei Verringerung des Druckes erheblich abnimmt; es ist aber kaum möglich, dass er plötzlich vollständig verschwindet.

Theorie der Oxydationsgeschwindigkeit. Wenn man eine chemische Reaktion sich in einem galvanischen Element vollziehen lässt, so ist, wie wir oben (p. 389) sahen, die Geschwindigkeit der Reaktion der elektromotorischen Kraft des Elementes, also der Tendenz zum Eintritt der Reaktion direkt und dem Widerstande umgekehrt proportional. Die Proportionalität zur Tendenz gilt auch für solche Reaktionen, die ausserhalb eines Elementes sich vollziehen, da wir die meisten, wenn nicht alle, so leiten können, dass sie unter Lieferung von Elektrizität sich vollziehen. Die besonderen Einrichtungen, die hierfür nötig sind, können das Wesen der Reaktion nicht ändern. Die treibende Kraft lässt sich bei allen Reaktionen berechnen, die umkehrbar sind. Letztere Bedingung ist wahrscheinlich bei allen Reaktionen erfüllt. Eine Schwierigkeit macht nur die Berechnung der hemmenden Wirkungen, die sich direkt nur dann messen lassen, wenn die Reaktion in einem galvanischen Element verläuft.

Die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit geben, auch wenn die Tendenz zur Umsetzung und die Hemmungen unbekannt sind, die Möglichkeit, aus dem zeitlichen Verlauf einer Reaktion auf deren Natur Schlüsse zu ziehen. Wenn die Wasserbildung nach dem Schema verläuft:



so würde im Knallgas die Geschwindigkeit der Wasserbildung dx in jedem Zeitteilchen dt proportional sein müssen dem Quadrat der je-

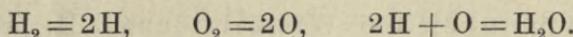
weiligen Wasserstoffkonzentration $(a-x)$ und der äquivalenten Sauerstoffkonzentration, oder

$$\frac{d x}{d t} = k (a-x)^2 \cdot \frac{(a-x)}{2} = \frac{k}{2} (a-x)^3.$$

Wenn aber die Wasserbildung immer nur einträte, wenn 4 Moleküle Wasserstoff mit 2 Molekülen Sauerstoff zusammentreten, so müsste sein:

$$\frac{d x}{d t} = k (a-x)^4 \cdot \frac{(a-x)^2}{4} = \frac{k}{4} (a-x)^6.$$

Es wäre auch möglich, dass die Moleküle des Wasserstoffs und Sauerstoffs vor der Wasserbildung in die Atome zerfielen und dass nur die freien Atome Wasser bildeten. Dann wäre die Reihenfolge der Reaktionen:



Wenn die beiden ersten Reaktionen momentan eintreten, sowie die freien Atome verbraucht sind, so würde nur die dritte Reaktion Zeit beanspruchen. Es würde dann die Geschwindigkeit der Wasserbildung sein:

$$\frac{d x}{d t} = k C_H^2 \cdot C_O,$$

wo C_H und C_O die Konzentrationen der freien Wasserstoff- und Sauerstoffatome sind. Letztere stehen nach dem Massenwirkungsgesetz zu den Konzentrationen der Moleküle $(a-x)$ und $\frac{(a-x)}{2}$ in der Beziehung:

$$C_H^2 = K_1 (a-x),$$

$$C_O = \frac{K_2 \sqrt{a-x}}{\sqrt{2}}.$$

Es wäre also:

$$\frac{d x}{d t} = \frac{k \cdot K_1 \cdot K_2}{\sqrt{2}} \cdot (a-x)^{3/2} = K^1 (a-x)^{3/2}.$$

Würde die Wasserbildung aus den freien Atomen und die Spaltung der Wasserstoffmoleküle augenblicklich erfolgen, aber die Spaltung der Moleküle des freien Sauerstoffs Zeit erfordern, so wäre die

Wasserbildung nur von der Konzentration der Sauerstoffmoleküle abhängig, und es wäre

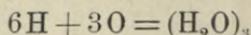
$$\frac{d x}{d t} = \frac{k}{2} (a - x).$$

Wenn von den drei Reaktionen nur die Spaltung der Wasserstoffmoleküle Zeit erfordern würde, wäre die Geschwindigkeit der Wasserbildung:

$$\frac{d x}{d t} = k (a - x).$$

Unübersehbare Komplikationen ergeben sich nur dann, wenn alle drei Reaktionen oder zwei von ihnen nicht momentan verlaufen. Abgesehen von diesem Falle müsste sich aus dem zeitlichen Reaktionsverlauf eine Entscheidung treffen lassen, welche von den möglichen Reaktionen bei der Wasserbildung eintritt und welche deren Langsamkeit bedingt.

Geschwindigkeit der Wasserbildung. Es liegen Versuche von van't Hoff¹⁾ vor über die Geschwindigkeit der Wasserbildung aus feuchtem Knallgas bei 440°. Da im Knallgas bei der Wasserbildung die Konzentration des Wasserstoffs immer proportional der des Sauerstoffs bleibt, müsste die Wasserbildung erfolgen proportional der 1^{1/2}. Potenz des Gasdruckes, wenn nur die Reaktion $O + 2 H = H_2O$ Zeit erfordern würde, oder direkt dem Gasdruck proportional, wenn nur der Zerfall der Moleküle eines Gases in Atome den langsamen Fortschritt der Wasserbildung bewirken würde. Während bei dem Druck 962 mm in der Minute 0,0033 Teile Wasser entstanden, entstanden bei dem Druck 820 mm in der Minute 0,00084 Teile. Es fällt also die Geschwindigkeit der Wasserbildung sehr viel schneller als der Druck. Es lässt sich aus diesen Zahlen berechnen, dass die Geschwindigkeit der Wasserbildung etwa der 9. Potenz aus dem Knallgasdruck proportional ist. Ein solcher Verlauf könnte auf eine äusserst komplizierte Reaktion bei der Wasserbildung, vielleicht nach dem Schema



schliessen lassen, so dass man annehmen müsste, dass primär nur komplexe Moleküle Wasser entstehen¹⁾. Wahrscheinlicher ist es, dass die Wasserbildung, wie überhaupt die Reaktionen in Gasen, durch unkontrollierbare Aenderungen der Gefässwände und zufällige Ver-

¹⁾ Etudes de dynamique chimique (1894) p. 52.

¹⁾ Vergl. Storch, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 1, (1896).

unreinigungen der Gase weit stärker beeinflusst wird als durch den Druck der reagierenden Gase.

Die Wasserstoff-Sauerstoffkette. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich freier Wasserstoff mit freiem Sauerstoff mit merklicher Geschwindigkeit nur dann, wenn Metalle zugegen sind, die katalytisch wirken. Man kann diese Oxydation des Wasserstoffs so leiten, dass dabei die gesamte arbeitsfähige Energie der Reaktion in Form von Elektrizität gewonnen wird. Das geschieht im Knallgas-element. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist ein Mass der maximalen Arbeit bei der Reaktion und die Stromstärke ein Mass der Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewählten Bedingungen.

Das Knallgas-element wird am besten hergestellt unter Verwendung von Lösungen von Säuren oder Basen als Flüssigkeit und von zwei Platinblechen, die mit Platinmohr überzogen sind, als Elektroden. An die eine Elektrode leitet man Wasserstoff, an die andere Sauerstoff. Der Wasserstoff löst sich in dem Platin in kleinen Mengen auf, und der im Metall gelöste Wasserstoff wirkt selbst wie ein Metall, indem er in Berührung mit einer Lösung in Form von positiv geladenen Atomen, den Ionen, in dieselbe wandert. Dabei nimmt das Metall ebensoviel negative Ladung auf, als die gelösten Wasserstoffionen an positiver Ladung mit sich führen. Ist das mit Wasserstoff beladene Platinblech isoliert, so wird die Abgabe der geladenen Wasserstoffatome an die Lösung sehr schnell ein Ende nehmen, weil die zwischen negativem Metall und positiver Lösung herrschende Spannung ein Gleichgewicht bewirkt, indem in der Zeiteinheit ebensoviel Ionen an das Metall zurückgehen, als von ihm in die Lösung entsandt werden. Verbindet man aber mit dem von Wasserstoff umspülten Platinblech ein zweites Platinblech, das in derselben Lösung steht und keinen Wasserstoff enthält, so teilt sich die negative Ladung auch ihm mit. Das zweite Blech wird daher aus der Lösung positive Wasserstoffionen anziehen und seine Ladung neutralisieren. Der neutrale Wasserstoff löst sich im zweiten Blech, das immer neue Ladung von dem ersten Blech empfängt und immer neuen Wasserstoff an sich anzieht. Während dessen gibt die erste Elektrode ebensoviel Wasserstoffionen an die Lösung ab und nimmt dafür neutralen Wasserstoff aus dem Gase auf. Das geht so lange fort, bis im zweiten Blech die Konzentration des neutralen Wasserstoffs ebenso gross ist, wie im ersten, bis es also eben mit dem Gase gesättigt ist. Dann ist die Spannung zwischen den beiden Elektroden, die zu Anfang sehr gross ist, Null geworden, und auch der Strom wird Null. Es sind

eben beide Elektroden von gleicher Beschaffenheit geworden, so dass kein Antrieb für den Wasserstoff vorhanden ist, von der ersten Elektrode durch die Lösung zur zweiten Elektrode zu wandern. Dieser Antrieb ist nur so lange vorhanden, als beide Elektroden einen Konzentrationsunterschied besitzen. Die Spannung E zwischen den Elektroden ist von dem Verhältnis der Konzentrationen abhängig. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur

$$E = \frac{0,058}{2} \log \frac{P_1}{P_2} \text{ Volt.}$$

P_1 ist die Konzentration der ersten Elektrode an Wasserstoffmolekülen, P_2 die der zweiten Elektrode. Bezeichnen wir die Konzentrationen der Elektroden an freien Wasserstoffatomen mit p_1 und p_2 , so ist

$$E = 0,058 \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Beim Gleichgewicht ist $P_1 = P_2$, $p_1 = p_2$, also $E = 0$. Wenn wir an die zweite Elektrode Sauerstoff leiten, verbindet er sich mit dem Wasserstoff zu Wasser. Würde er dabei den Wasserstoff vollständig wegnehmen, so dass P_2 und $p_2 = 0$ werden, so würde E unendlich gross werden. In Wirklichkeit wird der Wert von E nie grösser als 1,08 Volt. Daraus ergibt sich ein kleinster Wert von P_2 und ein anderer von p_2 , unter welchen die Wasserstoffkonzentration an der zweiten Elektrode nie sinkt. Es ist

$$\frac{P_1}{P_2} = \text{Num} \left(\frac{1,08 \cdot 2}{0,058} \right) = \text{Num } 37,24 = 1,74 \cdot 10^{37}.$$

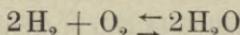
Ist der Wasserstoffdruck an der ersten Elektrode eine Atmosphäre, so ist er an der zweiten Elektrode

$$\frac{1}{1,74 \cdot 10^{37}} = 5,75 \cdot 10^{-38}$$

Atmosphären. Da auch bei noch so langer Einwirkung des Sauerstoffs von einer Atmosphäre Druck der Wasserstoffdruck an der zweiten Elektrode nie unter diesen Wert sinkt, welches auch das Material der Elektroden oder die Zusammensetzung der verdünnten wässerigen Lösung ist, so müssen wir daraus schliessen, dass neben freiem Sauerstoff von einer Atmosphäre Druck freier Wasserstoff von $5,75 \cdot 10^{-38}$ Atmosphären im Wasser vorhanden ist, ohne dass sie zu Wasser zusammentreten können. Es folgt ferner daraus, dass

reines Wasser immer bis zu einem gewissen Grade in Knallgas gespalten ist¹⁾.

Es ist also die Reaktion:



umkehrbar, und die Gleichgewichtsbedingung besteht:

$$\frac{C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \text{konstant.}$$

Die Konzentration $C_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wassers im Gasraum, d. h. seine Dampfspannung in Atmosphären beträgt bei 17° 0,01895. Der Wert der Konstanten ist also:

$$\frac{(5,75 \cdot 10^{-38})^2 \cdot 1}{(0,01895)^2} = 9,22 \cdot 10^{-72}.$$

Ist kein Ueberschuss eines der beiden Gase vorhanden, so ist:

$$(C_{\text{H}_2})^2 \cdot \frac{1}{2} C_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 = 9,22 \cdot 10^{-72} \cdot 0,01895^2 = 3,31 \cdot 10^{-75},$$

$$C_{\text{H}_2} = 1,87 \cdot 10^{-25} \text{ Atmosphären,}$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,93 \cdot 10^{-25} \text{ Atmosphären.}$$

Diese äusserst geringen Werte besitzen also die Partialdrucke des freien Wasserstoffs und des freien Sauerstoffs im Gasraum über reinem Wasser. Die Konzentration der freien Elemente in der Flüssigkeit selbst ergibt sich aus den Löslichkeiten der Gase zu $3,25 \cdot 10^{-28}$ g im Liter, für den Wasserstoff, und zu $39,2 \cdot 10^{-28}$ g im Liter für den Sauerstoff. Ist von dem einen der beiden Gase mehr vorhanden, so sinkt die Menge des anderen um einen solchen Betrag, dass das Produkt aus dem Quadrat der Wasserstoffkonzentration in die Sauerstoffkonzentration konstant bleibt.

Dass bei dieser äussersten Kleinheit der Zahlen ein direkter Nachweis der freien Gase bei gewöhnlicher Temperatur ganz ausgeschlossen ist, leuchtet ohne weiteres ein. Wenn aber die Temperatur steigt, sinkt die Grösse der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette. Bei 100° beträgt sie nach Glaser 0,960 Volt. Daraus ergibt sich bei 100° der Druck des freien Wasserstoffs in Atmosphären zu $8,76 \cdot 10^{-18}$, der des freien Sauerstoffs zu $4,38 \cdot 10^{-18}$. Die Drucke haben also zwischen 17 und 100° um das 47millionenfache zugenommen. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der Druck der freien Gase, die durch Dissociation des Wassers entstehen, immer höher und erreicht oberhalb 2000° messbare Werte.

¹⁾ Vergl. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 317, (1898).

Es kann bei der Wasserbildung in verdünnter Lösung nicht mehr Arbeit gewonnen werden, als 1,08 Volt entspricht. Da bei der Bildung von einem g-Molekül Wasser zwei chemische Aequivalente in Bewegung gesetzt werden und jedem Aequivalent eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs entspricht, so ist die gesamte frei verwandelbare Energie $1,08 \cdot 96540 \cdot 2 = 208440$ Voltcoulombs. Jedem Voltcoulomb sind 0,241 Wärmeinheiten äquivalent. In Wärmeinheiten ausgedrückt ist also die für Arbeitsleistung verwendbare Energie, die bei der Bildung eines g-Moleküls Wasser frei wird, 50300 kal. Insgesamt werden aber, wenn die Wasserbildung ohne Arbeitsleistung erfolgt, für jedes Molekül 68400 kal. gewonnen. Im günstigsten Falle können von der Gesamtenergie der Wasserbildung $\frac{50300 \cdot 100}{68400} = 73,54\%$ in Arbeit umgesetzt werden.

Wir ersehen hieraus, dass nicht die gesamte Wärme, die bei irgend einer Verbrennung gewonnen werden kann, ein Mass der Arbeitsmenge ist, die in der zweckmässigsten Maschine daraus erhalten werden könnte. Letztere ist meist kleiner, kann aber auch grösser sein als die der Gesamtwärme äquivalente Arbeitsmenge. Es ist also prinzipiell falsch, den Nutzeffekt einer Dampfmaschine oder Gaskraftmaschine aus dem Verhältnis der geleisteten Arbeit zur Gesamtenergie des Verbrennungsprozesses zu berechnen. Man muss ihn aus dem Verhältnis der arbeitsfähigen Energie bestimmen, die übrigens für die Verbrennung der Kohle noch nicht bekannt ist.

Die arbeitsfähige Energie der Wasserbildung ist oben nur aus der Energie abgeleitet worden, die bei der Verdünnung des Wasserstoffs vom Atmosphärendruck auf den geringen Druck gewonnen werden kann, bei dem Wasserstoff neben Sauerstoff von einer Atmosphäre im Gleichgewicht sich befindet. Man würde dieselben Resultate erhalten, wenn man annehmen würde, dass nur der Sauerstoff von dem Druck von einer Atmosphäre an der einen Elektrode auf geringeren Druck an der anderen Elektrode verdünnt wird, während der Wasserstoff den Druck von einer Atmosphäre behält. In jedem Falle kommt nur der Arbeitsgewinn bei der Verdünnung eines der beiden Gase oder beider in Betracht, nicht ein etwaiger Energiegewinn bei der Vereinigung der im Gleichgewicht befindlichen Gase miteinander unter Wasserbildung. Bei einem Gleichgewicht ist Eintritt einer Reaktion zwischen den am Gleichgewicht beteiligten Stoffen nicht von einem Gewinn oder Aufwand arbeitsfähiger Energie begleitet, so lange das Gleichgewicht erhalten bleibt.

Bei der Wasserbildung in der Knallgaskette wird nicht unter allen Bedingungen das Maximum der arbeitsfähigen Energie gewonnen. Wenn man dem Elemente Strom entzieht, so wird für je 1 Ampère in der Sekunde $\frac{1}{96540}$ g Wasserstoff von der einen Elektrode zur anderen transportiert. Wenn der freie Sauerstoff den Wasserstoff ebenso schnell unter Wasserbildung der zweiten Elektrode entzieht als er hingeschafft wird, so bleibt das Konzentrationsverhältnis zwischen beiden Elektroden und damit die Spannung von 1,08 Volt unverändert. Wenn aber der Strom stärker wird, so kann der Wasserstoff nicht so schnell der zweiten Elektrode entzogen werden, als er hineinwandert. Seine Konzentration steigt und damit sinkt das Konzentrationsverhältnis der ersten zur zweiten Elektrode und somit auch die Spannung. Die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, hängt von der Grösse und der Beschaffenheit der Elektroden ab; sie ist an platinirten Elektroden am grössten, weil die grössere Oberfläche des Metalls die Auflösung und Kondensation der Gase am meisten erleichtert. Bei unveränderter Grösse und Beschaffenheit der Elektroden wird die Geschwindigkeit der Oxydation des Wasserstoffs von der Konzentration beider Gase abhängen und mit ihr steigen.

Aus Versuchen von Glaser¹⁾ ergibt sich, dass Wasserstoff mit grosser Geschwindigkeit sich an einer Elektrode löst und an der anderen abscheidet. Die Langsamkeit der Wasserbildung in der Knallgaskette ist also wahrscheinlich nur zum kleinen Teil auf die Trägheit des Wasserstofftransports zurückzuführen. Sie beruht in höherem Grade darauf, dass sich der Sauerstoff langsam im Wasser und in den Elektroden löst und aus ihnen abscheidet und wahrscheinlich hauptsächlich darauf, dass die Wasserbildung aus freiem Wasserstoff und freiem Sauerstoff an derselben Elektrode sich langsam vollzieht. Um die Begriffe zu fixieren, wollen wir die Annahme machen, dass nur die Wasserbildung aus den freien Atomen eine messbare Zeit in Anspruch nimmt.

Bei der Stromentnahme erfolgt der Transport des Wasserstoffs von der ersten zur zweiten Elektrode dem Strom proportional. Die Spannung sinkt, weil an der zweiten Elektrode nicht schnell genug Sauerstoff aus dem gasförmigen in den gelösten Zustand übergeht und weil namentlich der gelöste Sauerstoff nicht schnell genug mit dem

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 355, (1898).

Wasserstoff reagiert. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion steigt aber infolge der Zunahme der Wasserstoffkonzentration, und es wird schliesslich ein Punkt eintreten, bei dem die Konzentration des Wasserstoffs in der zweiten Elektrode bei weiterer Stromentnahme nicht mehr steigt, bei dem also die Spannung konstant bleibt, weil die Zufuhr von Wasserstoff durch den Strom durch die erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit eben ausgeglichen wird. Dieser Punkt wird für jede Stromstärke verschieden sein, und die zugehörige Wasserstoffkonzentration in der zweiten Elektrode wird um so höher, die Spannung also um so niedriger sein müssen, je grösser die Stromstärke ist. Thatsächlich fand Glaser, dass die Spannung bei etwas grösserer Stromentnahme nicht konstant den Anfangswert von 1,08 Volt behält, sondern allmählich bis auf einen Grenzwert sinkt, der für jede Stromstärke bei Anwendung derselben Elektroden verschieden ist. Es beträgt bei einer

Stromstärke von	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$ Ampère
der Grenzwert	0,914	0,760	0,473 Volt.

Bei den grösseren Stromstärken wird durch eine Ampèresekunde ebensoviel Wasser gebildet, wie bei geringerer Stromstärke. Nur ein äusserst geringer Teil des Stromes dient dazu, die Konzentration des Wasserstoffs in der zweiten Elektrode zu erhöhen, da hierfür bei der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs in Platin sehr wenig Wasserstoff, also auch sehr wenig Strom nötig ist. Wenn die Spannung konstant geworden ist, ist die Wasserbildung bei grosser und kleiner Spannung für eine Ampèresekunde genau gleich gross. Da sich die arbeitsfähige Energie der Wasserbildung aus dem Produkt Stromstärke mal Spannung zusammensetzt, so wird für jedes Gramm Wasser bei der schnelleren Wasserbildung, also bei grösserer Stromstärke und geringerer Spannung weniger freie Energie in Form von Elektrizität gewonnen, als bei geringer Stromstärke und hoher Spannung. Es sinkt in dem letzten der oben angeführten Versuche die als Elektrizität gewonnene arbeitsfähige Energie von 73,54 % auf 46,30 % der Gesamtenergie. Der Rest wird in Form von Wärme frei, die nur unvollkommen in Arbeit verwandelt werden kann.

Wenn der Strom unterbrochen wird, während die Gase weiter die beiden Elektroden umspülen, sinkt die Wasserstoffkonzentration an der zweiten Elektrode, weil das Gas durch den Sauerstoff oxydiert wird, ohne dass neuer Wasserstoff in die Elektrode transportiert wird. Man kann aus den von Glaser angegebenen Zahlen die Oxydationsgeschwindig-

keit berechnen. Durch die Entnahme von $1,8 \cdot 10^{-4}$ Ampère war die Spannung der Kette auf 0,914 Volt gesunken; das Verhältnis der Wasserstoffkonzentration der zweiten zur ersten Elektrode beträgt bei dieser Spannung

$$1 : \text{Num} \frac{0,914}{0,029} = 3,05 \cdot 10^{-32}.$$

Nach $\frac{1}{4}$ Minute Ruhe ist die Spannung auf 0,967 Volt gestiegen, die Wasserstoffkonzentration also von $3,05 \cdot 10^{-32}$ auf $4,52 \cdot 10^{-34}$ gefallen.

Zeit in Minuten	Spannung	Wasserstoffkonzentration
0	0,914	$3050 \cdot 10^{-35}$
$\frac{1}{4}$	0,967	$45,2 \cdot 10^{-35}$
4	1,009	$1,61 \cdot 10^{-35}$
10	1,026	$0,417 \cdot 10^{-35}$
20	1,039	$0,149 \cdot 10^{-35}$
120	1,079	$0,00621 \cdot 10^{-35}$

Wir wollen zunächst annehmen, dass die Oxydationsgeschwindigkeit bei diesen Versuchen nur von der Konzentration des Wasserstoffs in der zweiten Elektrode abhängig sei, indem die Auflösungs- geschwindigkeit des Sauerstoffs für gross genug angesehen wird, um die Konzentration an derselben Elektrode konstant zu erhalten.

Wenn der Wasserstoff in Form einzelner Atome, deren Bildung aus den Molekülen keine messbare Zeit erfordert, oxydiert wird, ist bei konstanter Sauerstoffkonzentration die Oxydationsgeschwindigkeit:

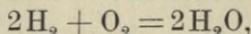
$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

wo $(a - x)$ die in jedem Zeiteilchen vorhandene Konzentration der Wasserstoffmoleküle, x die bereits umgewandelte Menge bedeuten. Da die Wasserstoffkonzentration sich sehr schnell ändert, müssen wir diese Gleichung in der integrierten Form anwenden. Es muss

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} = \text{konstant}$$

sein, wenn die Wasserbildung aus den Wasserstoffatomen eine messbare Zeit erfordert.

Wenn aber die Wasserbildung an der Elektrode direkt aus den Molekülen erfolgt, also nach der Gleichung:



so ist bei konstanter Sauerstoffkonzentration in jedem Zeiteilchen dt die umgewandelte Menge dx dem Quadrat der Konzentration der noch vorhandenen Wasserstoffmoleküle proportional, also:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

oder integriert

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a} = \text{konstant.}$$

Es lässt sich nun prüfen, ob der erste oder der zweite Ausdruck konstant ist.

Ursprüngliche Menge $a = 3050 \cdot 10^{-35}$.

Zeit Minuten	Umgewandelte Menge x	Vorhandene Menge $(a-x)$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
1/4	3004,8 $\cdot 10^{-35}$	45,2 $\cdot 10^{-35}$	7,35	0,090
4	3048,39 $\cdot 10^{-35}$	1,61 $\cdot 10^{-35}$	0,82	0,155
10	3049,59 $\cdot 10^{-35}$	0,417 $\cdot 10^{-35}$	0,386	0,240
20	3049,85 $\cdot 10^{-35}$	0,149 $\cdot 10^{-35}$	0,215	0,335
120	3049,994 $\cdot 10^{-35}$	0,00621 $\cdot 10^{-35}$	0,047	1,34

Weder der erste noch der zweite Ausdruck ist konstant. Dieser steigt, jener fällt, wenn die Wasserstoffkonzentration sinkt. Wenn die Annahme richtig wäre, dass die Konzentration des Sauerstoffs an der zweiten Elektrode immer konstant bleibt, könnte man daraus schliessen, dass die Wasserbildung sowohl aus den Atomen, als aus den Molekülen erfolgt. Die Langsamkeit der Auflösung des Sauerstoffs und vielleicht auch des Wasserstoffs im Wasser und im Metall bedingt aber Störungen des einfachen Reaktionsverlaufes, die eine sichere Bestimmung des Mechanismus der Reaktion aus der Bildungsgeschwindigkeit des Wassers unmöglich machen. Es kommt hinzu, dass wahrscheinlich noch Zwischenreaktionen an den Elektroden sich abspielen, namentlich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd, die auf die Reaktionsgeschwindigkeit grossen Einfluss üben.

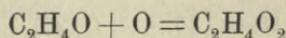
Jedenfalls ist aber der Grössenordnung nach der Verlauf der Oxydation an den Platinelektroden ein solcher, wie er nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Die Gegenwart eines katalytisch wirkenden Metalls beseitigt einen grossen Teil der zufälligen unkontrollierbaren Störungen, die eintreten, wenn ein bestimmter Katalysator fehlt.

Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor, Schwefel und Acetaldehyd. Es wurde die Oxydationsgeschwindigkeit dieser Stoffe von Ewan¹⁾ im Laboratorium von van't Hoff untersucht. Bei

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 321, (1895). van't Hoff, l. c. **61**, 413, (1895).

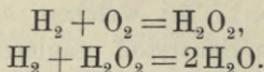
der Oxydation von Phosphor und Schwefel waren diese beiden im festen Zustande vorhanden. Im Dampf ist also bei gegebener Temperatur ihre Konzentration immer dieselbe. Es verändert sich nur der Druck des Sauerstoffs, so dass die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit nur entscheiden kann, ob freie Atome, ein oder mehrere Moleküle Sauerstoff mit dem Phosphor oder Schwefel reagieren. Es musste allerdings auch in Betracht gezogen werden, dass die Verdampfung des Phosphors und des Schwefels bei den benützten Temperaturen 21° und 156° nicht momentan erfolgt, sondern dass eine gewisse Zeit vergeht, bis der bei der Oxydation verbrauchte Dampf von dem festen Stoff nachgeliefert wird. Diesen Umstand hat Ewan berücksichtigt. Es ergab sich in beiden Fällen, dass die Oxydationsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck in jedem Zeiteilchen proportional ist. Daraus würde nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit folgen, dass die Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome momentan nach Störung des Gleichgewichts erfolgt und dass bei der Oxydation nur der Vorgang Zeit erfordert, bei welchem ein oder mehrere Atome Schwefel mit einem Atom Sauerstoff reagieren. Die Unsicherheit über die Verdampfungs geschwindigkeit, das Bestehen der oberen Druckgrenze für die Oxydation (S. 405) und manche andere Umstände komplizieren in diesem Fall aber den Vorgang so, dass ein sicherer Schluss aus der scheinbaren konstanten Proportion zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck nicht gezogen werden kann.

Günstiger liegen die Versuchsbedingungen bei der Oxydation des Acetaldehyds. Hier kann man den oxydierbaren Körper direkt als Dampf verwenden, so dass der unsichere Faktor der Verdampfungs geschwindigkeit nicht in Rechnung gezogen zu werden braucht. Auch ist es möglich, sowohl die Konzentration des Sauerstoffs als die des Aldehyds unabhängig voneinander zu variieren. Die Versuche ergaben, dass die Oxydationsgeschwindigkeit des Acetaldehyds dem Druck des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel aus dem Druck des Sauerstoffs proportional ist. Wir waren oben bei Besprechung der Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zu dem Schluss gekommen, dass ein analoges Verhältnis auftreten muss, wenn die Sauerstoffmoleküle sich momentan in Sauerstoffatome spalten und die Vereinigung der Sauerstoffatome mit den Molekülen des Wasserstoffs Zeit erfordert. Ebenso müsste bei der Oxydation des Aldehyds nur die Reaktion :



eine messbare Zeit erfordern. van't Hoff¹⁾ zieht aus den Versuchen von Ewan den Schluss, dass thatsächlich im gewöhnlichen Sauerstoff schon vor der Oxydation eine Spaltung in einzelne Atome erfolge, die wahrscheinlich entgegengesetzt geladen seien. Der sich oxydierende Körper ziehe eines der beiden Spaltungsstücke des Sauerstoffmoleküls vor, so dass das andere für andere Oxydationen verfügbar sei. Es finde dadurch das Auftreten von Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors eine Erklärung.

Indessen führen die Erscheinungen der Sauerstoffaktivierung bei langsamen Verbrennungen, wie weiter unten im Zusammenhang besprochen werden soll, in ihrer Gesamtheit zu einer anderen Auffassung des Prozesses der langsamen Verbrennung. Diese besteht darin, dass der sich oxydierende Stoff, z. B. der Wasserstoff, sich zunächst mit einem Molekül Sauerstoff zu einem Superoxyd, in unserem Falle dem Wasserstoffsuperoxyd, vereinigt und dass das Superoxyd mit einem zweiten Molekül der oxydierbaren Stoffe reagiert:



Beide Reaktionen erfordern eine messbare Zeit. Wasserstoffsuperoxyd reagiert mit Wasserstoff auch bei Gegenwart einer katalytisch wirkenden Substanz sehr langsam. Etwas schneller erfolgt unter gleichen Bedingungen die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds, was daraus hervorgeht, dass sich dieses immer neben dem Wasser, in einzelnen Fällen sogar als ausschliessliches Oxydationsprodukt nachweisen lässt. Wenn aber zwei voneinander abhängige Reaktionen mit messbarer Geschwindigkeit erfolgen, lässt sich aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Ausgangsprodukte kein sicherer Schluss ziehen, solange nicht die Geschwindigkeit jeder Teilreaktion ermittelt ist. Es kann scheinbar eine angenäherte Uebereinstimmung mit einer einfacheren Formel stattfinden, ohne dass der Prozess selbst der einfachen Formel entspricht. Es kann deshalb aus der Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds ebenso wie aus der oben besprochenen Geschwindigkeit der Wasserbildung noch kein sicherer Schluss auf den Mechanismus der Oxydation gezogen werden. Es kommt noch hinzu, dass nach den Versuchen von Ewan oberhalb eines bestimmten Sauerstoffdruckes ähnlich wie beim Phosphor die Oxydation des Aldehyds unterbleibt. Auch in diesem Falle können

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 411, (1895).

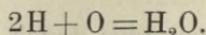
die bei grossen Drucken die Oxydation verhindernden unbekanntenen Ursachen bei kleineren Drucken verzögernd wirken und dadurch das Bild des Reaktionsverlaufes stören.

4. Langsame Verbrennung durch Oxydationsmittel.

Abspaltung freier Sauerstoffatome. Viele Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur durch freien Sauerstoff gar nicht oder nur äusserst langsam oxydiert werden, erleiden eine ziemlich schnelle Oxydation durch die sogenannten Oxydationsmittel. Die Ursache für diese Wirkung kann eine zwiefache sein. Der Verbrennungsprozess kann mehr arbeitsfähige Energie frei machen, wenn der Sauerstoff dem Oxydationsmittel entstammt und die Beschleunigung entspringt dann der grösseren Tendenz zum Eintritt des Vorgangs. Oder es kann bei Gegenwart der Oxydationsmittel nur die passive Hemmung des Oxydationsprozesses eine geringere sein.

Thatsächlich liegt bei den meisten Oxydationsmitteln der erste Fall vor, was aber nicht ausschliesst, dass daneben auch die Beschleunigung aus dem zweiten Grunde eine Rolle spielt. Wenn wir in der oben besprochenen Knallgaskette den freien Sauerstoff an der zweiten Elektrode durch Uebermangansäure, Chromsäure, Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd ersetzen, so ist die elektromotorische Kraft, die bei der Wasserbildung gewonnen wird, weit grösser als 1,08 Volt. Es ist durch viele Umstände, und auch zum Teil durch die oben besprochene Messung der Erholung der erschöpften Knallgaskette in der Ruhe wahrscheinlich geworden, dass der aus den Ionen an der zweiten Elektrode abgeschiedene neutrale Wasserstoff sich in der Anode im Zustande einzelner Atome befindet. Wenn zwei Einzelatome oder ein Molekül Wasserstoff Wasser bilden, so vereinigen sie sich mit einem Atom Sauerstoff. Es muss also in dem die zweite Anode umspülenden freien Sauerstoff immer eine gewisse Anzahl freier Atome vorhanden sein. Diese Schlussfolgerung hat ja auch van't Hoff aus seinen Versuchen gezogen. Die Anzahl der freien Atome im Sauerstoffgas ist sehr klein, weil sonst die gefundene Dichte des Gases nicht mit der aus dem Aequivalentgewicht berechneten so nahe übereinstimmen würde. Wenn beim Gleichgewicht zwischen Molekülen und Atomen auch noch so wenig Atome vorhanden sind, so können doch auf sie alle Oxydationswirkungen des freien Sauerstoffs zurückgeführt werden, wenn nur nach einer Störung des Gleichgewichtes durch Verbrauch der Atome diese schnell genug aus den Molekülen wieder entstehen.

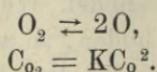
Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette ist davon abhängig, wie stark die Konzentration der Wasserstoffatome in der zweiten Elektrode durch die freien Sauerstoffatome zurückgedrängt wird. Es besteht ein Gleichgewicht auch in der Reaktion:



Je grösser die Konzentration der freien Sauerstoffatome ist, um so grösser ist die elektromotorische Kraft der Kette.

Daraus dass in der Kette: Wasserstoff mit Platin wässrige Lösung, Chromsäure mit Platin die elektromotorische Kraft höher ist als 1,08 Volt, folgt, dass hier an der zweiten Elektrode die Konzentration der freien Wasserstoffatome kleiner, also die Konzentration der freien Sauerstoffatome grösser ist, als an der zweiten Elektrode der Knallgaskette. Als charakteristisch für alle Oxydationsmittel, die nicht nur schneller, sondern energischer d. h. unter Entbindung von mehr arbeitsfähiger Energie wirken als freier Sauerstoff, kann es also angesehen werden, dass in ihren Lösungen mehr freie Sauerstoffatome vorhanden sind als in Lösungen von Sauerstoffmolekülen. Zu den Oxydationsmitteln überhaupt werden alle Stoffe gerechnet werden müssen, deren Lösungen von mittlerer Konzentration mehr freie Sauerstoffatome enthalten als reines Wasser, wenn in diesem auf ein freies Sauerstoffatom zwei freie Wasserstoffatome enthalten sind.

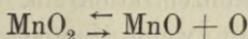
Sauerstoffentwicklung aus Oxydationsmitteln. Wenn die kräftigen Oxydationsmittel in ihren Lösungen mehr freie Sauerstoffatome enthalten als Sauerstofflösungen, so müssten sich in ihnen beständig Sauerstoffmoleküle bilden, sie müssten sich also von selbst unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Denn es besteht ein Gleichgewicht auch bei der Reaktion:



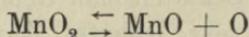
Ist C_0 in der Lösung des Oxydationsmittels grösser, als in der Lösung von freiem Sauerstoff, so müssen sich zur Herstellung des Gleichgewichtes immer von neuem Sauerstoffmoleküle aus den Sauerstoffatomen bilden. Andererseits muss das Oxydationsmittel wieder neue Sauerstoffatome abspalten, die wieder Sauerstoffmoleküle bilden. Jedes Oxydationsmittel muss also von selbst unter Entwicklung von Sauerstoff zerfallen.

Die Erfahrung scheint dieser Folgerung in vielen Fällen zu widersprechen. Chromsäure, Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd in Berührung mit Säuren, Salpetersäure und ähn-

liche Substanzen scheinen in ihren wässrigen Lösungen unbegrenzt haltbar zu sein. Nur Kobaltsesquioxid Co_2O_3 , unterchlorige Säure, Ozon und Wasserstoffsperoxyd zerfallen von selbst unter merklicher Sauerstoffentwicklung. Die Beständigkeit der übrigen Oxydationsmittel ist aber nur scheinbar, ebenso wie diejenige des Knallgases. Auch in diesem Falle bedingt nur die Langsamkeit der Reaktion das scheinbare Gleichgewicht. Wenn Mangansperoxyd in Berührung mit einer verdünnten Säure Sauerstoff entwickeln soll, so muss ein partieller Zerfall in MnO und O stattfinden, und die freien Sauerstoffatome müssen zu Sauerstoffmolekülen zusammentreten. Die Zahl der freien Sauerstoffatome, die dem Gleichgewicht:



entspricht, ist eine äusserst kleine, schon deshalb, weil der Vorgang hauptsächlich in der Lösung erfolgen wird und die Löslichkeit des Mangansperoxyds minimal ist. Auch bedingt die geringe Löslichkeit als weiteren Hemmungsgrund eine geringe Lösungsgeschwindigkeit. Es erfordert ferner der Zusammentritt der Atome Sauerstoff zu Molekülen eine gewisse Zeit. Temperaturerhöhung bewirkt hier wie in allen Fällen eine Beschleunigung der Reaktion. Thatsächlich wissen wir ja, dass in der Wärme Mangansperoxyd mit Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt. Salpetersäure ist selbst ein starkes Oxydationsmittel. Ihre Lösung enthält also relativ viel freie Sauerstoffatome. Auch diese müssten allmählich zu Sauerstoffmolekülen zusammentreten, so dass sich die Salpetersäure von selbst zersetzen würde. Eine solche Zersetzung erfolgt aber nur sehr langsam; sie wird wie viele Reaktionen bekanntermassen ausser durch Wärme auch durch Licht beschleunigt. Die grosse Anzahl der freien Sauerstoffatome in der Salpetersäure bedingt, dass das Mangansperoxyd in ihr beständiger ist als in Schwefelsäure, ja dass sich sogar Mangansperoxyd aus Manganverbindungen in ihr bildet. Der Ueberschuss an freien Sauerstoffatomen bewirkt, dass sich das Gleichgewicht:



von rechts nach links statt von links nach rechts verschiebt. Das ist noch mehr der Fall, wenn noch eine anderes Oxydationsmittel, die Chlorsäure, die gleichfalls relativ viel freie Sauerstoffatome abspaltet, zugegen ist. Hieraus erklärt sich die Ausfällung des Mangansperoxyds bei der sogenannten Chloratmethode der Manganbestimmung. Aus ähnlichen Gründen folgt die Zweckmässigkeit der Gegenwart von

Salpetersäure bei der elektrolytischen Ausscheidung von Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und Silbersuperoxyd.

Zersetzung von Uebermangansäure. Auch Lösungen von Uebermangansäure müssen relativ viel freie Sauerstoffatome enthalten. Hier wie in anderen Fällen erfolgt der freiwillige Zerfall hauptsächlich deswegen langsam, weil die Bildung von Sauerstoffmolekülen aus den Atomen und die Aufhebung der Uebersättigung für die Moleküle eine gewisse Zeit erfordert. Morse, Hopkins und Walker¹⁾ haben gezeigt, dass sorgfältig filtrirte Uebermangansäure bei Gegenwart von freier Schwefelsäure sehr lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Die Zersetzung tritt aber auch von selbst bei der Erwärmung, im Licht und bei hoher Konzentration ein. Ganz besonders aber wird die Zersetzung beschleunigt, wenn Mangansuperoxyd zugegen ist.

Die Ursache der Beschleunigung der Zersetzung durch Mangansuperoxyd liegt darin, dass an seiner Oberfläche die Sauerstoffatome sich kondensieren und bei der grösseren Konzentration sich schneller miteinander zu Sauerstoffmolekülen vereinigen, die ihrerseits an der Oberfläche des Superoxyds leichter Blasen bilden als in der homogenen Flüssigkeit. Jedes Mittel, welches bei einer umkehrbaren Reaktion die Umsetzung in dem einen Sinne beschleunigt, muss auch die Umsetzung im anderen Sinne beschleunigen. Das Gleichgewicht ist ja von dem Verhältniss der Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen abhängig. Da das Gleichgewicht durch die Gegenwart einer an den Reaktionen nicht beteiligten Substanz nicht beeinflusst wird, müssen beide Geschwindigkeiten in gleicher Weise beeinflusst werden. Nun befördert Mangansuperoxyd in ähnlicher Weise wie Metalle das Zustandekommen vieler Reaktionen zwischen Gasen und wahrscheinlich aus demselben Grunde, nämlich durch Spaltung der Moleküle in die Atome. Es muss daher das Mangansuperoxyd auch die Vereinigung von Atomen zu Molekülen beschleunigen.

Dass das Mangansuperoxyd auf die Zersetzung der Uebermangansäure ähnlich wirkt, wie fein verteilte Metalle, geht aus Versuchen von Bodländer hervor. Schüttelt man Uebermangansäure mit Platinschwarz, so findet eine sehr lebhafte Zersetzung der Säure unter Sauerstoffentwicklung statt. Auf demselben Grunde, der Kondensation der Sauerstoffatome an ihrer Oberfläche und Beschleunigung der Bildung von Sauerstoffmolekülen, beruht es auch, dass sowohl

¹⁾ American Chem. Journal 18, 401, (1896). Vergl. auch Morse, Berichte d. d. chem. Ges. 29, 2828, (1897) und Morse u. Reese, Amer. Chem. Journal 20, 521, (1898).

Mangansuperoxyd wie Platinmohr Ozon fast momentan in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Auch im Ozon müssen ja, weil es ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als der Sauerstoff, neben den Molekülen O_3 freie Sauerstoffatome in grösserer Anzahl vorhanden sein, als in gewöhnlichem Sauerstoff. Bei der Einwirkung von Wasserstoff und Kohlenoxyd auf Uebermangansäure entsteht Mangandioxyd. Es ist wahrscheinlich, dass das bei dieser langsamen Oxydation entstehende Dioxyd zunächst eine andere physikalische Beschaffenheit besitzt, vielleicht eine kolloidale oder übersättigte Lösung bildet, als gewöhnliches schnell gebildetes Mangandioxyd. Es würde hierdurch die von V. Meyer und von Recklinghausen¹⁾ beobachtete Beschleunigung der Zersetzung von Uebermangansäure infolge der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd teilweise erklärt werden. Die Beschleunigung der Zersetzung wird wahrscheinlich auch dadurch bewirkt, dass ein Teil der freien Sauerstoffatome der Uebermangansäure zu Ozon zusammentritt und dass dieses wie auf andere Reduktionsmittel auch auf Wasserstoff und Kohlenoxyd so einwirkt, dass nur ein Sauerstoffatom zur Oxydation verwendet wird, während die beiden anderen als Sauerstoffmolekül frei werden. Vermutlich wirken beide Umstände bei der interessanten Reaktion zusammen.

Auch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wird durch fein verteilte Edelmetalle sehr beschleunigt, wobei die Metalle selbst nicht angegriffen werden. Ganz ebenso wirkt auch Mangansuperoxyd in neutraler und alkalischer Lösung. Es zersetzt durch Oberflächenkondensation der Sauerstoffatome das Wasserstoffsuperoxyd, ohne sich selbst zu verändern. Vielleicht beruht auch die Verstärkung der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat durch Mangansuperoxyd auf seiner Fähigkeit, die zuerst entbundenen Sauerstoffatome schnell zu Molekülen zu kondensieren.

Oxydationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit von Oxydationen durch andere Oxydationsmittel als Sauerstoff hat bisher noch nicht die genaue Feststellung des Mechanismus dieser Reaktionen gestattet. Es hat sich nur allgemein ergeben, dass der Reaktionsverlauf meist ein anderer ist, als nach der einfachsten chemischen Formel zu erwarten wäre. Es geht daraus hervor, dass diese Oxydationen wahrscheinlich aus einer Reihenfolge mehrerer Zwischenreaktionen bestehen, von denen nur einzelne langsam verlaufen, während andere sofort eintreten, sobald diejenige Störung des Gleichgewichts

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2549, (1896). Vergl. Hirtz u. V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2828, (1896).

erfolgt ist, die sie ermöglicht. Untersucht wurden u. a. die Oxydationsgeschwindigkeit von Eisenchlorür durch Kaliumchlorat und Salzsäure von Noyes und Wason¹⁾, von Jodwasserstoff durch Wasserstoffsuperoxyd von Noyes²⁾, von Jodwasserstoff durch Bromsäure von Ostwald³⁾. Neuerdings wurde die Oxydation von Jodkalium durch Persulfat von Price⁴⁾ untersucht.

Abspaltung von Wasserstoffatomen aus Reduktionsmitteln. Als Reduktionsmittel werden wir solche Stoffe betrachten können, deren Lösungen mehr freie Wasserstoffatome enthalten als Wasser bei dem Gleichgewichtszustande, in welchem auf ein freies Sauerstoffatom zwei freie Wasserstoffatome kommen. Wenn ein Oxydations- mit einem Reduktionsmittel zusammengebracht wird, werden die freien Wasserstoffatome mit den freien Sauerstoffatomen des anderen unter Bildung von Wasser reagieren. Dadurch ist das Gleichgewicht beider Stoffe gestört; es werden neue Sauerstoffatome von dem Oxydations-, neue Wasserstoffatome von dem Reduktionsmittel abgespalten. Dieser Vorgang kann auch so erfolgen, dass das Oxydationsmittel, etwa Chlor, Sauerstoffatome nur dadurch entbindet, dass es die Konzentration der freien Wasserstoffatome des Wassers verringert, indem es sich mit ihnen verbindet, oder dass es direkt die freien Wasserstoffatome des Reduktionsmittels addiert. In analoger Weise kann bei der Wirkung eines Reduktionsmittels, etwa Natrium, das Wasser eine Rolle spielen. Immer ist ein Spiel sehr mannigfaltiger Reaktionen nötig, um das Schlussresultat herbeizuführen, und es lässt sich nicht voraussagen, welche von diesen Reaktionen sofort erfolgen und welche längere Zeit beanspruchen.

Solche Reduktionsmittel, die nicht nur schneller, sondern auch energischer, d. h. unter grösserer Arbeitsleistung wirken als freier Wasserstoff, müssen in ihren Lösungen mehr freie Wasserstoffatome enthalten als Lösungen von Wasserstoffgas. Solche Stoffe müssen also von selbst Wasserstoff entwickeln. Das ist in der That für einige starke Reduktionsmittel nachgewiesen, z. B. von Berthelot⁵⁾ für die Lösungen der Chromosalze. Auch Lösungen von Kaliumkobaltocyanid entwickeln Wasserstoff. In beiden Fällen entstammen die freien Wasser-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210, (1897).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 131, (1895).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 122, (1888); vergl. Noyes, ebenda **18**, 118, (1895).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 474, (1898).

⁵⁾ Comptes rendus **127**, 24, (1898). Vergl. Peters, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193, (1898).

stoffatome dem Wasser, in dem sie sich anhäufen, weil die Reduktionsmittel das Chlor, das Cyan oder andere Säurereste addieren und die damit verbundenen Wasserstoffatome frei machen. Auch die Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den freien Atomen wird durch Edelmetalle beschleunigt. Daraus erklärt sich die Entwicklung von Wasserstoff aus Lösungen von Alkohol, Formaldehyd und Ameisensäure bei Gegenwart von Rhodium.

5. Langsame Verbrennung bei Gegenwart von Katalysatoren.

Organische Fermente. Wenn auch die Zahl der von selbst mehr oder minder schnell mit freiem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur reagierenden Stoffe sehr gross ist, so wird sie doch von der Zahl brennbarer Stoffe übertroffen, die scheinbar bei gewöhnlicher Temperatur gegen freien Sauerstoff ganz indifferent sind. Es gehören hierher namentlich der Wasserstoff, das Kohlenoxyd, die Zuckerarten, die meisten Fette, die Eiweisskörper und viele andere Stoffe. Gerade an den Nahrungsmitteln erkennen wir aber, dass sie nicht unter allen Umständen gegen den freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur indifferent sind. Im Organismus verbrennen sie in wenigen Stunden vollständig zu Kohlensäure, Wasser, Harnstoff und anderen stickstoffhaltigen Produkten. Es sind in den Organismen zahlreiche Stoffe, Fermente, vorhanden, welche durch ihre blosse Gegenwart, ohne sich anscheinend selbst in beträchtlichem Grade zu verändern, Reaktionen hervorrufen oder stark beschleunigen, die ohne die Fermente gar nicht oder äusserst langsam erfolgen würden. Solche Fermente sind unter anderen die Diastase, welche Maltose in Dextrose verwandelt, das Pepsin und Trypsin, welche Eiweisskörper in wasserhaltigere Produkte, die Peptone, verwandeln, das Ferment der Hefe, welches den Zucker in Alkohol und Kohlensäure spaltet. Moritz Traube¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass ähnliche Fermente es sind, die die langsame Verbrennung der Nahrungsmittel im Organismus bewirken. Dass in den verschiedensten Organen aller Organismen Stoffe vorkommen, die ähnlich wie Platinmohr die Uebertragung des Sauerstoffs auf oxydierbare Stoffe vermitteln können, hatte vorher Schönbein nachgewiesen. In jüngster Zeit sind rein oxydierende Fermente, die Oxydasen, aus verschiedenen Organismen isoliert worden.

Metalle als Katalysatoren. Die Untersuchung der Wirkungsart der oxydierenden Fermente erfolgt am besten an solchen Beispielen, bei denen der sich oxydierende Körper und das Ferment möglichst

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. **103**, 331, (1858). Theorie d. Fermentwirkungen, Berlin 1858.

einfacher Art sind. Ein geeignetes Beispiel ist der Wasserstoff und seine langsame Verbrennung in Gegenwart von Edelmetallen. Obwohl die Tendenz, welche die Oxydation des Wasserstoffs durch freien Sauerstoff herbeizuführen strebt, sehr gross ist, erfolgt doch die Vereinigung der beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur mit unmerklicher Geschwindigkeit. Bei höherer Temperatur erfolgt die Reaktion wahrscheinlich deshalb schneller, weil die Moleküle des Wasserstoffs und Sauerstoffs dabei leichter in freie Atome gespalten werden. Auch bei gewöhnlicher Temperatur muss eine, wenn auch noch so kleine Anzahl freier Wasserstoffatome und freier Sauerstoffatome existieren. Die Wahrscheinlichkeit aber, dass diese zusammenstossen, ist bei gewöhnlicher Temperatur wegen der geringeren Anzahl und wegen der geringeren Geschwindigkeit der einzelnen Atome sehr viel kleiner. Die Wärme, die frei wird, wenn einmal ein Molekül Wasser sich gebildet hat, kann schon wegen der grossen Wärmeleitung des Wasserstoffs nicht dazu dienen, um lokal die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. In anderen Fällen, z. B. bei der langsamen Verbrennung der Steinkohlen kann mitunter die geringe Wärmemenge, die an einer Stelle auch bei noch so langsamer Einwirkung des Sauerstoffs durch allmähliche Verbrennung frei wird, dazu dienen, die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit progressiv so stark zu erhöhen, dass eine Selbstentzündung der Kohlen eintritt.

Die Bildung des Wassers in Wasserstoff-Sauerstoffgemischen erfolgt aber auch bei gewöhnlicher Temperatur mit messbarer, zum Teil ziemlich beträchtlicher Geschwindigkeit, wenn Edelmetalle zugegen sind. Sind diese Metalle sehr fein verteilt, wie im Platinmohr, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit so gross werden, dass das Metall sich bis zum Entzündungspunkt erhitzt.

Wir können die Wirksamkeit der Metalle am besten darauf zurückführen, dass sie ebenso wie hohe Temperatur die Fähigkeit besitzen, die Moleküle in Einzelatome zu spalten und dadurch die Stoffe reaktionsfähiger zu machen. Die Dissociation irgend eines Stoffes kann ebensowohl durch höhere Temperatur als durch ein geeignetes Lösungsmittel hervorgebracht oder vergrössert werden. Wir wissen, dass die Moleküle des Chlorwasserstoffs im Wasser in die elektrisch geladenen Atome Wasserstoff und Chlor gespalten werden. Auch bei der einfachen — nicht elektrolytischen — Dissociation ist der Einfluss des Lösungsmittels ein bedeutender. Benzoësäure besteht in der Lösung in Wasser aus einfachen, in der Lösung in Benzol aus

doppelten Molekülen. Der Dampf der Essigsäure enthält bei niedriger Temperatur Doppelmoleküle, die erst bei starker Erwärmung in einfache Moleküle übergehen. Den gleichen Uebergang bewirkt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur die Auflösung in einem geeigneten Lösungsmittel. Dasselbe gilt für den Schwefel.

Vom Wasserstoff ist bekannt, dass er sich in einem Metall, dem Palladium, in beträchtlicher Menge löst. Dass der Wasserstoff thatsächlich in dem Metall gelöst und nicht nur an seiner Oberfläche absorbiert ist, geht daraus hervor, dass Blech, Schwamm und Mohr nach den Untersuchungen von Mond, Ramsay und Shields¹⁾ gleich viel Wasserstoff aufnehmen, dass also die Löslichkeit von der Grösse der Oberfläche unabhängig ist. In dieser Lösung zeigt der Wasserstoff auch physikalisch das Verhalten, welches er bei vielen chemischen Reaktionen zeigt, nämlich das eines Metalles. Es liegt also hier eine Lösung eines Metalles in einem anderen vor. Für die flüssigen Lösungen von Metallen ineinander ist nun durch die Untersuchungen von Heycock und Neville nachgewiesen worden, dass das gelöste Metall meist in Form von Einzelatomen vorhanden ist. Dass dasselbe auch für die feste Lösung von Wasserstoff in Palladium zutrifft, folgt aus den Untersuchungen von Hoitsema²⁾. Die Menge des vom Palladium aufgelösten Wasserstoffs ändert sich innerhalb gewisser Grenzen mit dem Drucke des Palladiums. Sie ändert sich aber bei geringen Drucken nicht dem Drucke selbst proportional, sondern der Quadratwurzel aus dem Drucke. Daraus folgt, dass der Wasserstoff in Form von Einzelatomen in dem Palladium gelöst ist. Es ist nämlich nach dem Gesetz von Henry für jede Molekülart das Verhältnis vom Gasdruck zum Druck in der Lösung konstant. Es kann also kein einfaches Gleichgewicht zwischen dem gasförmigen molekularen und dem gelösten Wasserstoff bestehen, weil sonst dessen Konzentration direkt dem Gasdruck und nicht der Wurzel daraus proportional wäre. Wenn aber in dem Gase auch nur eine kleine Menge Einzelatome Wasserstoff vorhanden sind, so würde nach dem Massenwirkungsgesetz deren Konzentration C_A der Wurzel aus dem Gasdruck C_M proportional sein, denn es ist:

$$C_A^2 = K \cdot C_M; \quad C_A = \sqrt{K} \cdot \sqrt{C_M}.$$

Da auch die Konzentration in der Lösung der Wurzel aus dem Gasdruck proportional ist, ist sie der Konzentration der Wasserstoff-

¹⁾ Proc. R. Soc., London **62**, 290, (1898).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1, (1895).

atome direkt proportional. Bei höheren Wasserstoffdrucken ändert sich das Verhältnis etwas und nähert sich solchen Werten, dass man schliessen muss, dass ein Teil des Wasserstoffs auch im Palladium in Form von Doppelatomen zugegen ist.

Wenn auch die Aenderung der Löslichkeit des Wasserstoffs in anderen Metallen bei Aenderung des Druckes nicht zu so bündigen Schlüssen über die Konstitution des gelösten Wasserstoffs führt, so macht es doch das Verhalten der Legierungen überhaupt und der Legierungen von Wasserstoff mit Palladium insbesondere wahrscheinlich, dass auch von anderen Metallen der Wasserstoff in Form einzelner Atome gelöst oder durch Absorption an der Oberfläche festgehalten wird.

Die chemische Energie der freien Wasserstoffatome ist nicht unter allen Umständen grösser als die der Wasserstoffmoleküle. Es hängt von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen ab, ob bei der Spaltung freie Energie verbraucht oder entbunden wird. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis zwischen Molekülen und Atomen. Im Gleichgewicht wird bei der Spaltung eines Moleküls freie Energie weder verbraucht noch entbunden. Es haben also die freien Atome hierbei keine grössere Energie als die Moleküle. Trotz der grossen Konzentration der Wasserstoffatome im Metall haben auch diese beim Sättigungsgleichgewicht keine grössere Arbeitsfähigkeit als die Wasserstoffmoleküle des Gasraums. Es wird demnach bei der Oxydation der im Metall enthaltenen Wasserstoffatome nicht mehr arbeitsfähige Energie frei, als bei der Oxydation der damit im Gleichgewicht befindlichen Wasserstoffmoleküle des Gasraums.

Trotzdem wirkt der atomistische, in den Metallen gelöste Wasserstoff lebhafter auf freien oder lose gebundenen Sauerstoff. Der Widerstand, der die Einwirkung des gasförmigen Wasserstoffs auf Sauerstoff hemmt, beruht zum Teil auf der Langsamkeit, mit der sich die Wasserstoffmoleküle spalten. Diese Spaltung erfolgt in der metallischen Lösung weit schneller. Auch ist die räumliche Konzentration der Wasserstoffatome in den Metallen eine weit grössere als im Gaszustande. Es ist die Zahl der Zusammenstösse eines Sauerstoffatoms mit zwei Wasserstoffatomen wegen deren geringer Anzahl im Gaszustande sehr klein. Jedes Sauerstoffatom aber, welches die Metalloberfläche trifft, hat an ihr weit grössere Wahrscheinlichkeit mit zwei Wasserstoffatomen zusammen zu treffen und dabei mit ihnen zu reagieren. Es wird also ausser der Spaltung der Wasserstoffmoleküle auch die Reaktion der Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff be-

schleunigt. Wegen der grösseren Konzentration der Gase an festen Oberflächen infolge der Absorption wird ganz allgemein an solchen Oberflächen eine Reaktion zwischen zwei Gasen schneller erfolgen als im leeren Raum. Hierdurch erklärt sich die beschleunigende Wirkung, welche auch andere Körper mit grosser Oberfläche, wie Bimsstein, Holzkohle, Werg, Wolle etc. auf langsame Verbrennungen ausüben. Die spezifische Wirkung der Metalle, die bei gleicher Oberfläche weitaus stärker ist als die anderer Stoffe, muss hauptsächlich auf die Spaltung der Moleküle in Atome zurückgeführt werden.

Es ist bisher nur von der Spaltung der Wasserstoffmoleküle in ihre Atome bei der Auflösung in Metallen gesprochen worden. Es ist möglich, dass auch Sauerstoffmoleküle sich in Metallen als solche oder nach der Spaltung in Atome lösen. Die vorliegenden Untersuchungen über die Aufnahme von Sauerstoff durch Platinschwarz und Platinschwamm, sowie durch Palladiumschwarz und Palladiumschwamm sprechen nicht dafür, dass der Sauerstoff in den Metallen gelöst ist. Sie lassen sich vielmehr dahin deuten, dass zum Teil eine Absorption an der Oberfläche, zum Teil eine chemische Verbindung eintritt¹⁾. Immerhin ist auch bei dem Absorptionsvorgang eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle möglich.

Dass der Wasserstoff durch die Berührung mit Metallen oder die Auflösung in ihnen in einen reaktionsfähigeren Zustand versetzt wird, geht daraus hervor, dass auch bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff Wasserstoff in Berührung mit Edelmetallen schneller reduzierend wirkt. Freier Wasserstoff übt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe reduzierende Wirkung aus. Kaliumpermanganat wird in saurer und alkalischer Lösung langsam reduziert. Aus den Chlorverbindungen der Platinmetalle werden durch freien Wasserstoff schon bei 100° ziemlich schnell die Metalle abgeschieden. Hier wirkt die Abscheidung der ersten Spur Metall aktivierend auf den Wasserstoff ein und beschleunigt die weitere Reduktion. Es müssten aber auch andere Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff abgeschieden werden können. Alle diejenigen Metalle, welche aus Säuren Wasserstoff entwickeln, können durch Wasserstoff niemals reduziert werden. Wohl aber müsste das der Fall sein bei Metallen wie Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold, die sich in Säuren nicht unter Wasserstoffentwicklung lösen. Der Wasserstoff steht zwischen Blei und

¹⁾ Vergl. Mond, Ramsay u. Shields, Proc. R. Soc., London 62, 290, (1897).

Kupfer in der Spannungsreihe, in welcher jedes Metall durch alle vorgehenden aus Lösungen gleicher Ionenkonzentration abgeschieden wird und selbst alle nachfolgenden abscheidet. Während nun gasförmiger Wasserstoff Kupfer und Silber aus ihren Lösungen gar nicht oder nur äusserst langsam verdrängt, findet eine Abscheidung der Metalle bei Gegenwart von Platin statt. Auch andere Reduktionen werden bei Gegenwart von Platin oder Palladium durch Wasserstoff ausgeführt. So werden Chlorate in Chloride, Nitrate in Nitrite, Ferricyanide in Ferrocyanide, Nitrobenzol in Anilin, Indigo in Indigweiss, Schwefeldioxyd in Schwefelwasserstoff, Arsentrioxyd in Arsen verwandelt¹⁾.

Status nascens. Der bei der Einwirkung von Lösungen auf unedle Metalle, wie Natrium, Zink und Eisen, abgeschiedene Wasserstoff, sowie der elektrolytische Wasserstoff hat, nachdem er einmal als Gas entwickelt ist, keine grössere Aktivität als gewöhnlicher Wasserstoff. Es werden aber viele Stoffe, die durch freien Wasserstoff nicht reduziert werden, durch solche Stoffe reduziert, die bei Abwesenheit der reduzierbaren Substanz Wasserstoff entwickeln würden. Das beruht zum grossen Teil darauf, dass das in Berührung mit den Metallen befindliche bei der Reaktion entstandene Wasserstoffgas der Gegenwart der Metalle eine grössere Reduktionsgeschwindigkeit ebenso verdankt wie unter gleichen Bedingungen freier Wasserstoff. Es ist aber meist auch die Energie, nicht nur die Geschwindigkeit der Reduktion durch den sogenannten naszierenden Wasserstoff grösser. Wenn ein Metall sich löst und dabei die Wasserstoffionen in Wasserstoffatome überführt und als solche aus der Lösung verdrängt, lagern sich die freien Atome zunächst in oder auf dem Metall ab. Sie haben im Moment der Abscheidung dieselbe Konzentration wie die Ionen, also eine weitaus grössere als die freien Atome im Gleichgewichtszustande. Bei dem Uebergang in den Gleichgewichtszustand, also in Moleküle würden sie freie Energie entwickeln. Sie sind also reicher an freier Energie als die Moleküle und können deshalb energischere Oxydationswirkungen ausüben. Die Verschiedenheit der Reduktionswirkungen des naszierenden Wasserstoffs, je nach der Natur der Metalle, an denen die Ionen in Atome übergehen, beruht hauptsächlich auf der Verschiedenheit der Geschwindigkeit, mit der die Metalle die Atome in Moleküle überführen. Ist diese Geschwindigkeit sehr gross, so wird die Konzentration der freien Atome auf dem Metall keinen sehr viel grösseren Wert erreichen können, als dem Gleichgewicht, d. h. der Gasentwicklung entspricht, und der naszierende

¹⁾ Gladstone u. Tribe, Chem. News 37, 245.

Wasserstoff wird nicht energischer, wenn auch schneller, wirken als gewöhnlicher Wasserstoff.

Aktivierung des Sauerstoffs durch Metalle. Die Wasserbildung aus Knallgas in Gegenwart von Edelmetallen scheint hauptsächlich auf eine Spaltung der Wasserstoffmoleküle zurückzuführen zu sein. Es spricht hierfür der Umstand, dass dabei das Sauerstoffmolekül meist nicht vollständig in seine Atome gespalten wird, sondern dass aus den Molekülen zunächst der zweiatomige Rest —O—O— oder —O=O— entsteht, welcher im Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist. Auch bei anderen in Gegenwart von Metallen erfolgenden Oxydationen kann der aktivierende Einfluss auf den Wasserstoff eine Rolle spielen. Die Oxydation von Kohlenoxyd, von Zink, Blei und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur unter Vermittlung von Edelmetallen beruht nach Moritz Traube wahrscheinlich darauf, dass hierbei zunächst Wasser gespalten wird und dass der aus diesem entbundene Wasserstoff unter Mitwirkung der Edelmetalle die nur teilweise gespaltenen Sauerstoffmoleküle addiert. Auch bei diesen Oxydationen bildet sich intermediär Wasserstoffsuperoxyd.

Dagegen muss eine direkte Aktivierung des Sauerstoffs bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Gegenwart von Platin angenommen werden. (Verfahren von Clemens Winkler.) Die Oxydation vieler Stoffe, z. B. von Indigo und Jodwasserstoff, durch die freien Sauerstoffatome in den Lösungen der Oxydationsmittel, z. B. des Wasserstoffsuperoxyds, wird durch die Gegenwart von Edelmetallen sehr beschleunigt. Es kann in diesen Fällen neben der spaltenden Wirkung auch die kondensierende Wirkung der fein verteilten Metalle auf die freien Sauerstoffatome eine Rolle spielen.

Metallsalze als Katalysatoren. Schönbein hat gezeigt, dass eine minimale Spur eines Ferrosalzes die oxydierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Indigo, Jodkalium, Guajak und andere Stoffe erheblich beschleunigt. In jüngster Zeit hat Fenton¹⁾ nachgewiesen, dass Weinsäure, welche von Wasserstoffsuperoxyd kaum angegriffen wird, sehr schnell bei Gegenwart einer Spur von Ferrosulfat zu Hydroxymaleinsäure oxydiert wird. Auch die Oxydation durch freien Sauerstoff im Sonnenlicht, durch Chlor, Brom und Hypochlorite erfolgt in Gegenwart einer Spur Ferrosalz äusserst schnell. Gleiches gilt für die Oxydation anderer Oxsäuren, sowie nach Cross,

¹⁾ J. Chem. Soc., London 65, 899, (1895). Proc. Chem. Soc. 1897/98, Nr. 194, 119.

Bevan und Smith¹⁾ auch für die Oxydation der Kohlehydrate. Während bei Abwesenheit von Ferroverbindungen die Wasserstoffsperoxydlösung den Traubenzucker und den Rohrzucker gar nicht angreift, bewirkt ein Zusatz von $\frac{1}{10000}$ des Gewichts der Flüssigkeit an Ferrosulfat eine lebhaftere Oxydation unter heftiger Wärmeentwicklung. Die Oxydation schreitet sehr weit, bis zur Bildung von Ameisensäure und Essigsäure neben anderen flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren fort.

Sehr erheblich ist auch der beschleunigende Einfluss kleiner Mengen von Manganosalzen auf Oxydationen. Lothar Meyer²⁾ fand, dass die Oxydation von Schwefeldioxyd durch Luftsauerstoff sehr stark durch die Gegenwart von Manganosalzen beschleunigt wird. Schwächer wirken der Reihe nach die Salze des Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks, Kadmiums und Magnesiums, während Thallium- und Kaliumsalze, sowie freie Schwefelsäure unwirksam sind. Bertrand³⁾ fand, dass der Lackbaum ein oxydierendes, organisches Ferment enthalte, die Laccase. Dieses Ferment ist manganhaltig. Man kann es aber fast vollständig vom Mangan befreien. Das manganärmere Ferment hat nur geringe katalytische Wirkung. Diese wird bedeutend erhöht, wenn man der Lösung Mangansalz zufügt. Es wurde die beschleunigende Wirkung der manganhaltigen Laccase auf die Oxydation des Hydrochinons durch Luftsauerstoff zu Chinhydron gemessen, wobei sich herausstellte, dass Laccase und Mangansulfat für sich eine äusserst geringe, eine Lösung beider eine sehr starke Beschleunigung hervorruft. Dass auch in Abwesenheit eines organischen Fermentes Manganosalze Oxydationsprozesse stark beschleunigen, zeigte Villiers⁴⁾ an dem Beispiel der Oxydation von Oxalsäure in einer Salzsäure und Salpetersäure enthaltenden Lösung durch freien Sauerstoff. Jorissen⁵⁾ fand das Gleiche bei der Oxydation von Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung durch freien Sauerstoff. Livache⁶⁾ weist auf den seit lange bekannten beschleunigenden Einfluss hin, den Mangansalze, die Siccative, auf die Oxydation der trocknenden Oele ausüben. Weit schwächer als Mangan wirkt Blei, noch schwächer der Reihe nach Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Eisen und Chrom.

Organische Katalysatoren. Eine sehr erheblich be-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1897/98, 115.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3058, (1887).

³⁾ Comptes rendus 122, 1132, (1896); 124, 1032, (1897).

⁴⁾ Comptes rendus 124, 1349, (1897).

⁵⁾ Maandblad voor Naturwetenschappen 1898 Nr. 7.

⁶⁾ Comptes rendus 1883; Comptes rendus 124, 1520, (1897).

schleunigende Wirkung auf Oxydationsprozesse üben zahlreiche Stoffe der tierischen und pflanzlichen Organe. Schönbein hat auf diese Stoffe zuerst hingewiesen und sich ihrer zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd, dessen oxydierende Wirkung sie beschleunigen, bedient. Binz und Laar¹⁾ haben gezeigt, dass arsenige Säure im Organismus zu Arsensäure oxydiert wird und dass im Harn ein Ferment enthalten ist, welchem wahrscheinlich diese katalytische Wirkung zukommt. Andere die Oxydation beschleunigende organische Fermente sind isoliert worden. Es scheint, dass bei vielen von ihnen wie bei der Laccase die katalytische Wirkung an die Gegenwart von Metallsalzen gebunden ist.

Mechanismus der katalytischen Wirkungen. Für den katalytischen Einfluss der anorganischen Oxydationsfermente und für den der organischen Fermente ist eine sichere Deutung noch nicht gefunden. Am nächsten liegt es hier wie bei den klassischen Fällen der Oxydationsbeschleunigung, dem Bleikammerprozess und dem Weldonprozess, an abwechselnde Oxydationen und Reduktionen zu denken. In der That scheint es, dass eine solche Erklärung in vielen Fällen zutrifft. Da es bekannt ist, dass Stickoxyd momentan durch Sauerstoff zu Stickstoffdioxid oxydiert wird und dass letzterer Stoff schnell durch Schwefeldioxid reduziert wird, ist die Beschleunigung der Schwefelsäurebildung durch die Gegenwart von Stickoxyden leicht zu deuten. Schwieriger ist es, die Rolle des Kupfersulfats bei der Oxydation von Chlorwasserstoff durch Luftsauerstoff im Deakonprozess zu erklären. Wahrscheinlich spielt hier die Fähigkeit der Cuprisalze, durch Reduktion in Cuproverbindungen, und dieser durch Oxydation in Cuprerverbindungen überzugehen, eine Rolle. Die oben (S. 393) gegebene Deutung der beschleunigenden Wirkung von Baryt- und Aetzalkalien auf die Wasserbildung beruht gleichfalls auf der Annahme abwechselnder Oxydation und Reduktion des Katalysators.

Bei der katalytischen Wirkung der Eisen- und Mangansalze ist wohl auch die Fähigkeit beider Metalle, Verbindungen verschiedenen Oxydationsgrades zu geben, von Wichtigkeit. Es kommt hinzu, dass bei ihnen die reduzierende Wirkung der Oxydulverbindungen besonders stark ist in alkalischer Lösung, dass in ihr also die höheren Oxyde leicht entstehen, während in saurer Lösung das Umgekehrte, der Uebergang der Oxydverbindungen in die Oxydulverbindungen, leicht vor sich geht. Beim Weldonprozess erhöht man die oxydierende

¹⁾ Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 51, 179, (1898).

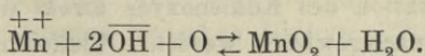
Wirkung des Luftsauerstoffs, die allein nicht die Oxydation des gelösten Chlorwasserstoffs bewirken könnte, dadurch, dass der bei der Sauerstoffaufnahme alkalische Schlamm bei der Sauerstoffabgabe sauer gemacht wird. Es wird die für sich nicht ausreichende freie Energie der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff erhöht durch die freie Energie des Neutralisationsprozesses. Keine Erhöhung der Energie des Oxydationsmittels, wohl aber eine Beschleunigung seiner Wirkung kann auch bei unveränderter Reaktion der Lösung der Uebergang von Hydroxyd zu Salz und umgekehrt herbeiführen. In einer neutralen Lösung von Ferrosulfat ist eine gewisse nicht sehr geringe Menge des Salzes hydrolytisch in freie Säure und Eisenhydroxydul gespalten. Es ist wohl möglich, dass in einer solchen Lösung das Hydroxydul leicht den Sauerstoff des Oxydationsmittels aufnimmt und dass das dabei entstandene Hydroxyd bei dem Zusammentreffen mit der freien Säure unter Uebergang in das Ferrosalz den Sauerstoff wieder abgibt. In saurer Lösung ist die hydrolytische Spaltung nur verringert, aber nicht völlig aufgehoben. Auch in ihr kann die katalytische Wirkung durch diesen immer wiederholten Uebergang des Eisens aus dem Salz in das Hydroxyd und umgekehrt hervorgerufen werden. Gerade die Kleinheit der für die katalytische Wirkung erforderlichen Eisenmengen spricht für diese Deutung, da die Hydrolyse in den sehr verdünnten Eisenlösungen sehr stark ist.

Die Hydrolyse des Ferrosulfats wird durch überschüssige Säure zurückgedrängt. Ein schwaches Oxydationsmittel kann das in geringerer Menge vorhandene Ferrohydroxyd nicht schnell oxydieren und deswegen wird für dieses die katalytische Wirkung der Ferroverbindung in saurer Lösung gering sein. Das ist beim Wasserstoffsperoxyd der Fall. Die Abscheidung von Jod aus Jodkaliumlösungen durch Wasserstoffsperoxyd wird durch Ferrosulfat nur in neutraler Lösung beschleunigt. In saurer Lösung muss, wie Moritz Traube¹⁾ gezeigt hat, die katalytische Wirkung des Ferrosulfats noch durch die eines anderen Metallsalzes, des Kupfersulfats, unterstützt werden. Dessen Wirkung kommt dadurch zu Stande, dass die Cuprisalze der Halogene, namentlich das des Jods, leicht in die Cuprosalze übergehen und dadurch Halogen entbinden, während Cuproverbindungen in Gegenwart von Sauerstoffsäuren reduzierend wirken, indem sie leicht in Cuprisalze übergehen. Auch hier ist die Fähigkeit des Metalls, in derselben Lösung Verbindungen zweier Typen zu bilden, von denen der eine in

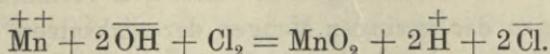
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1064, (1884).

der Oxydulform, der andere in der Oxydform beständiger ist, für die Beschleunigung der Oxydationen von Wichtigkeit. Auch die Entbindung von Jod durch Kaliumpersulfat wird nach Price¹⁾ durch Ferrosulfat und Kupfersulfat in gemeinsamer Lösung weit stärker beschleunigt als durch jedes der Salze für sich. Dass hier Ferrosulfat für sich in saurer Lösung stärker katalytisch wirkt als in neutraler, erklärt sich daraus, dass das stärkere Oxydationsmittel, das Persulfat, auch saures Ferrosulfat leicht oxydiert, und dass andererseits Ferrisulfat lebhafter in saurer als in neutraler Lösung oxydierend wirkt.

Die katalytische Wirkung der Mangansalze tritt auch in stark sauren Lösungen hervor. So hat z. B. Villiers (l. c.) die katalytische Beschleunigung der Oxydation von Oxalsäure durch Spuren von Mangansalzen in einer Lösung nachgewiesen, die 25 % Chlorwasserstoff und 25 % Salpetersäure enthielt. Das ist aber kein Widerspruch gegen die oben gegebene Erklärung, sondern eine Bestätigung. Allerdings ist die Hydrolyse der Manganosalze in der stark sauren Lösung sehr klein. Aber diese Beeinträchtigung der katalytischen Wirkung wird bei weitem dadurch aufgewogen, dass sich in einer solchen Lösung das Mangansuperoxyd sehr leicht bildet. Man kann ja aus solchen Lösungen das Mangan beim Erhitzen als Mangansuperoxyd fällen. Es ist also eine solche Lösung nicht weit von dem Gleichgewichtszustand entfernt:



Es kann also hier besonders leicht an einer Stelle der Lösung freier Sauerstoff oder der leicht abspaltbare Sauerstoff von Oxydationsmitteln Mangansuperoxyd bilden, während an einer benachbarten das Reduktionsmittel sich des Sauerstoffs bemächtigt und das Manganosalz regeneriert. Dass beide Reaktionen schnell erfolgen, ist bekannt. Wenn man Mangansuperoxyd in konzentrierter Salzsäure löst, erhält man eine Lösung eines Mangano- oder Manganisalzes neben freiem Chlor. Verdünnt man die Lösung, so tritt die Reaktion ein:



Es fällt Mangansuperoxyd. Konzentriert man die Lösung, etwa durch Einleiten von Chlorwasserstoff, so erfolgt sofort die Umkehrung der

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 474, (1898).

Reaktion, die Auflösung des Superoxyds¹⁾. Auf derselben Reihenfolge von Reaktionen beruht wohl auch die Beschleunigung der Chlorierung durch die metallischen Chlorüberträger. Villiers (l. c.) hat beobachtet, dass Benzol und Toluol durch Salpetersäure-Salzsäurelösung bei Gegenwart von Mangansalzen leicht in Chlorsubstitutionsprodukte verwandelt werden.

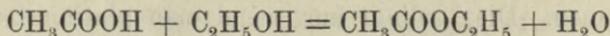
In ähnlicher Weise sind auch die katalytischen Wirkungen von Chromaten sowie von Blei-, Kobalt- und Nickelsalzen aufzufassen. Genauere Prüfung verdienen noch die Beobachtungen über Oxydationsbeschleunigungen durch Zink-, Kadmium- und Magnesiumsalze. Vielleicht enthielten diese nur in grossen Mengen wirksamen Salze minimale Verunreinigungen der wirksameren Salze. Für die Wirksamkeit der den Organismen entstammenden Oxydationsfermente fehlt eine Erklärung schon deshalb, weil die chemische Natur dieser Stoffe unbekannt ist. Bemerkenswert ist es, dass sie zum Teil Eisen und Mangan enthalten, oder ihre volle Wirksamkeit nur in Gegenwart dieser in den Organismen weit verbreiteten Metalle entfalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie mit den Metallen Verbindungen geben, die leichter als die Salze der Mineralsäuren in wässrigen Lösungen unter Mitwirkung der Hydrolyse sich oxydieren und reduzieren lassen. Eine der wichtigsten auf Oxydationen wie auf andere Reaktionen beschleunigend wirkende Substanz ist das Wasser. Dessen Mitwirkung an der Reaktion kann in einigen Fällen, z. B. bei der oben (p. 395) besprochenen Oxydation des Kohlenoxyds direkt durch Isolierung der Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Vielleicht beruht diese Beschleunigung darauf, dass das Wassermolekül schneller in Wasserstoff und Hydroxylgruppen gespalten wird als Sauerstoff in die Einzelatome. Eine einwandfreie Erklärung, die alle katalytischen Wirkungen des Wassers zusammenfasst, kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

Katalytische Wirkung und chemisches Gleichgewicht. Als rein katalytisch darf man nur die Einwirkung solcher Stoffe bezeichnen, die durch ihre Gegenwart nicht das Gleichgewicht selbst verschieben, also die Tendenz zu dessen Herstellung vermehren, sondern die nur die Hemmungen der Reaktion vermindern. Letzteres gilt schon wegen der geringen Mengen der wirksamen Substanzen für die oben angeführten katalytischen Wirkungen.

Nach der kinetischen Vorstellungsweise betrachtet man ein

¹⁾ Vergl. Vernon, Chem. N. 61, 203, (1890); Pickering, Philosophical Magazine [5] 33, 284, (1891).

chemisches Gleichgewicht als denjenigen Zustand, bei dem die Reaktionen in der einen Richtung ebenso schnell verlaufen wie in der anderen. Bei der Esterbildung wird ein Gleichgewicht zwischen Säure, Alkohol, Wasser und Ester erreicht. Es findet dabei die Reaktion:



oder eine analoge in der Zeiteinheit ebenso oft statt, wie die umgekehrte Spaltung des Esters mit Wasser in Säure und Alkohol. Wenn eine katalytisch wirkende Substanz das Gleichgewicht nicht verschiebt, aber die Esterbildung beschleunigt, so muss sie in genau dem gleichen Masse auch die Umkehrung der Reaktion beschleunigen. Auf diese Eigentümlichkeit, die allen katalytischen Wirkungen zukommt, hat Tammann¹⁾ aufmerksam gemacht. van't Hoff²⁾ führt als Beispiel hierfür an, dass die Zersetzung von Jodwasserstoff durch Platinschwamm ebenso beschleunigt wird, wie seine Bildung. Ferner verweist er darauf, dass Wasserdampf nach Baker ebensowohl die Bildung von Salmiak aus Chlorwasserstoff und Ammoniak, als dessen Zerfall in diese Bestandteile beschleunigt.

Es ist neuerdings ein anderer Beleg für denselben Satz gefunden worden. Maltose zerfällt unter der Einwirkung eines organischen Katalysators, der Maltase, unter Aufnahme von Wasser in zwei Moleküle Traubenzucker. Hill³⁾ fand nun, dass auch umgekehrt Maltose aus Traubenzucker entsteht. Die Reaktion ist also umkehrbar, und es herrscht in der Lösung zwischen Maltose, Wasser und Traubenzucker ein Gleichgewicht. Damit dieses Gleichgewicht in messbarer Zeit erreicht wird, muss dasselbe Ferment, die Maltase, zugegen sein, sowohl wenn man von der reinen Maltose, als wenn man von dem reinen Traubenzucker ausgeht.

Analoges gilt auch für die Oxydationsprozesse. Wir haben oben die katalytische Wirkung des Platins auf die Wasserbildung hauptsächlich auf dessen Fähigkeit zurückgeführt, die Spaltung der Moleküle des Wasserstoffs und Sauerstoffs in die Atome zu beschleunigen. Diese Wirkung kommt namentlich dem platinirten Platin zu. Man muss schliessen, dass auch umgekehrt die Bildung der Moleküle beider Gase durch platinirtes Platin beschleunigt wird. Das ist thatsächlich

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 25, (1889).

²⁾ Vorlesungen I, 211, (1898).

³⁾ Journ. of the Chem. Soc., London **73**, 634, (1898).

der Fall. Nernst und Glaser¹⁾ haben gezeigt, dass sich Wasser schon durch eine elektromotorische Kraft von 1,08 Volt in Wasserstoff und Sauerstoff spalten lässt. Würde man unangreifbare Elektroden aus einem beliebigen glatten Metall anwenden, so würde man bei dieser und noch sehr viel höheren Spannungen keine Gasentwicklung konstatieren können. Dies gelingt nur, wenn man platinirtes Platin anwendet. Die Konzentration der neutralen Atome auf den Elektroden ist von deren Material unabhängig und bei gleicher Spannung auf einer glatten Elektrode ebenso gross wie auf der platinirten. Wenn nur an letzterer sich die Gase entwickeln, so liegt das hauptsächlich daran, dass das platinirte Platin die Bildung der Moleküle aus den Atomen ebenso wie deren Spaltung beschleunigt. Die Bildung und die Zersetzung des Wassers sind umkehrbare Prozesse. Das Gleichgewicht wird von beiden Seiten schnell erreicht in Gegenwart von platinirtem Platin, weil dieses beide Prozesse gleichmässig beschleunigt.

Fenton (S. 433) hat gezeigt, dass die Oxydation des Traubenzuckers durch atmosphärischen Sauerstoff sehr erheblich beschleunigt wird, wenn eine Spur Ferrosulfat zugegen ist. Theoretisch genommen kann keine Oxydation ganz vollständig verlaufen. Auch die Oxydation des Traubenzuckers muss eine Grenze erreichen, bei der allerdings seine Konzentration über alle Vorstellung klein ist. Wie nun bei der Elektrolyse durch die Einwirkung einer äusseren Energie, der Elektrizität, das Gleichgewicht zwischen Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff so verschoben wird, dass ersteres bis auf einen sehr kleinen Rest verbraucht wird, so kann auch das Gleichgewicht zwischen Zucker, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser unter dem Einfluss einer äusseren Energie so verschoben werden, dass Zucker nicht zerstört, sondern gebildet wird. Der Gewinn an chemischer Energie wird aufgewogen durch einen Verbrauch äusserer Energie. Bei der Wasserzersetzung ist dies die elektrische Energie, bei der Bildung von Kohlehydraten in den grünen Teilen der Pflanze die Energie des Lichtes. Es ist nun von Wichtigkeit, dass derselbe Katalysator, das Eisen, der die Oxydation des Zuckers beschleunigt, auch ein beständiger Begleiter des in den grünen Pflanzenteilen vorhandenen Chlorophylls ist, wenn auch kein Bestandteil desselben. Es erscheint demnach wohl die Vermutung nicht allzu kühn, dass die Rolle des in den

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1547, (1897). Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355, (1897).

grünen Pflanzenteilen enthaltenen Eisens darin besteht, dass es die Bildung von Kohlehydraten und Sauerstoff aus Kohlen-säure und Wasser ebenso beschleunigt, wie deren umgekehrte Reaktion in den Versuchen von Fenton und in den tierischen Organen. Auch in letzteren ist ja immer Eisen oder das ähnlich wirkende Mangan vorhanden. Wahrscheinlich wird in beiden Fällen, ähnlich wie in den Manganverbindungen der Laccase, das anorganische Ferment durch ein organisches unterstützt. — Dass auch zwischen den organischen Fermenten, die die Reduktion und die Oxydation in den Organismen befördern, nahe chemische Beziehungen bestehen, scheint daraus hervorzugehen, dass, wie Schunck ¹⁾ fand, das spektroskopische Verhalten gewisser Derivate des Chlorophylls und solcher des Blutfarbstoffs das gleiche ist.

6. Die Aktivierung des Sauerstoffs bei der Autoxydation.

I. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Grundthatsachen. Es ist oben der Vorgang der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur durch molekularen Sauerstoff als Autoxydation bezeichnet worden. Die Untersuchung der Autoxydationsvorgänge hat ergeben, dass hierbei nicht nur und nicht immer die stabilsten Oxydationsprodukte entstehen, also Wasser aus Wasserstoff, Phosphorsäure aus Phosphor, Benzoësäure aus Benzaldehyd, sondern dass in fast allen Fällen Stoffe auftreten, die einen höheren Sauerstoffgehalt besitzen als diese und ein stärkeres Oxydationsvermögen als das des angewandten Oxydationsmittels, des freien Sauerstoffs. So erhält man bei der Autoxydation des Wasserstoffs unter gewissen Bedingungen Wasserstoffsuperoxyd, bei der des Benzaldehyds das Superoxyd des Benzoësäureanhydrids, bei der des Phosphors Ozon. Im engen Zusammenhang hiermit steht es, dass der freie molekulare Sauerstoff in Gegenwart eines der Autoxydation fähigen Stoffes nicht nur diesen zu oxydieren vermag, sondern daneben auch noch Stoffe oxydiert, die für sich gegen molekularen Sauerstoff mehr oder weniger indifferent sind. So werden Indigo, Jodwasserstoff, Oxalsäure, Kohlenoxyd und andere Stoffe in Gegenwart autoxydabler Substanzen gleichzeitig mit ihnen durch molekularen Sauerstoff oxydiert, während sie bei Abwesenheit der autoxydablen Stoffe unter sonst gleichen Bedingungen nicht verändert werden. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd wird

¹⁾ Proc. of the Royal Soc. London, 63, 389, (1898).

von vielen als eine Oxydation des Wassers betrachtet und mit als Beweis dafür angeführt, dass die stärksten Oxydationen grade in Gegenwart der stärksten Reduktionsmittel zu stande kommen.

Diese paradoxen Reaktionen sind zuerst von Schönbein beobachtet worden, und seine Beobachtungen sind bis in die neueste Zeit von vielen Beobachtern bestätigt und erweitert worden. Es sind zwei prinzipiell verschiedene Deutungen für diese Reaktionen aufgestellt worden, auf die sich die übrigen Deutungsversuche, so verschieden sie im einzelnen sind, zurückführen lassen. Die eine rührt von Christian Friedrich Schönbein, die andere von Moritz Traube her.

C. F. Schönbein¹⁾. Ueberaus zahlreich sind die Beobachtungen, durch die Schönbein den Nachweis führte, dass bei allen Autoxydationen der Sauerstoff aktiviert werde. Am bekanntesten ist seine Entdeckung der aktiven Modifikation des Sauerstoffs, des Ozons, dessen Entstehung sowohl bei der langsamen Verbrennung des Phosphors als bei elektrischen Entladungen er nachwies. Neben dem Ozon entsteht, wie Schönbein zeigte, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auch Wasserstoffsperoxyd. Dieser Stoff tritt aber auch bei fast allen anderen langsamen Verbrennungen auf, insbesondere bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff, Zink, Blei, Eisen, Thallium und anderen unedlen Metallen beim Schütteln mit Wasser und Luft, bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls und anderer ätherischer Oele, der Aether, der Alkohole, der Aldehyde, des Pyrogallols und zahlreicher anderer organischer Stoffe. Schönbein wies das Wasserstoffsperoxyd nach durch zahlreiche sehr empfindliche Reaktionen, namentlich durch die Einwirkung auf Jodkalium, auf Guajakharz, auf Cyanin, auf Brasilin und auf Indigo in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren, als welche er namentlich auch organische Fermente benützte. Auch einige quantitative Bestimmungen des bei Autoxydationen aktiv gewordenen Sauerstoffs rühren von Schönbein her. Am wichtigsten ist der Nachweis²⁾, dass bei der langsamen Verbrennung des Bleis durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure neben dem Bleisulfat Wasserstoffsperoxyd entsteht und zwar fast genau auf ein Molekül Bleisulfat ein Molekül Wasserstoffsperoxyd.

¹⁾ Die Untersuchungen Schönbeins sind in einzelnen Monographien und sehr zahlreichen Abhandlungen niedergelegt, die meist in den „Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel“, Poggendorffs Annalen, Journal für praktische Chemie veröffentlicht wurden. Vergl. E. Hagenbach, „Christian Friedrich Schönbein“, Basel 1868.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie **93**, 24, (1864).

Für jedes Atom Sauerstoff, das zur Umwandlung von Blei in Bleioxyd verbraucht wird, wird nach Schönbein ein Atom Sauerstoff zur „Oxydation des Wassers“, also zur Bildung von Wasserstoffsperoxyd verwendet.

Schönbein nimmt an, dass bei allen langsamen Oxydationen gleich viel Sauerstoff zur Oxydation des reduzierenden Körpers wie zur „Oxydation des Wassers“ oder anderer schwer oxydierbarer Stoffe verwendet werde. Das Superoxyd werde in den meisten Fällen fast vollständig in Wasser und Sauerstoff zersetzt oder zur Oxydation des reduzierenden Körpers verwendet, so dass man nur unter besonders günstigen Bedingungen einen quantitativen Nachweis wie in dem oben angeführten Falle führen könne.

Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Schönbein an, dass „der Sauerstoff in zwei entgegengesetzt thätigen Zuständen und in einem neutralen zu bestehen vermag und dass diese Zustände ineinander sich überführen lassen“. „Es wird bei demjenigen Vorgang, welchen ich (Schönbein) mit dem Worte ‚chemische Polarisirung des Sauerstoffs‘ bezeichne, und von dem ich annehme, dass er bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler Metalle, der Pyrogallussäure und anderer organischer Materien stattfindet, der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Theilen in $\overset{+}{\text{O}}$ und $\bar{\text{O}}$ übergeführt und $\overset{+}{\text{O}}$ verbindet sich mit HO zu Wasserstoffsperoxyd und $\bar{\text{O}}$ mit dem Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxyden u. s. w.“

Schönbein nimmt an, dass die beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen auch in den Verbindungen noch verschieden seien und dass Wasserstoffsperoxyd $\overset{+}{\text{O}}$, Mangansperoxyd, unterchlorige Säure etc. $\bar{\text{O}}$ enthalten. Die Superoxyde, welche $\overset{+}{\text{O}}$ enthalten, sind ausser Wasserstoffsperoxyd noch Natrium-, Kalium-, Baryum-, Strontium-, Calciumsperoxyd; sie heissen Antozonide. Alle übrigen Stoffe, die leicht aktiven Sauerstoff abgeben, heissen Ozonide; sie enthalten $\bar{\text{O}}$. Als Beweis für seine Annahme der beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen führt Schönbein auch die wichtige Thatsache an, „dass die Ozonide und Antozonide unter geeigneten Umständen nach einfachen Aequivalentverhältnissen sich gegenseitig desoxydieren“. „Es sind hierbei gleiche Mengen $\overset{+}{\text{O}}$ und $\bar{\text{O}}$ erforderlich, damit dieselben zu freierwerden dem O sich ausgleichen, z. B. $\text{HO} + \overset{+}{\text{O}}$, $\text{MnO} + \bar{\text{O}}$ und SO_3 , um in HO, MnOSO_3 und 2O sich umzusetzen.“ (Dass bei der Einwirkung von Mangansperoxyd auf Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung

von jedem ein Aequivalent reduziert wird, hatte schon Wöhler gefunden.) Antozonide und Wasserstoffsperoxyd verhalten sich nach Schönbein gleichgiltig gegeneinander.

Chemisch aktiv ist nur der Sauerstoff, der¹⁾ „im Augenblicke seiner Abtrennung aus einer Verbindung in dem $\overset{+}{O}$ oder \bar{O} -Zustande sich befindet, nicht aber der im O-Zustande nascierende Sauerstoff, welcher so oder anders unwirksam ist“. Als Beweis dafür, dass nicht der Status nascens als solcher die Aktivität des Sauerstoffs bedingt, führt Schönbein den schönen Versuch an, dass eine Wasserstoffsperoxyd enthaltende Indigolösung durch Kaliumpermanganat nicht entfärbt wird, obwohl sich dabei sofort reichlich Sauerstoff entwickelt und obwohl Permanganat für sich Indigo entfärbt. Es neutralisieren sich nach Schönbein die entgegengesetzt aktiven Sauerstoffmodifikationen und werden dadurch inaktiv.

Zwischen Ozoniden und Antozoniden erblickt Schönbein ferner darin einen Unterschied²⁾, dass kein der Gruppe der Ozonide zugehöriges Superoxyd (des Mangans, Bleies, Nickels, Kobalts, Wismuths und Silbers, wozu auch noch die Uebermangan-, Chrom- und Vanadsäure gezählt werden dürfen) mit einer Säure Wasserstoffsperoxyd erzeugt, während von den Superoxyden der zweiten Gruppe „keines unter irgend welchen Umständen aus der Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salz Chlor zu entbinden im Stande ist“. „Nur die Ozonide bläuen augenblicklich Guajaklösung, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gleich dem Wasserstoffsperoxyd dies nicht nur nicht thun, sondern umgekehrt die durch die Superoxyde der ersten Gruppe gebläute Guajaklösung wieder entfärben.“

Freier ozonisierter Sauerstoff ist auch „in dem elektromotorischen Verhalten eine stark elektronegative Materie, während der gewöhnliche Sauerstoff in elektromotorischer Hinsicht indifferent sich verhält, was schon daraus erhellt, dass der erstere das Platin kräftig negativ polarisiert (wie das Chlor), während dies der gewöhnliche nicht thut. Bekannt ist nun, dass das elektromotorische Verhalten der ersten Superoxydgruppe durchaus demjenigen des freien ozonisierten Sauerstoffes gleicht, während die Superoxyde der zweiten Gruppe gegenüber denen der ersten als elektropositive Substanzen sich verhalten.“ Letzterer Umstand erklärt es nach Schönbein, dass das Superoxyd, welches bei der Autoxydation des Terpentins entsteht, in dem so leicht oxydier-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 77, 275, (1859).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 77, 138, (1859).

baren Terpentinöl lange erhalten bleibt, ohne seinen aktiven Sauerstoff auf das frische Terpentinöl zu übertragen. Das Superoxyd ist ein Antozonid und als solches ebenso positiv wie das Terpentinöl selbst, und reagiert deshalb nicht mit ihm.

Es sei hiebei bemerkt, dass die Bezeichnung von Sauerstoffatomen als positiv und negativ nicht im Sinne der modernen Anschauung so aufgefasst werden darf, als seien diese beiden Sauerstoffarten Ionen mit positiven und negativen Ladungen. Vielmehr ist die Bezeichnung im Sinne der elektrochemischen Theorie von Berzelius aufzufassen, nach welcher freier, gasförmiger Wasserstoff, metallisches Zink und andere Metalle als positiv bezeichnet werden, weil sie an dem negativen Pol bei der Elektrolyse ausgeschieden werden, während freies Chlor, Brom und Jod, die am positiven Pol ausgeschieden werden, als negative Elemente bezeichnet werden. Die positive oder negative Ladung wurde dabei als im freien Zustande gleichsam latent angesehen. Man konnte in der That in diesem Sinne das Ozon als einen negativen Stoff auffassen, weil er bei der Elektrolyse nur am positiven Pol auftritt, Wasserstoffsuperoxyd als positiven Stoff, weil es sich nur am negativen Pol primär bildet, eine Thatsache, die Schönbein übrigens nicht gekannt zu haben scheint.

Sauerstoffmodifikationen. Der Hauptgrund, welcher Schönbein zur Annahme dreier verschiedener Arten von Sauerstoff veranlasste, Ozon und Antozon neben gewöhnlichem Sauerstoff, war das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei allen langsamen Oxydationen und die als selbstverständlich betrachtete Annahme, dass das Wasserstoffsuperoxyd durch Oxydation des Wassers entstehe. Nun war es bekannt, dass gewöhnlicher Sauerstoff das Wasser nicht oxydiere und dass auch die stärksten Oxydationsmittel, sowie der aktive Sauerstoff, das Ozon, kein Wasserstoffsuperoxyd aus reinem Wasser bilden. Es musste also zur Erklärung der Wasserstoffsuperoxydbildung die Annahme einer besonderen, bei der langsamen Oxydation durch Polarisierung entstehenden Sauerstoffmodifikation, des Antozons, gemacht werden, damit die angebliche Oxydation des Wassers auf sie zurückgeführt werden könne.

Während Schönbein noch nicht von der Ansicht ausgegangen war, dass der gewöhnliche Sauerstoff aus Doppelatomen besteht und das Auftreten der beiden elektrisch entgegengesetzten Sauerstoffarten auf eine Art Influenzwirkung zurückführte, gab R. Clausius¹⁾ eine

¹⁾ Annalen d. Phys. u. Chemie 103, 644; 121, 250, (1864).

andere Erklärung für die beiden aktiven Sauerstoffmodifikationen, deren Existenz er noch vor Schönbein annahm. Er glaubt, dass die Sauerstoffmoleküle aus zwei Atomen bestehen, und dass diese durch entgegengesetzte Ladungen ebenso wie die Atome im Molekül des Chlornatriums zusammengehalten seien. „Da nun bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandteil in die Verbindung tritt, so kann es sein, dass von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molekül entstehen, vorzugsweise das negative von dem Phosphor festgehalten wird und das positive ungehindert oder doch weniger gehindert fortfliegen kann.“ Der elektrische Gegensatz zwischen den freien Sauerstoffatomen sei nicht bleibend, sondern könne sich unter geeigneten Umständen verlieren oder es kann die Ladung eines Atoms sogar in die entgegengesetzte Ladung übergehen. Dadurch erkläre sich, dass auch zwei gleich geladene Sauerstoffatome zu einem Molekül zusammentreten können. Es gebe also nicht „zwei Arten von Sauerstoffatomen, von denen die einen ein für allemal elektropositiv und die anderen ein für allemal elektronegativ sind, sondern man muss die Möglichkeit des Ueberganges aus dem einen Zustande in den anderen zugestehen“. Nachdem durch Babo, Andrews und Tait, sowie Soret dargethan war, dass die Moleküle des Ozons dreiatomig seien, modifiziert Clausius seine Ansicht dahin, dass im Ozon ein negatives Sauerstoffatom an ein Sauerstoffmolekül lose gebunden ist, im Antozon ein elektropositives Atom. „Dabei ist es nicht notwendig, dass der ozonhaltige Sauerstoff im ganzen eine elektroskopisch wahrnehmbare negativ-elektrische Spannung zeige. Man kann nämlich, wie man es ja auch bei anderen chemisch zusammengesetzten Molekülen thut, annehmen, dass die elektrischen Zustände der einzelnen Atome eines Moleküls in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass das Molekül im ganzen unelektrisch ist, indem nämlich die Mengen von freier positiver oder negativer Elektrizität, welche die einzelnen Atome eines Moleküls besitzen, als algebraische Summe grade Null geben.“ Das Antozon fasst Clausius als wesentlich aus positiv geladenen Sauerstoffatomen bestehend auf. Die positive Ladung hat das Atom schon im Molekül und behält sie bei der Lostrennung; sie kann durch Influenz möglicherweise noch verstärkt werden. Ob die positiven Atome noch mit Sauerstoffmolekülen verbunden seien, lässt Clausius unentschieden. Auch darüber äussert er sich nicht, ob auch das Antozon elektroskopisch nachweisbare Spannung zeige und wie eventuell das Fehlen derselben zu deuten sei.

Es ist uns schwer verständlich, wie gleichzeitig im negativen Ozon und im positiven Antozon durch den beigemengten neutralen Sauerstoff eine elektroskopische Wahrnehmbarkeit der Ladungen verdeckt werden kann, während doch Ozon und Antozon eine gewisse Zeit voneinander getrennt bestehen können. Dass sie im Gemenge miteinander beständiger seien, wird von Clausius auf Grund der Versuche von Meissner angenommen.

G. Meissner¹⁾ hat in einer Reihe eingehender Untersuchungen die besondere Existenz und die Eigenschaften des Antozons festzustellen gesucht und das Antozon mit Schönbein als positiven Sauerstoff aufgefasst. Er hat eine deutliche Einwirkung des Antozons auf die Ladung des Platins nicht wahrnehmen können. Er glaubt, dass dies daran liege, dass das Antozon nicht am Platin hafte und führt eine Reihe von Ursachen an, die bewirken können, dass man die positive Ladung des Antozons nicht elektroskopisch nachweisen könne. Meissner hat geglaubt, reines Antozon dadurch darzustellen, dass er aus den Gasgemischen, die bei der Ozonisierung des Sauerstoffs durch elektrische Entladungen, sowie bei langsamen Verbrennungen von Phosphor und anderen Stoffen entstehen, das Ozon durch Jodkalium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Pyrogallussäure und andere Reduktionsmittel entfernte. Eine besonders charakteristische Eigenschaft des Antozons sollte die Fähigkeit sein, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu geben und Wasserdampf zu Nebel zu kondensieren. Engler und Nasse²⁾ haben gezeigt, dass ein Teil der Reaktionen des Antozons darauf zurückzuführen sei, dass Wasserstoffsuperoxyd sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd und bei ähnlichen Reaktionen bildet und verflüchtigt. Die Nebelbildung, die das bei der Zerstörung von Ozon erhaltene Gas bewirkt, rührt nach einer Untersuchung von Engler und Wild³⁾ davon her, dass durch das Ozon in Berührung mit den Reduktionsmitteln feste, sehr fein verteilte Stoffe entstehen, die von dem Gasstrom weiter geführt werden und Wasserdampf an ihrer Oberfläche kondensieren. So entsteht z. B. bei der Einwirkung des Ozons auf Jodkalium Jodsäure, die im festen Zustande von dem Gasstrom mitgeführt wird, und beim Waschen mit Flüssigkeiten sich nur äusserst langsam aus dem Gase entfernen lässt. Es ist somit bewiesen, dass

¹⁾ Untersuchung über den Sauerstoff, Hannover 1863. Neue Untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff, 1869.

²⁾ Annalen d. Chem. 154, 215.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1929 (1896).

eine vom Ozon verschiedene besondere Modifikation des Sauerstoffs, wie sie Schönbein, Meissner und R. v. Helmholtz und Richarz¹⁾ annahmen, nicht existiert.

Eine plausible Erklärung als Clausius hat Richarz²⁾ auf Grund der elektrochemischen Theorie von H. v. Helmholtz³⁾ für die vermeintliche Verschiedenheit der beiden Sauerstoffmodifikationen und der Ozonide und Antozonide gegeben. Er nimmt an, dass auch in den Molekülen der einfachen Körper die Atome durch entgegengesetzte Ladungen aneinander gebunden seien. Von den Verbindungen seien diejenigen am stabilsten, in welchen die Atome die für sie besonders charakteristischen Ladungen haben. Für Metalle und Wasserstoff sind die positiven Ladungen charakteristisch, für Sauerstoff negative. Es können aber auch Atome mit anderen Ladungen versehen sein als den charakteristischen. Im Mangansuperoxyd sei die Bindung durch das Schema $[O=] [\ddagger Mn \ddagger] [=O]$ gegeben, wobei Metall und Sauerstoff die charakteristischen Ladungen haben. Dadurch erkläre sich die grössere Beständigkeit der Verbindung und in analoger Weise die aller Ozonide. Im Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd habe aber der Sauerstoff zum Teil positive, also unnatürliche Ladungen, so dass daraus sich die leichte Zersetzlichkeit ergebe. Die Struktur der beiden Verbindungen sei $[H +] [-O-] [+O-] [+H]$ und $\left[\begin{matrix} + \\ Ba \\ + \end{matrix} \right] \begin{matrix} [-O+] \\ [-O-] \end{matrix}$. Die Antozonide wirken auf die Ozonide unter gegenseitiger Reduktion dadurch, dass die Sauerstoffatome beider Verbindungen mit ihren entgegengesetzten Ladungen sich zu einem neutralen Molekül vereinigen.

Diese Auffassung führt im einzelnen zu zahlreichen Widersprüchen, z. B. dem, dass im Eisenoxyd und den übrigen Sesquioxiden die beiden Metallatome dadurch zusammengehalten seien, dass das eine eine positive, das andere eine negative Ladung besitze. Obwohl doch die negative Ladung für das Metall sicher nicht charakteristisch ist, ist das Eisenoxyd eine sehr stabile Verbindung. Auch ist die grosse Stabilität des neutralen Sauerstoffs schwer zu begreifen, wenn die positiven Ladungen der Atome im Molekül einen grösseren Energievorrat und damit eine geringere Beständigkeit bedingen.

¹⁾ Annalen d. Phys. u. Chemie **40**, 161, (1890).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1678, (1888).

³⁾ Faraday Lecture, Journal of the Chem. Soc. **1881**, Vorträge und Reden **2**, 275.

van't Hoff ¹⁾ kommt auf Grund der oben (S. 419) beschriebenen Versuche von Ewan zu einer anderen Auffassung der Sauerstoffaktivierung bei langsamen Verbrennungen. Das Sauerstoffmolekül werde nicht erst durch den Verbrennungsprozess in die beiden Atome oder Ionen gespalten, sondern sei schon vorher gespalten, wie aus der Proportionalität der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdrucke hervorgehe. Die Spaltung kann unter Bildung freier Atome oder von Ionen d. h. von positiv und negativ geladenen Atomen erfolgen. Von den entgegengesetzt geladenen Spaltungsstücken des Sauerstoffs könne der oxydationsfähige Körper das eine bevorzugen, „während der Rest dem Sauerstoff eine elektrische Ladung mitteilt, die dann durch eine sekundäre Reaktion, etwa Ozonbildung, Indigoentfärbung u. s. w. zum Ausgleich kommt“. Es entstehen bei der Oxydation des Phosphors Produkte, die das Leuchten des Phosphors hemmen. Da Ozon das Leuchten fördert, ist die hemmende Wirkung vielleicht der elektrischen Ladung respektive den überschüssigen positiven oder negativen Sauerstoffionen zuzuschreiben.

An einer anderen Stelle ²⁾ behandelt van't Hoff ähnliche Fragen. Im Anschluss an die Versuche über die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Schwefels vom Sauerstoffdruck schliesst er, dass der Sauerstoff bei langsamer Oxydation nicht als Molekül, sondern als Atom wirke. Die Oxydation des Indigos durch gasförmigen Sauerstoff bei gleichzeitiger Oxydation von Triäthylphosphin deutet er dahin, dass das Sauerstoffmolekül sich spalte und dass ein Atom das Triäthylphosphin, das zweite den Indigo oxydiere. „Weiter ist nun zu entscheiden, ob die Spaltstücke bei langsamer Oxydation gleich sind oder nicht; sind sie es nicht, worauf beruht dann die Ungleichheit?“ (Gemeint ist die Ungleichheit der Wirkung, die darin besteht, dass nur das eine der beiden Sauerstoffatome den leichter oxydierbaren Körper, das Triäthylphosphin angreift, während das andere Indigo oxydiert. B.) „Beruht, worauf ja zunächst zu achten ist, die etwaige Verschiedenheit auf elektrisch verschiedener Ladung, so muss sich ein Element konstruieren lassen mit den Polen Triäthylphosphin und Indigo, wenn letztere eine bestimmte Ladung bevorzugen.“

Aus den letzten Worten ist wohl der Schluss zu ziehen, dass van't Hoff es für möglich hält, dass das Triäthylphosphinoxyd, weil es ein positives (oder negatives) Sauerstoffatom aufgenommen hat,

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie **16**, 411, (1895).

²⁾ Verhandl. d. Frankf. Naturforscherges. II. Teil, 1. Hälfte 107, (1897).

selbst positiv oder negativ geladen ist und dass das Oxydationsprodukt des Indigo die entgegengesetzte Ladung besitzt. Wenn die beiden Oxydationsprodukte nicht getrennt sind, müssten sich ihre entgegengesetzten Ladungen direkt ausgleichen.

Wegen der grossen Mengen von Elektrizität, die nach dem Faraday'schen Gesetz an kleinen Mengen geladener Atome oder Atomgruppen haften, können entgegengesetzt geladene Sauerstoffmodifikationen nicht auf endliche Entfernungen getrennt werden, ohne dass ungeheure Gegenkräfte die Wiedervereinigung herbeiführen. Es ist also die von Schönbein und Meissner vertretene Anschauung, dass positiver und negativer Sauerstoff als Antozon oder Ozon voneinander getrennt werden können, mit unserer heutigen Erfahrung unvereinbar. Will man aber die Bildung von Wasserstoffsperoxyd, die Oxydation von Indigo etc., bei Autoxydationen darauf zurückführen, dass nur ein Sauerstoffatom den autoxydablen Körper bevorzugt, das andere das Wasser oder Indigo, so muss man eine Verschiedenheit der beiden Sauerstoffatome des Moleküls voraussetzen. Wenn keine elektrische Verschiedenheit besteht, müsste man die Existenz zweier stofflich verschiedener Arten von Sauerstoff annehmen. Eine solche Annahme würde aber mit unseren Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen sein.

Es bedeutet daher einen gewissen Rückschritt, wenn Hoppe-Seyler¹⁾ die Sauerstoffaktivierung bei der Autoxydation darauf zurückführt, dass durch den nascierenden Wasserstoff nur das eine der beiden Atome des Sauerstoffmoleküls gebunden werde, während das zweite von ihm weder stofflich, noch elektrisch für verschieden angesehenes Atom nicht den nascierenden Wasserstoff, sondern das Wasser oder den Indigo oxydiert. Zum Beweis dafür, dass wirklich aktive Sauerstoffatome bei der Oxydation nascierenden Wasserstoffs entstehen, führte Hoppe-Seyler u. a. den Versuch von Baumann²⁾ an, dass bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff durch freien Sauerstoff in Gegenwart von Kohlenoxyd dieses zu Kohlensäure oxydiert werde²⁾. Auch werde Indigoschwefelsäure beim Schütteln mit Palladiumwasserstoff, Wasser und Luft oxydiert, während doch bei dieser Operation nur so geringe Mengen Wasserstoffsperoxyd sich bilden, dass diese den Indigo nicht in gleicher Zeit oxydieren könnten.

¹⁾ Zeitschr. f. physiologische Chemie 2, 22, (1878). Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1551, (1879).

²⁾ Zeitschr. f. physiologische Chemie 5, 244, (1881).

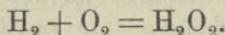
Moritz Traube. Gänzlich verschieden von den bisher besprochenen Erklärungsweisen der Sauerstoffaktivierung bei Autoxydationen ist die von Moritz Traube in zahlreichen Abhandlungen¹⁾ gegebene und durch entscheidende Versuche bewiesene Auffassung. Bei der Autoxydation erfolgt nicht eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in zwei Atome von verschiedener Beschaffenheit und verschiedener Wirkung, sondern es wird hiebei das Sauerstoffmolekül als Ganzes von dem autoxydablen Körper aufgenommen. Unterliegt Wasserstoff der Autoxydation, so entsteht nicht primär Wasser, sondern Wasserstoffsuperoxyd. Das Sauerstoffmolekül wird leichter addiert als gespalten. Wasserstoffsuperoxyd ist kein Oxydationsprodukt des Wassers, sondern ein der Bildung des Wassers vorausgehendes intermediäres Oxydationsprodukt des Wasserstoffs. Die wirklichen Oxydationswirkungen bei Autoxydationen rühren von dem disponiblen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds her. Dieses wird zunächst den autoxydablen Körper selbst oxydieren. Unter günstigen Bedingungen aber, namentlich bei Gegenwart von Katalysatoren, können auch andere oxydierbare Stoffe, die von gasförmigem Sauerstoff nicht angegriffen werden, durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden.

Wenn nascierender Wasserstoff in der von Hoppe-Seyler angegebenen Weise Sauerstoff aktivieren würde, so müssten die freigeordneten Sauerstoffatome leichter oxydierbare Stoffe, wie Oxalsäure, Kohlenoxyd, Indigoschwefelsäure eher oxydieren als das Wasser. Es ergab sich aber, dass beim Schütteln von Zink oder Blei mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und Luft diese Stoffe durchaus nicht oxydiert wurden, obwohl Wasserstoffsuperoxyd sich ebenso reichlich dabei bildete, wie beim Schütteln von Palladiumwasserstoff mit Wasser und Luft. Dass in letzterem Falle Kohlenoxyd und Indigoschwefelsäure oxydiert werden, konnte Traube bestätigen. Das Wasserstoffsuperoxyd, welches gleichfalls hiebei gebildet wird, konnte nicht allein die Ursache der Oxydation des Kohlenoxyds und des Indigos sein, weil es auf sie nicht merklich einwirkt. Das Wirksame bei diesen Oxydationen ist das Edelmetall selbst. Auch wasserstofffreies Palladium und Platin vermögen beim Schütteln mit Luft und Kohlenoxyd Kohlen-säure zu bilden. Wird Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so erfolgt die Oxydation rascher, weil dann auch dessen aktiver Sauerstoff auf

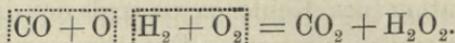
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 26. Vergl. auch G. Bodländer, Nekrolog auf Moritz Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1085, (1895) und die demnächst erscheinenden gesammelten Abhandlungen von Moritz Traube. Berlin 1899.

das Kohlenoxyd übertragen wird. Die Oxydation ist also hauptsächlich auf die katalytische Wirkung des Platins und des Palladiums zurückzuführen.

Oxydationsmittel und freier Sauerstoff vermögen weder für sich, noch bei Gegenwart von Edelmetallen Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser zu bilden. Ausgenommen sind nur diejenigen Superoxyde, die Schönbein früher als Antozonide bezeichnet hatte. Aber sie bewirken die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nicht durch eine Oxydation des Wassers. Das kann schon deshalb nicht der Fall sein, weil die Antozonide weit schwächere Oxydationsmittel sind, als die meisten Ozonide, als Chromsäure, Uebermangansäure etc., welche kein Wasserstoffsuperoxyd bilden. Wasserstoffsuperoxyd entsteht überhaupt nicht durch eine Oxydation von Wasser, sondern durch eine Reduktion und zwar eine Reduktion des freien Sauerstoffs. Dadurch wird es erklärt, dass immer Wasserstoffsuperoxyd bei der Einwirkung starker Reduktionsmittel auf gasförmigen Sauerstoff, nie bei Einwirkung von anderen Oxydationsmitteln auf Wasserstoff oder Wasser entsteht. Der auffälligste Beweis ist, dass es sich bei der Elektrolyse nicht an der Anode, sondern an der Kathode bildet, was Traube zuerst nachgewiesen hat. Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds aus freiem Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt also nach der Gleichung:



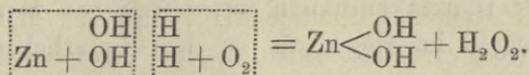
Aber auch bei anderen langsamen Oxydationen entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Traube hat nachgewiesen, dass es sich auch bildet, wenn Kohlenoxyd bei Gegenwart von Platin durch Sauerstoff oxydiert wird. Hier muss eine Zersetzung des Wassers vorangehen, wenn auch in diesem Fall das Wasserstoffsuperoxyd nach obiger Gleichung entsteht. Traube nahm an, dass die Reaktion nach dem Schema verläuft:



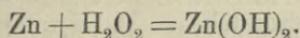
Auch bei der langsamen Oxydation der Metalle, namentlich von Zink, Blei und Kupfer in Gegenwart von Wasser oder wässrigen Lösungen entsteht, wie schon Schönbein gefunden hatte, Wasserstoffsuperoxyd. Moritz Traube wies nach¹⁾, dass beim Schütteln von Zink mit verdünnter Kalilauge und Aetzkalk fast genau für jedes Atom oxydierten Zinks ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**. 1471, (1894).

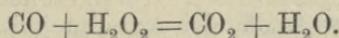
Hier war also der Nachweis geliefert, dass das Wasserstoffsperoxyd kein zufälliges Nebenprodukt der langsamen Verbrennung der Metalle sei, sondern ihr Hauptprodukt. Traube deutet die Bildung des Wasserstoffsperoxyds bei dieser und ähnlichen Oxydationen von Metallen durch die Gleichung:



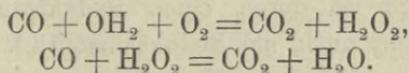
Wird das entstandene Wasserstoffsperoxyd der Einwirkung des Metalls nicht entzogen, so wird es schnell wieder nach der Gleichung verbraucht:



In analoger Weise wird auch bei der Autoxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Katalysatoren das intermediär entstandene Wasserstoffsperoxyd wieder verbraucht:



Es ist schon oben (p. 399) erwähnt worden, dass Moritz Traube gezeigt hat, dass wahrscheinlich auch in der Flamme des Wasserstoffs Wasserstoffsperoxyd das primäre Produkt ist und dass die Notwendigkeit des Wassers für die Verbrennung des Kohlenoxyds in der Flamme darauf zurückzuführen ist, dass auch hier die Reaktionen erfolgten



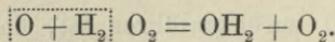
Den Anschauungen von Moritz Traube schliesst sich im wesentlichen Nef¹⁾ an.

Konstitution des Wasserstoffsperoxyds, Holoxyde. Moritz Traube nahm an, dass das Wasserstoffsperoxyd eine Verbindung des ungespaltenen Sauerstoffmoleküls sei. Zum Beweis für die Möglichkeit von Verbindungen ungespaltenen Sauerstoffmoleküle führte er die Existenz des Sauerstoffhämoglobins an, welchem ja der gasförmige Sauerstoff durch die Luftpumpe oder durch Verdrängung entzogen werden kann. Gegen die übliche Formel H—O—O—H wendet er ein, dass nach ihr Wasserstoffsperoxyd besonders leicht an der Anode durch Vereinigung zweier Hydroxylgruppen entstehen müsste. Das ist aber nie der Fall, obwohl doch z. B. bei der Elektrolyse von

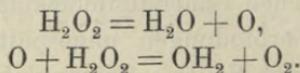
¹⁾ Liebigs Annalen 298, 274—332 (1897).

Aetzbaryt durch die reichliche Gegenwart der Hydroxylionen die Möglichkeit seiner Entstehung gegeben wäre und die Ausfällung des einmal entstandenen Wasserstoffsuperoxyds in Form von Baryumsuperoxyd die Zerstörung verhindern würde. Weil im Wasserstoffsuperoxyd und in den Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle das Sauerstoffmolekül als Ganzes enthalten sei, bezeichnet Moritz Traube diese Verbindungen im Gegensatz zu den eigentlichen Superoxyden als Holoxyde.

Es fallen also unter den Namen Holoxyde alle diejenigen Verbindungen, die Schönbein als Antozonide bezeichnet hatte, während dessen Ozonide die eigentlichen Superoxyde sind. Die Gegenwart des geschlossenen Sauerstoffmoleküls in den Holoxyden erklärt nach Traube deren geringere Oxydationswirkung. Sie erklärt aber namentlich die eigentümliche Reaktion, die Holoxyde und Superoxyde aufeinander ausüben. Bei der Einwirkung von Ozon, von Mangansuperoxyd, von Uebermangansäure auf Wasserstoffsuperoxyd vereinigt sich nicht je ein Atom Sauerstoff der ersteren mit einem Sauerstoffatom des Wasserstoffsuperoxyds, sondern es wird der Wasserstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch den aktiven Sauerstoff des Oxydationsmittels oxydiert, und der gasförmig entwickelte Sauerstoff entstammt vollständig dem Wasserstoffsuperoxyd:



Wasserstoffsuperoxyd ist durch einen Reduktionsprozess entstanden und wirkt demgemäss auch als Reduktionsmittel. Es reduziert nicht nur die Uebermangansäure, das Mangansuperoxyd, das Bleisuperoxyd zu den einfachen Oxyden, sondern es reduziert auch die Oxyde der edeln Metalle zu Metallen. Bei der freiwilligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wirkt der aktive Sauerstoff des einen Moleküls auf den Wasserstoff des zweiten unter Entbindung von Sauerstoffgas:



Es sei hierzu bemerkt, dass die Traubesche Auffassung der Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds neuerdings durch Untersuchungen von Spring¹⁾ und von Brühl²⁾ eine wichtige Unterstützung erfahren hat.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 8, 423, (1895).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2847, (1895).

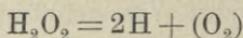
Holoxyde und Superoxyde. Die von Moritz Traube entwickelte Anschauung gibt die einfachste Rechenschaft von allen vorliegenden Beobachtungen über die Autoxydation des Wasserstoffs, der Metalle und des Kohlenoxyds. Auch wenn sich bestätigen sollte, dass diese Autoxydationen nicht durch die im Sauerstoffgase hauptsächlich vorhandenen Moleküle hervorgerufen werden, sondern durch die minimale Anzahl der in Form von positiven und negativen Ionen vorhandenen freien Sauerstoffatome, würde die primäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd der wahrscheinlichste Vorgang bleiben. Wenn das neutrale Wasserstoffmolekül zunächst positive Sauerstoffionen aufnimmt, so bildet es, da deren Ladung nicht verschwinden kann, positiv geladenes Wasser. Diese positiven Wassermoleküle und nur diese werden die freien negativen Sauerstoffionen vor allem anziehen und mit diesen elektrisch neutrales Wasserstoffsuperoxyd geben. Da nicht gewöhnliche, sondern elektrisch geladene Wassermoleküle zunächst entstehen, kann man auch auf Grund dieser Annahme nicht die Wasserbildung als primären Prozess bezeichnen, sondern die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, weil nur dessen Moleküle für sich existenzfähig sind, also wirkliche chemische Verbindungen bilden.

In der Knallgaskette bildet sich Wasser unter Lieferung einer elektromotorischen Kraft von 1,08 Volt. Da dies dieselbe Spannung ist, bei der Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird, müssen wir schliessen, dass hierbei wirklich Wasser und nicht Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in grösserem Umfange tritt nur bei Gegenwart blanker, namentlich amalgamierter Metalloberflächen ein. Nun hat gerade platinirtes Platin die besondere Fähigkeit, Sauerstoffmoleküle in Atome zu spalten (vergl. p. 439) und diese in Ionen zu verwandeln. Würden bei der Wasserstoffsuperoxydbildung die Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen eine Rolle spielen, so sollte man die Wasserstoffsuperoxydbildung gerade an platinirten Elektroden erwarten.

Das eigentümliche Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen die Ozonide kann gleichfalls am besten durch die Auffassung von Traube gedeutet werden, dass Wasserstoffsuperoxyd ein Reduktionsmittel ist und dass bei der gegenseitigen Reduktion von Superoxyden und Holoxyden der gesamte Sauerstoff den letzteren entstammt. Im Wasserstoffsuperoxyd sind Wasserstoff und Sauerstoff weniger fest aneinander gebunden als im Wasser. Es wird bei der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd weniger Energie frei als bei der Oxydation derselben Menge

Wasserstoff zu Wasser. Es muss also der Wasserstoff an das Doppelatom Sauerstoff loser gebunden sein, als an das einfache Atom. Die nicht elektrolytische Dissociation des Wasserstoffsperoxyds in freien Wasserstoff und freien Sauerstoff ist demnach grösser als die des Wassers. Es geht dies auch aus den Versuchen von Ihle¹⁾ über die Wirksamkeit des Wasserstoffsperoxyds als anodisches Depolarisationsmittel hervor.

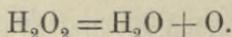
Da die Bildung des Wasserstoffsperoxyds aus den Elementen weniger Energie liefert als die Bildung des Wassers, so muss auch seine Zersetzung in die Elemente weniger Energie erfordern. In dem Wasser ist eine gewisse Menge von freiem Wasserstoff und freiem Sauerstoff beim Gleichgewicht vorhanden. Beim Wasserstoffsperoxyd muss die nicht elektrolytische Dissociation:



in stärkerem Umfange erfolgen. Die Zahl der freien Wasserstoffatome ist also in seiner Lösung eine höhere als im reinen Wasser. Daraus folgt, dass Wasserstoffsperoxyd ein Reduktionsmittel ist, bei dessen Oxydation durch die freien Sauerstoffatome der Oxydationsmittel zu Wasser und Sauerstoffmolekülen hauptsächlich deshalb Energie frei wird, weil der freie Wasserstoff von der höheren Konzentration im Wasserstoffsperoxyd auf die niedrigere im Wasser zurückgedrängt wird.

Dass Wasserstoffsperoxyd ein Reduktionsmittel ist, folgt u. a. daraus, dass es Brom in Bromwasserstoff verwandelt, während Sauerstoff entweicht. Hier kann der molekulare Sauerstoff nur dem Wasserstoffsperoxyd entstammen, dessen Rest er ist, nachdem der Wasserstoff durch das Brom gebunden wurde.

Ausser der Spaltung in freien Wasserstoff und freien Sauerstoff erleidet Wasserstoffsperoxyd noch die Spaltung in Wasser und freiem Sauerstoff:

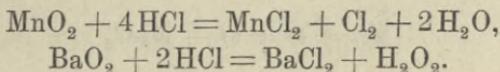


Es ist also gleichzeitig ein Oxydationsmittel, in dessen Lösung mehr freie Sauerstoffatome enthalten sind als im Wasser. Allerdings ist sein Oxydationsvermögen nicht sehr gross und nur wenig grösser als das des Sauerstoffgases. Jodwasserstoff und Bromwasserstoff werden in konzentrierten Lösungen von beiden oxydiert, Chlorwasserstoff von

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 114, (1897).

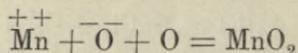
Sauerstoffgas kaum, von Wasserstoffsperoxyd nur bei sehr hohen Konzentrationen. Es sind also in der Lösung gleichzeitig mehr freie Sauerstoff- und mehr freie Wasserstoffatome vorhanden als im Wasser, und es muss die Tendenz herrschen, dass die freien Atome miteinander unter Bildung von Wasser so lange reagieren, bis ihre Konzentration wieder auf die des Wassers gesunken, bis also alles Wasserstoffsperoxyd zersetzt ist. In der That ist ja die Verbindung unbeständig und zerfällt von selbst in Wasser und Sauerstoff. Platinmohr, Mangansperoxyd und ähnliche Stoffe, die die Fähigkeit haben, Reaktionen zwischen Gasen durch deren Kondensation zu beschleunigen, beschleunigen auch die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds.

Als wichtigen Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden hatte Schönbein betrachtet, dass nur die ersteren mit Salzsäure Chlor, während nur die letzteren damit Wasserstoffsperoxyd geben:



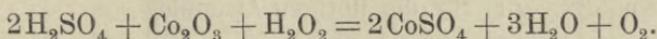
Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Körperklassen kann schon deshalb hieraus nicht gefolgert werden, weil Jodwasserstoff auf beide gleichmässig unter Entbindung von Jod wirkt und weil auch Chlorwasserstoff durch konzentriertes Wasserstoffsperoxyd oder bei Einwirkung von viel Baryumsperoxyd zu Chlor oxydiert wird. Es besteht der Unterschied zwischen den Superoxyden des Mangans, Bleis, Kobalts, Silbers einerseits, des Baryums, Calciums, Natriums andererseits, dass erstere stärkere Oxydationsmittel sind als letztere. Zur Spaltung von Chlorwasserstoff in normaler Lösung in Chlor und Wasserstoff ist eine chemische Energie notwendig, die 1,31 Voltcoulomb entspricht. Da Sauerstoffgas bei der Vereinigung mit Wasserstoff nur 1,08 Voltcoulomb liefert, kann es Chlorwasserstoff nicht oxydieren. Die Superoxyde des Mangans, Bleis etc. liefern bei der Wasserbildung eine Spannung von etwa 1,5 bis 1,7 Volt, also mehr, als zur Spaltung des Chlorwasserstoffs nötig ist. Dagegen wird bei der Wasserbildung aus Wasserstoffsperoxyd und Wasserstoff chemische Energie frei, die bei mässigen Konzentrationen zwischen 1,08 und 1,31 liegt und nur bei hoher Konzentration letzteren Wert übersteigt. Gleiches gilt für die übrigen Holoxyde. Dass sie kein Chlor entwickeln, liegt also nicht an einer besonderen Beschaffenheit ihres disponiblen Sauerstoffs, sondern an der geringeren Konzentration der freien Sauerstoffatome in der Lösung. Der Unterschied ist nicht qualitativ, sondern quantitativ.

Nur darin scheint ein wesentlicher Unterschied zu bestehen, dass auch bei der Einwirkung von Mineralsäuren nur die Antozonide Wasserstoffsperoxyd liefern, kein Ozonid. Obwohl Mangansperoxyd und Bleisperoxyd in alkalischer Lösung ebenso wie Baryumsperoxyd und Calciumsperoxyd durch die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd entstehen, werden nur diese, nicht jene von Säuren unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt. Es sind zwei Umstände, die diesen Unterschied bedingen. Die Superoxyde des Mangans und Bleis lösen sich in kalten Mineralsäuren überhaupt nicht merklich. Das Mangan und das Blei sind in diesen Verbindungen etwa ebenso fest gebunden wie das Chrom in der Chromsäure oder das Mangan in der Uebermangansäure, so dass die Tendenz der Metalle in den Ionenzustand überzugehen äusserst gering ist. Das Gleichgewicht in der Reaktion:

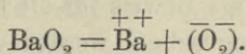


ist so sehr nach der rechten Seite hin verschoben, dass nur dann die Reaktion von links nach rechts erfolgen kann, wenn der elektrisch neutrale Sauerstoff durch Ionenbildung oder durch Bildung von Wasser oder von Sauerstoffmolekülen beseitigt wird. In salpetersaurer Lösung ist die Konzentration der freien Sauerstoffatome der Salpetersäure selbst so gross, dass dadurch die Stabilität des Mangandioxyds sogar noch vermehrt wird. Der Ueberschuss des einen Spaltproduktes, der Sauerstoffatome verschiebt die Reaktion noch mehr von links nach rechts, so dass Mangansperoxyd sich nicht nur nicht auflöst, sondern sogar bei gewissen Konzentrationen ausfällt, namentlich wenn durch Zusatz von Chlorsäure oder durch Elektrolyse die Konzentration der freien Sauerstoffatome noch mehr vergrössert wird. Schwefelsäure vermag das Gleichgewicht nur dann von rechts nach links zu verschieben, wenn Reduktionsmittel zugegen sind, die die freien Sauerstoffatome binden, also namentlich Halogenwasserstoffe, oder in der Wärme bei grosser Konzentration, wenn die freien Sauerstoffatome relativ schnell zu Molekülen zusammentreten. Wasserstoffsperoxyd wirkt als Reduktionsmittel auf die freien Sauerstoffatome, indem sein Wasserstoff mit ihnen Wasser bildet, während sein Sauerstoff als Gas entweicht. Schon aus dem Grunde kann sich also kein Wasserstoffsperoxyd bei der Zerlegung des Mangansperoxyds durch Schwefelsäure bilden, weil es sofort zerstört werden würde. Kobaltoxyd Co_2O_3 wird schon durch verdünnte kalte Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung

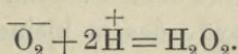
zersetzt; es bildet dabei kein Wasserstoffsperoxyd, sondern würde dieses bei seiner Auflösung zerstören.



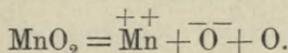
Wenn Baryumsperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure nur unter schwacher Sauerstoffentwicklung, dagegen unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt wird, so können wir das nur dahin deuten, dass die Holoxyde eine andere Konstitution besitzen als die eigentlichen Superoxyde. Am einfachsten erscheint die Annahme, dass in den Holoxyden zwei Sauerstoffatome direkt miteinander verkettet sind und als Doppelatom oder als Doppelion austreten. Das Baryumsperoxyd erleidet in Wasser zunächst die Spaltung:



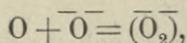
Das Ion $(\overset{-}{\text{O}_2})$ gibt mit zwei Wasserstoffionen Wasserstoffsperoxyd:



Dagegen erleidet das Ozonid MnO_2 die Spaltung



Das Ion $\overset{-}{\text{O}}$ gibt mit zwei Wasserstoffionen Wasser. Die freien Sauerstoffatome treten entweder zu Molekülen zusammen oder werden durch Reduktionsmittel verbraucht. Dass nie die Reaktion erfolgt

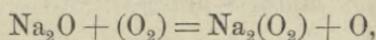


liegt an der grossen Instabilität der freien in Lösungen des Wasserstoffsperoxyds vorhandenen Ionen $(\overset{-}{\text{O}_2})$, die von selbst, wenn auch zuweilen langsam, in O und $\overset{-}{\text{O}}$ zerfallen, also nicht aus den Bestandteilen entstehen können.

Ob die besondere Struktur der Holoxyde in einer Verkettung der Einzelatome Sauerstoff durch einfache, doppelte oder mehrfache Valenzen besteht, ist eine Frage von untergeordneter Bedeutung, besonders deshalb, weil auch die Doppelbindung von Kohlenstoffatomen keinen Schluss auf ihre losere oder festere Bindung gestattet. In den eigentlichen Superoxyden müssen die Sauerstoffatome jedenfalls in anderer Weise gebunden sein als in den Holoxyden, wobei es unentschieden bleiben kann, ob in ihnen überhaupt Sauerstoffatome aneinander direkt gebunden sind. Am wahrscheinlichsten ist es, dass im Mangansperoxyd und Bleisperoxyd jedes der beiden

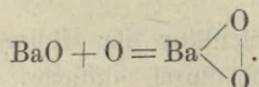
Sauerstoffatome direkt an das vierwertige Metall gebunden ist, dass diesen Superoxyden also die Struktur $O=Mn=O$, $O=Pb=O$ zukommt. Analoges gilt für die übrigen Ozonide.

Baryumsuperoxyd. Nicht in allen Fällen kann die Bildung von Produkten, aus denen Wasserstoffsuperoxyd gewonnen werden kann, auf die Wirkung von Sauerstoffmolekülen zurückgeführt werden. Wasserstoffsuperoxyd erhält man auch durch Zersetzung der Superoxyde der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle. Die Bildung von Natriumsuperoxyd Na_2O_2 beim Erhitzen von Natrium in einem Luftstrome kann leicht durch Aufnahme eines Sauerstoffmoleküls durch zwei Atome Natrium erklärt werden. Dass hierbei nicht die Verbindung entsteht, die der Valenz des Natriums besser entspricht, das Natriumoxyd Na_2O , muss als Beweis für die Schwierigkeit der Spaltung der Sauerstoffmoleküle angesehen werden. Schwieriger ist es, die Bildung des Natriumsuperoxyds bei der Erhitzung des Aetznatrons im Sauerstoffstrome anders zu deuten als durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Natriumoxyd, das in kleinen Mengen im Aetznatron vorhanden ist. Dass Sauerstoffmoleküle bei höherer Temperatur Sauerstoffatome aus ihren Verbindungen verdrängen sollten, dass also die Reaktion erfolgt:



ist unwahrscheinlich, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Sauerstoffmoleküle durch die Atome verdrängt werden, wie die Oxydation des Wasserstoffsuperoxyds beweist.

Am einfachsten ist die Annahme, dass hier wie bei der Bildung des Baryumsuperoxyds durch Erhitzen von Baryumoxyd im Sauerstoffstrom, die bei hoher Temperatur aus den Molekülen entstandenen freien Sauerstoffatome in das Molekül des Aetzbaryts eintreten:



Die hierbei in nähere Berührung gekommenen zwei Sauerstoffatome erlangen dabei jenen engeren Zusammenhalt, der das Doppelatom Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds charakterisiert.

Ueberschwefelsäure. Etwas analoges müssen wir in einem anderen Falle der Bildung einer dem Wasserstoffsuperoxyd ähnlichen und in dieses überführbaren Verbindung annehmen. Bei der Elektrolyse von ziemlich konzentrierter Schwefelsäure, am besten von etwa

40%, entsteht wie Berthelot¹⁾ fand, an der Anode Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$. Richarz²⁾ machte die sehr plausible Annahme, dass die Säure durch Vereinigung zweier Anionen HSO_4 entstehe und somit die Konstitution HSO_4-O_4SH besitze. Eine andere Annahme über die Entstehung der Säure machte Moritz Traube³⁾; ein an der Anode entstehendes Sauerstoffatom verbindet sich nach ihm mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen zu einem Molekül Sauerstoff, das sich dann mit dem Rest $S_2O_6H_2$ der Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure $S_2O_6(O_2)H_2$ in ähnlicher Weise vereinigt, wie der Wasserstoff mit dem Sauerstoffmolekül im Wasserstoffsuperoxyd.

Zu dieser Annahme wurde Moritz Traube durch die von Richarz entdeckte Thatsache geführt, dass in konzentrierter Schwefelsäure und, wie Traube fand, auch in verdünnter Säure Ueberschwefelsäure mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd giebt. Es muss demnach Ueberschwefelsäure zu den Körpern gerechnet werden, die Schönbein als Antozonide bezeichnete, welche Traube „Holoxyde“ nannte. Es ist also hier ein Holoxyd durch nicht molekularen Sauerstoff entstanden, und es muss, wenn man dem Wasserstoffsuperoxyd mit M. Traube eine andere Konstitution gibt, als der Formel $H-O-O-H$ entspricht, eine engere Bindung der beiden Sauerstoffatome bei der Bildung der Ueberschwefelsäure oder bei ihrem Uebergang in Wasserstoffsuperoxyd erfolgt sein.

Dass das Wasserstoffsuperoxyd auch in diesem Falle nicht durch Oxydation des Wassers entstanden ist, hat Moritz Traube bündig dadurch nachgewiesen, dass Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäure entsteht, ohne dass Stoffe, die weit leichter oxydierbar sind als Wasser, z. B. Oxalsäure oder Kohlenoxyd, oxydiert werden. Es ist demnach sicher bewiesen, dass Wasser überhaupt unter keinen bisher bekannten Bedingungen höher oxydiert werden kann, und dass Wasserstoffsuperoxyd immer nur direkt aus den Elementen oder durch Umsetzung von anderen Holoxyden mit Wasser entsteht. Je kräftiger ein Oxydationsmittel ist, um so weniger könnte es Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydieren, weil es um so stärker den Wasserstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu Wasser oxydiert. Es ist also auch ausgeschlossen, dass etwa ein bisher unbekanntes stärkstes Oxydationsmittel die Oxydation des Wassers bewirken könnte.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [5] 14, 345, (1878); [5] 21, 181, (1880).

²⁾ Wied. Ann. 24, 183, (1883); 31, 912, (1887).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1111, (1886); 20, 3345, (1887).

Dass Ueberschwefelsäure dem Wasserstoffsperoxyd auch in der Konstitution nahe steht, ergibt sich aus der Analogie vieler Reaktionen beider Stoffe, auf die Moritz Traube¹⁾ hingewiesen hat. Diese Säure hat relativ schwache oxydierende und ziemlich ausgeprägte reduzierende Wirkungen. Indigoschwefelsäure oxydiert sie nur langsam, Chromsalze, die von Permanganat zu Chromsäure oxydiert werden, verändert sie gar nicht. Andererseits gibt sie mit Mangandioxyd und Bleidioxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung Mangansulfat und Bleisulfat. Auch mit Silbersperoxyd reagiert die Ueberschwefelsäure unter gegenseitiger Reduktion. Dagegen wirkt die Ueberschwefelsäure auf Uebermangansäure und Chromsäure im Gegensatz zu Wasserstoffsperoxyd nicht reduzierend, und Jodwasserstoff oxydiert sie sehr schnell zu Jod.

Das schwächere Reduktions- und stärkere Oxydationsvermögen der Ueberschwefelsäure gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd erklärt Moritz Traube¹⁾ zutreffend dahin, dass der mit dem Doppelatom O_2 in der Ueberschwefelsäure verbundene Rest $S_2O_6H_2$ eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als die beiden Wasserstoffatome des Wasserstoffsperoxyds. Seine Reduktionswirkungen können deshalb nicht so stark sein, wie die des Wasserstoffsperoxyds. Aus ganz demselben Grunde hat ein anderes Holoxyd, das durch Wasserstoffsperoxyd aus Kupferhydroxyd entstehende Kupfersperoxyd, nicht die Fähigkeit, Permanganat zu reduzieren. Das den Edelmetallen nahestehende Kupfer hat in neutraler Lösung eine ganz geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff und entzieht ihn deshalb nicht dem Permanganat.

Das geringe Oxydationsvermögen der freien Sauerstoffatome des Wasserstoffsperoxyds hängt eng mit dem starken Reduktionsvermögen seiner freien Wasserstoffatome zusammen. Die Konzentration der freien Sauerstoffatome kann nie hoch steigen, weil sie durch deren Bindung durch die Wasserstoffatome begrenzt wird. In der Ueberschwefelsäure hat der Rest $H_2S_2O_6$ oder $H_2SO_4 + SO_2$, der mit dem Doppelatom $-O-O-$ verbunden ist, geringeres Reduktionsvermögen. Er kann neben einer grösseren Anzahl freier Sauerstoffatome bestehen, ohne mit ihnen und Wasser Schwefelsäure zu bilden. Es ist die Bindung des vierten Sauerstoffatoms in der Schwefelsäure nicht so fest wie die des Sauerstoffatoms im Wasser, was schon daraus hervorgeht, dass Schwefelsäure bei relativ niedriger Temperatur in Wasser, Schwefeldioxyd und freien Sauerstoff zerfällt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1523, (1889).

Es kann daher bei dem Zerfall der labilen Ueberschwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in Schwefelsäure und freie Sauerstoffatome die Konzentration der letzteren und damit ihre chemische Energie so hoch steigen, dass sie nicht nur zu gewöhnlichem Sauerstoff, sondern zu dem an freier Energie reicheren Ozon zusammentreten. Hierdurch erklärt sich wohl am einfachsten das Auftreten von Ozon bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure. Es bildet sich bei hohen Stromdichten und Spannungen zunächst Ueberschwefelsäure. Diese ist in Schwefelsäure mit weniger als 40 % unbeständiger als in konzentrierter Säure, weil in ihr das zur Spaltung nöthige Wasser in grösserer und die bei der Spaltung entstehende Schwefelsäure in kleinerer wirksamer Masse vorhanden ist. Sie geht in Schwefelsäure über, wobei die abgespaltenen Sauerstoffatome einen Teil ihrer freien Energie in das aus ihnen gebildete Ozon überführen. In alkalischer Lösung treten nur Hydroxylionen und Sauerstoffionen an der Anode auf; da hierbei kein Ozon, sondern nur gewöhnlicher Sauerstoff entwickelt wird, scheinen diese Ionen, die auch bei der Elektrolyse der Schwefelsäure in erster Linie entladen werden, bei der Ozonbildung keine wesentliche Rolle zu spielen. Es steht damit im Einklang, dass Ozon nur bei den höheren Spannungen gebildet wird, bei denen hauptsächlich die HSO_4 -Ionen entladen werden. Vielleicht sind auch die vorwiegend bei geringerer Säurekonzentration entladenen SO_4 -Ionen an der Ozonbildung beteiligt. Dadurch würde sich erklären lassen, dass nach den Versuchen von Richarz das Maximum der Ozonbildung bei geringerer Säurekonzentration — ca. 20 % — eintritt als das Maximum der Bildung von Ueberschwefelsäure. — Für die Bildung und die Reaktionen der Ueberkohlenensäure gilt ähnliches wie für die Ueberschwefelsäure.

7. Die Aktivierung des Sauerstoffs bei der Autoxydation.

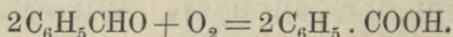
II. Bildung anderer Superoxyde.

Autoxydation der Aldehyde. Während das bei der Autoxydation des Wasserstoffs auftretende Wasserstoffsuperoxyd nur geringe Oxydationswirkung ausübt, bilden sich bei anderen Autoxydationen sehr starke Oxydationsmittel.

Es ist von Schönbein beobachtet worden, dass bei vielen langsamen Verbrennungen durch freien Sauerstoff Superoxyde entstehen, die Uebermangansäure nicht reduzieren und stärker oxydierend

wirken als Wasserstoffsperoxyd. Letzteres entbindet bei geringer Konzentration Jod aus Jodwasserstoff nur unter Mitwirkung katalytischer Stoffe wie Ferrosulfat oder Edelmetalle. Dieselben Katalysatoren sind notwendig, damit Indigo in Isatin, Guajak in den blauen Farbstoff verwandelt wird. Bei der langsamen Verbrennung vieler organischer Substanzen entstehen aber Produkte, die auch ohne Katalysatoren diese Oxydation schnell herbeiführen. So fand Schönbein¹⁾, dass der Dampf von Terpentin, Aether und vielen anderen flüchtigen organischen Substanzen durch Sauerstoff im Lichte zu Produkten oxydiert wird, die ebenso stark oxydierend wirken, wie Ozon, während der flüssige Teil des Reaktionsproduktes nur Stoffe enthält, deren Oxydationskraft ebenso stark ist, wie die des Wasserstoffsperoxyds. Man wird diesen Unterschied mit Schönbein am besten dadurch deuten können, dass stärker oxydierende Substanzen, die in der Flüssigkeit entstehen, dort leicht verschwinden, weil sie von der autoxydablen Substanz verbraucht werden, während sie im Dampf weniger häufig mit leicht oxydierbaren Molekülen zusammenstossen.

Bei anderen langsamen Verbrennungen treten ausschliesslich Stoffe von starkem Oxydationsvermögen auf. Das gilt namentlich für die Aldehyde, deren Verhalten gegen molekularen Sauerstoff in jüngster Zeit besonders eingehend untersucht worden ist. H. Erlenmeyer jr.²⁾ hat beobachtet, dass, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf Sand bringt und der Luft aussetzt, sich Benzoylsperoxyd bildet. Auch will er bei der langsamen Oxydation einen deutlichen Geruch nach Ozon beobachtet haben. Für das Auftreten des Ozons, welches übrigens von anderen Autoren bei dieser Reaktion nicht beobachtet worden ist, weiss Erlenmeyer keine Erklärung zu geben. Das Benzoylsperoxyd $(C_6H_5CO)_2O_2$ ist nach ihm durch die Einwirkung des Ozons auf Benzaldehyd oder Benzoësäure vielleicht unter Mitwirkung des Essigsäureanhydrids entstanden. W. P. Jorissen³⁾ hat diese Reaktion weiter untersucht. Er fand, dass bei Abwesenheit von fremden Substanzen der Benzaldehyd genau so viel Sauerstoff aufnimmt, wie zur Oxydation zu Benzoësäure erforderlich ist:



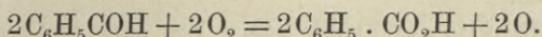
Bei der Oxydation in Gegenwart von Essigsäureanhydrid wird aber doppelt so viel Sauerstoff aufgenommen, als für die Entstehung von

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 98, 280, (1866).

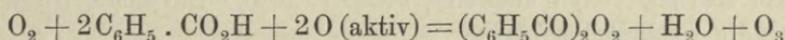
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1959, (1894).

³⁾ Proefschrift, Leiden 1896, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 56, (1897).

Benzoësäure erforderlich ist. Es entsteht dabei Benzoylsuperoxyd. Ebenfalls wird die doppelte Sauerstoffmenge verbraucht, wenn der Benzaldehyd in Gegenwart von oxydierbaren Substanzen, z. B. von Indigoschwefelsäure, der Einwirkung des Sauerstoffs unterworfen wird. Es wird also bei dieser langsamen Oxydation ebenso wie in den früher von Schönbein, Moritz Traube und Bodländer untersuchten Fällen ebenso viel Sauerstoff von dem autoxydablen Körper verbraucht, wie von anderen beigemengten Stoffen, die für sich durch den Luft-sauerstoff nicht oxydiert werden. Jorissen nimmt zur Deutung dieses Befundes an, dass zunächst die Reaktion erfolgt:

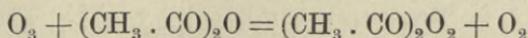


Es wird also ebenso wie von Clausius angenommen, dass von jedem Sauerstoffmolekül nur ein Sauerstoffatom direkt von dem autoxydablen Körper verbraucht wird, während das zweite frei wird. Nicht erklärt wird auch hier, weshalb die frei gewordenen Sauerstoffatome nicht den leicht oxydablen, zu Beginn der Reaktion im Ueberschuss vorhandenen Benzaldehyd oxydieren, sondern nach der zweiten Gleichung:

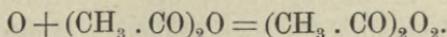


die so schwer oxydierbaren Körper Benzoësäure oder ihr Anhydrid und molekularen Sauerstoff weiter oxydieren. Insbesondere ist die Oxydation von Sauerstoffmolekülen zu Ozon, die doch unter Energieverbrauch erfolgt, unverständlich bei Gegenwart von Benzaldehyd, dessen Oxydation unter Entbindung von viel Energie erfolgen würde. Unverständlich ist es auch, wieso das Ozon, dessen Entbindung Jorissen anscheinend nicht beobachtet hat, das aber nach der angenommenen Reaktion gleich bei Beginn der Oxydation hätte auftreten müssen, nicht den Rest des Benzaldehyds schneller als der freie molekulare Sauerstoff oxydiert hat.

Daneben lässt Jorissen noch die Möglichkeit offen, dass das Ozon oder das eine freie Sauerstoffatom das Säureanhydrid zu Acyl-superoxyd oxydiert:

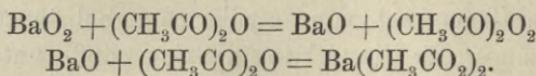


oder



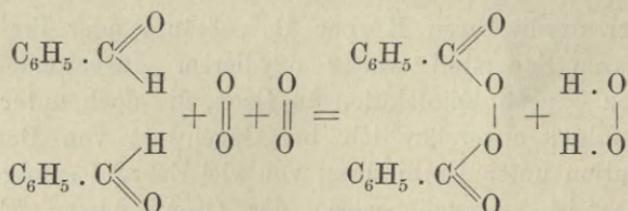
Es ist bisher nicht gelungen durch aktiven Sauerstoff ein Säureanhydrid in ein Acylsuperoxyd überzuführen. Die Bildung der Superoxyde durch Barymsuperoxyd ist nicht als Oxydation, sondern als

Austausch des (O₂)-Restes gegen ein einzelnes Sauerstoffatom aufzufassen:

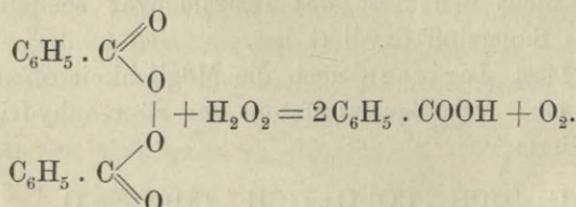


Wenn aber wirklich die freien Sauerstoffatome unter Umständen auch ein Säureanhydrid in ein Acylsuperoxyd verwandeln könnten, würden sie das doch nicht thun, solange, wie es vor Beendigung der Reaktion der Fall ist, noch der weit leichter oxydierbare Aldehyd zugegen ist. Es ist deshalb auch diese zweite Annahme von Jorissen¹⁾ äusserst unwahrscheinlich.

Dass die Reaktion nicht den zuerst von Jorissen angenommenen Verlauf nehmen kann, haben Engler und Wild²⁾ nachgewiesen. Sie bestätigen, dass bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid von dem Benzaldehyd fast doppelt so viel Sauerstoff aufgenommen wird, als zu seiner Oxydation zu Benzoësäure erforderlich wäre. Sie fanden aber, dass dabei nicht, wie es die ursprünglichen Gleichungen von Jorissen schliessen lassen, auf zwei Moleküle Benzaldehyd ein Molekül Acylsuperoxyd entsteht, sondern zwei. Sie nehmen an, dass primär die Reaktion erfolgt:



Wenn kein Säureanhydrid zugegen ist, gibt das Wasserstoffsperoxyd mit dem Acylsuperoxyd Säure und freien Sauerstoff nach der Gleichung:



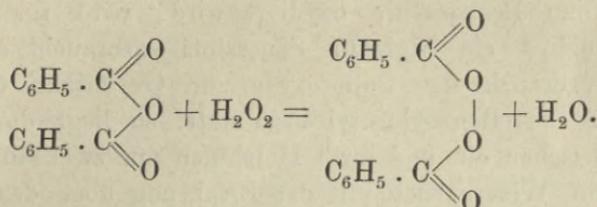
Es wird also in diesem Falle, der Beobachtung entsprechend, nur ein Molekül Sauerstoff für zwei Moleküle Benzaldehyd verbraucht und es entsteht kein Wasserstoffsperoxyd. Dass Wasserstoffsper-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1951, (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669, (1897).

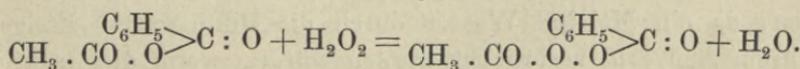
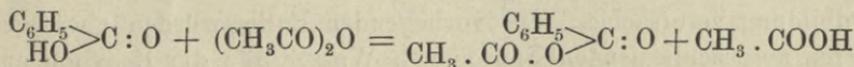
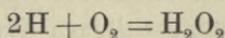
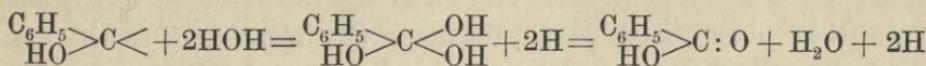
oxyd ebenso wie durch Permanganat auch durch Benzoylsuperoxyd nach der zweiten Gleichung unter Entwicklung von Sauerstoff oxydiert wird, ist von Brodie¹⁾ nachgewiesen worden.

Wenn Essigsäureanhydrid oder Benzoësäureanhydrid zugegen sind, bemächtigt sich nach Engler und Wild dieses des Wasserstoffsuperoxyds nach der Gleichung:



Es entstehen also der Erfahrung entsprechend aus zwei Molekülen Benzaldehyd zwei Moleküle Acylsuperoxyd.

Nef²⁾ fand, dass bei 2- bis 4tägigem Stehenlassen einer Mischung von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand in Schalen an der Luft Benzoylacetylhyperoxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{OC} \cdot \text{CH}_3$ entsteht, ein bei 37 bis 39° schmelzender Körper. Wenn kein Sand zugegen ist, bildet sich daneben noch Benzoylacetyloxyd. Nef nimmt an, dass das Wasser, auch wenn es nur in kleinen Mengen zugegen ist, bei allen Autoxydationen eine wichtige Rolle spielt. Ebenso wie Moritz Traube nimmt er an, dass zunächst der autoxydable Stoff dem Wasser die Hydroxylgruppen entreisst und dass die dabei entbundenen Sauerstoffatome mit gasförmigem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd geben, das dann weiter oxydierend wirkt. Bei der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von Essigsäureanhydrid folgen sich die Reaktionen:

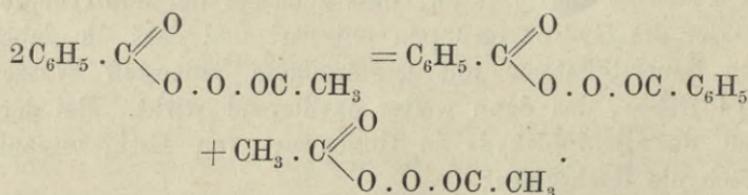


Wenn nur Benzoylacetylsuperoxyd bei der Autoxydation entsteht, wie in dieser Reihenfolge von Reaktionen angenommen wird, wird

¹⁾ Ann. d. Chemie, Suppl. III, 207.

²⁾ Liebigs Annalen 298, 280, (1897).

für ein Molekül Benzaldehyd ein Molekül Sauerstoff verbraucht, eine Forderung, die mit dem Versuchsergebnis von Engler und Wild im Einklang steht. Zugleich wird hierbei für jedes Molekül Benzaldehyd ein Atom Sauerstoff aktiviert, da Benzoylacetylsuperoxyd unter Uebergang in Benzoylactyloxyd ein Atom aktiven Sauerstoffs abspalten kann. Wenn durch den aktiven Sauerstoff ein Molekül Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydiert wird, wird für zwei Moleküle Benzaldehyd ein Molekül Sauerstoff verbraucht. Findet ein teilweiser Verbrauch des Superoxyds zur Oxydation von Aldehyd unter Bildung des Benzoylactyloxyds statt, so liegt der Sauerstoffverbrauch zwischen ein und zwei Molekülen auf zwei Moleküle Benzaldehyd. Ein Widerspruch mit der Erfahrung über den Sauerstoffverbrauch, den Jorissen ¹⁾ voraussetzt, liegt also in den Versuchen von Nef nicht vor, da vielleicht bei den Versuchen von Engler und Wild nur Benzoylacetylsuperoxyd entstanden ist. — Uebrigens hat Jorissen, als er die Versuche von Nef wiederholte, kein Benzoylacetylsuperoxyd, sondern nur Benzoylsuperoxyd erhalten. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass trotzdem Benzoylacetylsuperoxyd primär entstand und dass nur kleine Abweichungen in den Einzelheiten der Operationen es verursachten, dass zwei Moleküle dieser Verbindung unter Bildung von Benzoylsuperoxyd und Acetylsuperoxyd miteinander reagierten:

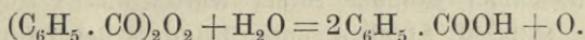
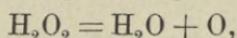
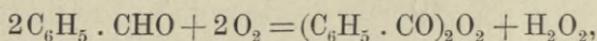


Nef nimmt in Uebereinstimmung mit Moritz Traube an, dass allgemein bei Autoxydationen eine Spaltung des Wassers erfolgt und dass die aus diesem abgespaltenen Wasserstoffatome die Superoxydbildung verursachen. Im vorliegenden Falle würden aber nicht die nie auszuschliessenden Spuren von Wasser für die Reaktion ausreichen, da ein Molekül Wasser durch die Bildung der Essigsäure aus ihrem Anhydrid verbraucht werden würde, wenn die Reaktionen nach dem von Nef gegebenen Schema verliefen. Jorissen ¹⁾ hat aber nachgewiesen, dass auch nach sorgfältiger Trocknung des Sauerstoffs und des Benzaldehyds durch Phosphorpentoxyd eine Oxydation

¹⁾ Maandblad voor Natuurwetenschappen Nr. 7, (1898).

des Benzaldehyds erfolgt. Es steht dies Ergebnis mit dem von Nef in Widerspruch, der, ohne Versuche zu beschreiben, angibt, dass trockener Benzaldehyd durch trockenen Sauerstoff nicht oxydiert wird. Eine Aufklärung des Widerspruchs steht noch aus¹⁾.

Dass primär neben dem Benzoylsuperoxyd, wie Engler, Wild und Nef annehmen, Wasserstoffsuperoxyd entsteht, ist deshalb unwahrscheinlich, weil bisher kein Fall sicher bekannt ist, bei dem in Abwesenheit von Metallen aus Wasserstoff und molekularem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Allerdings ist eine solche Reaktion nicht unmöglich, weil ja hier die Wasserstoffatome nicht im Molekül vereinigt sind, das durch die Auflösung im Metall erst gespalten werden müsste. Von grösserem Gewicht scheint der folgende Einwand. Jorissen hatte Benzaldehyd mit viel verdünnter Schwefelsäure und Indigoschwefelsäure der langsamen Oxydation überlassen und dabei gefunden, dass ein Teil des Farbstoffs oxydiert worden war. Die Menge des oxydierten Farbstoffs entsprach einem Sauerstoffverbrauch, der halb so gross war als der Gesamtverbrauch an Sauerstoff. Das könnte, wenn man die Hypothese von Engler und Wild annimmt, auf folgenden Umsetzungen beruhen:

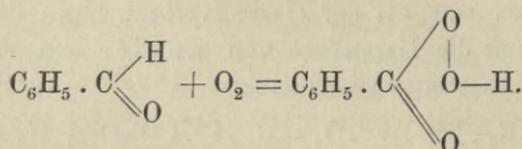


Die beiden freien Sauerstoffatome wären vom Indigo aufgenommen worden, während der Rest der beiden Sauerstoffmoleküle den Aldehyd in die Säure verwandelt hätte. Nun ist aber bekannt und durch Moritz Traube wiederholt nachgewiesen worden, dass in saurer Lösung Indigoschwefelsäure durch Wasserstoffsuperoxyd in Abwesenheit von Katalysatoren nicht oder doch nur äusserst langsam oxydiert wird. Wenn Wasserstoffsuperoxyd als primäres Produkt entstände, könnte es nicht die seinem aktiven Sauerstoff entsprechende Menge Indigoschwefelsäure entfärbt haben. Vielmehr wäre es zum Teil zur Oxydation des im Anfang überschüssigen Benzaldehyds verwandt worden, zum Teil hätte es sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und wäre zum Teil unverändert zurückgeblieben. Bei der nachfolgenden Messung der unzersetzten Indigoschwefelsäure mit Permanganatlösung wäre ein Teil der Lösung durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd verbraucht worden, so dass der Rückstand an Indigo-

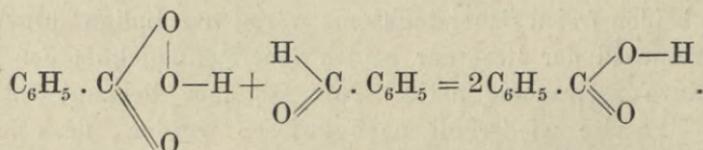
¹⁾ Vergl. Engler u. Weissberg, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3049, (1898).

schwefelsäure zu gross, die oxydierte Menge also viel zu klein erschienen wäre. Alle diese Umstände würden bewirken, dass für den verbrauchten Indigo eine weit kleinere Zahl gefunden würde, als der Theorie entspricht. In Wirklichkeit fand aber Jorissen, dass für jedes Molekül Benzaldehyd genau ein Äquivalent der Indigoschwefelsäure entfärbt worden ist. Dieses Resultat ist mit der Annahme intermediärer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unvereinbar.

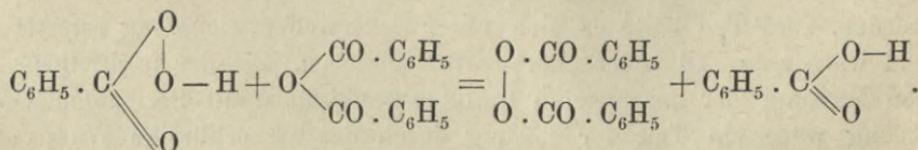
Einfacher und einwandfrei erscheint die folgende Deutung der Reihenfolge der Reaktionen, wiewohl bei ihr die Existenz einer bisher nicht bekannten Verbindung vorausgesetzt wird. Es ist dies eine vielleicht als Aldehydsuperoxyd zu bezeichnende Substanz, deren charakteristische Gruppe sich von der Karboxylgruppe dadurch unterscheidet, dass der Säurewasserstoff nicht durch ein, sondern durch zwei Sauerstoffatome an den Kohlenstoff gebunden ist. Diese hypothetische Verbindung könnte entstehen, indem wie bei allen Autoxydationen ein Sauerstoffmolekül als Ganzes von dem Aldehyd aufgenommen wird:



Bei Abwesenheit fremder Stoffe würde dieses Superoxyd mit einem zweiten Molekül Aldehyd unter Bildung der Säure reagieren:

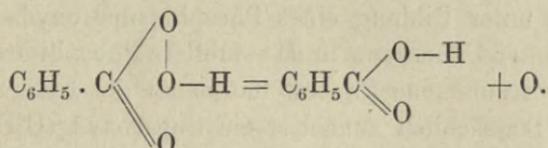


Ist ein Säureanhydrid zugegen, so vertauscht das Doppelatom Sauerstoff des Superoxyds mit dem Anhydridsauerstoff den Platz, ähnlich wie das Doppelatom Sauerstoff des Natriumsuperoxyds mit dem Sauerstoffatom des Wassers bei der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd:

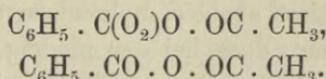


Sind oxydierbare Stoffe wie Indigo zugegen, so wird das im Superoxyd im Ueberschuss vorhandene Sauerstoffatom zu deren Oxy-

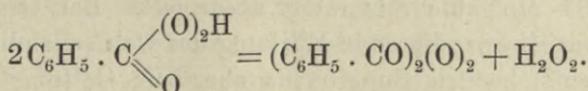
dation verbraucht. Es erleidet das jedenfalls sehr unbeständige Superoxyd eine relativ weitgehende Spaltung in Säure und freie Sauerstoffatome, die ihrer grösseren Zahl wegen stärker oxydierend wirken, als die wenigen aus dem Wasserstoffsuperoxyd abgespaltenen Atome:



Diese Deutung ist, solange die Darstellung eines Aldehydsuperoxyds noch nicht gelungen ist, rein hypothetisch. Es könnte aber das von Nef als Produkt der langsamen Oxydation von Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid aufgefundene Benzoylacetylsuperoxyd in ähnlicher Weise als ein gemischtes Anhydrid des Aldehydsuperoxyds und der Essigsäure aufgefasst werden, wie das Benzoylacetyloxyd als gemischtes Anhydrid von Benzoësäure und Essigsäure:



Nimmt man die intermediäre Bildung des Aldehydsuperoxyds an, so ist die Autoxydation der Aldehyde ganz analog der langsamen Verbrennung des Wasserstoffs. Man kann übrigens das hypothetische Aldehydsuperoxyd als Verbindung eines Acylsuperoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd auffassen:

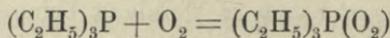


Die Annahme einer solchen Molekularverbindung erscheint vielleicht minder gewagt. Sie würde die vorstehende Hypothese mit der von Engler und Wild gegebenen in Einklang bringen und zugleich die kräftiger oxydierende Wirkung des Zwischenproduktes im Vergleich mit dem freien Wasserstoffsuperoxyd erklären.

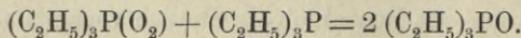
Der Oxydation des Benzaldehyds ähnlich verläuft nach Jorissen auch die Oxydation des Propionaldehyds. Es lässt sich auf diesen Vorgang also eine analoge Erklärungsweise anwenden.

Autoxydation des Triäthylphosphins. Ausser der Oxydation der Aldehyde hat Jorissen auch die Oxydation des Triäthylphosphins $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ durch freien Sauerstoff untersucht. Er fand, dass bei Gegenwart einer wässrigen Lösung von Indigoschwefelsäure eben-

soviel Sauerstoff, wie von dem Triäthylphosphin unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd aufgenommen wird, zur Oxydation des Farbstoffs verwandt wird. Auch hier wird sich der Prozess am besten so deuten lassen, dass das Phosphin zunächst ein ganzes Molekül Sauerstoff aufnimmt unter Bildung eines Phosphinsuperoxyds $(C_2H_5)_3P(O_2)$, welches dann unter Uebergang in das stabilere Phosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$ das zu viel aufgenommene Sauerstoffatom an die Indigoschwefelsäure abgibt. Dass thatsächlich zunächst ein Superoxyd $(C_2H_5)_3P(O_2)$ entsteht, konnten Engler und Wild¹⁾ direkt zeigen. Bei Abwesenheit von Wasser und anderen fremden Stoffen nimmt ein Molekül Triäthylphosphin fast ein Molekül Sauerstoff auf und geht in ein festes Superoxyd über, welches sich später umzulagern scheint unter Bildung einer verseifbaren Substanz, wahrscheinlich des Diäthylphosphinsäureesters. Auffällig könnte es hier erscheinen, dass nicht das zuerst bei der langsamen Oxydation entstehende Superoxyd, das stärker oxydierend wirkt, als freier Sauerstoff das übrige Triäthylphosphin eher zu Triäthylphosphinoxyd oxydiert als der molekulare Sauerstoff. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass bei der niedrigen Versuchstemperatur sich das Superoxyd in fester Form aus dem Triäthylphosphin ausscheidet und dass dadurch seine aktive Masse sehr klein wird. Auch wächst ja die Geschwindigkeit der oxydierenden Einwirkung keineswegs regelmässig mit der Energie, die bei der Oxydation frei wird. Eine gewisse Menge des Superoxyds reagiert thatsächlich mit dem Phosphin, da ein Molekül des Phosphins nicht genau 1, sondern nur im Mittel 0,94 Moleküle Sauerstoff absorbiert. Bei Gegenwart von Wasser kommt die oxydierende Wirkung des wahrscheinlich auch hier intermediär entstehenden Superoxyds eher zur Geltung als die des freien Sauerstoffs, so dass nur $\frac{1}{2}$ Molekül Sauerstoff von einem Molekül Triäthylphosphin absorbiert wird. Hier erfolgt nach der ersten Reaktion:



quantitativ die zweite Reaktion:



Das Wasser wirkt hier wahrscheinlich hauptsächlich als Lösungsmittel, das die innige Berührung der reagierenden Stoffe ermöglicht.

Theorie von Bach. Ausser bei diesen quantitativ untersuchten Oxydationen treten Superoxyde bei fast allen bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Vergl. auch Engler u. Weissberg, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3055, (1898).

peratur durch freien Sauerstoff hervorgerufenen langsamen Verbrennungen auf. Es bilden sich dabei immer Verbindungen, die für sich oder in Gegenwart von Katalysatoren Jodwasserstoff, Indigo oder andere Stoffe oxydieren und meist auch die übrigen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds geben. Schönbein hat sehr zahlreiche Fälle dieser Art beschrieben. Moritz Traube hat die Beobachtungen fortgesetzt und für sie eine Deutung gegeben. Er nahm an, dass bei den in Gegenwart von Wasser erfolgenden langsamen Verbrennungen zunächst das Wasser gespalten werde, so dass dessen Hydroxylgruppe zur Oxydation der autoxydablen Substanz diene, während der Wasserstoff sich mit dem freien Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd vereinige. Nef vertritt dieselbe Anschauung.

Neuerdings hat A. Bach ¹⁾ die langsame Oxydation verschiedener Stoffe untersucht. Er fand, dass Körper, die die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds geben, bei der Autoxydation der folgenden Stoffe auftreten: naszierender Wasserstoff, Phosphor, Natrium, Kalium, Zink, Eisen, Blei, Methylalkohol, Aethylalkohol, Isopropylalkohol, Glycerin, Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Traubenzucker, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aethyläther, Essigsäureanhydrid, Phenol, Resorcin, Pyrokatechin, Tannin, Pyrogallol, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Phenylhydrazin, Formamid, Acetamid, Terpentinöl, Zimmtöl, Benzin, Petroleum, Chininsulfat, Morphinacetat, Brucin, Strychnin.

Für die meisten hier angeführten Stoffe hat schon Schönbein den Nachweis erbracht, dass bei ihrer langsamen Oxydation Stoffe vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds entstehen. Das Auftreten der Superoxyde erklärt Bach durch die Annahme, dass die autoxydablen Stoffe von den beiden Bindungen im Sauerstoffmolekül zunächst nur die eine sprengen und sich mit dem Doppelatom vereinigen. Es ist dies also im Grunde dieselbe Annahme, welche Moritz Traube für die langsame Verbrennung des Wasserstoffs aufgestellt hat. Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd bei anderen langsamen Verbrennungen führt Traube auf Spaltung des Wassermoleküls und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus den abgesprengten Wasserstoffatomen zurück, während Bach auch in diesen Fällen eine direkte Aufnahme des Sauerstoffmoleküls durch die autoxydable Substanz annimmt. In vielen Fällen lässt sich zwischen beiden Erklärungen keine Entscheidung treffen. Wenn die langsame Verbrennung in Gegenwart von Wasser

¹⁾ Comptes rendus **124**, 2, 951, (1897). Moniteur scientifique [4] **11**, II. 479, (1897).

erfolgt, kann ein primär entstandenes Superoxyd mit Wasser sich unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umsetzen, oder primär entstandenes Wasserstoffsuperoxyd ein Superoxyd des autoxydablen Körpers bilden, ohne dass experimentell zwischen der einen und anderen Anschauung zu entscheiden wäre. Es gibt aber Fälle, bei denen die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd direkt nachzuweisen ist. In anderen Fällen aber, namentlich wenn die langsame Verbrennung in Abwesenheit von Wasser erfolgt, ist die Erklärungsweise von Bach als eine zutreffende Erweiterung der Ansichten von Moritz Traube anzusehen.

Dass auch bei der schnellen Verbrennung von Wasserstoff und von Kohlenoxyd Wasserstoffsuperoxyd entsteht, hat, wie oben erwähnt wurde, schon Moritz Traube¹⁾ nachgewiesen. Bach beobachtet das Gleiche bei der schnellen Verbrennung des Wasserstoffs. Dagegen nimmt er an, dass bei der schnellen Verbrennung des Kohlenoxyds Ueberkohlenensäure entstehe. Leitet man nämlich eine Kohlenoxydflamme über Wasser und fügt zu dem Wasser einen Tropfen Kalilauge und einen Tropfen Kobaltchlorürlösung, so färbt sich die Lösung zunächst grün und lässt nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag fallen, welcher aktiven Sauerstoff und Kohlenensäure enthält. Dieser Niederschlag ist nach Bach identisch mit demjenigen, welchen eine Lösung von Kaliumperkarbonat mit Kobaltlösung bildet.

Der Versuch von Bach ist keineswegs als Beweis für die an sich äusserst unwahrscheinliche Bildung von Ueberkohlenensäure in der Flamme anzusehen. Durrant²⁾ hat schon vor Bach gezeigt, dass die grüne Färbung und der grüne Niederschlag auftreten, wenn man zur Lösung eines Kobaltsalzes Natrium- oder Kaliumdikarbonat und Wasserstoffsuperoxyd setzt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Bach hat, offenbar ohne die Untersuchung von Durrant zu kennen, einen ähnlichen Versuch mit gleichem Erfolge angestellt. Ob bei der Reaktion ein Salz der Ueberkohlenensäure entsteht, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls ist das Auftreten von Ueberkohlenensäure in der Flamme durch die Reaktion keineswegs nachgewiesen. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd allein genügt, um die Reaktion zu erklären.

Als Bach Palladiumwasserstoff mit Luft und Wasser schüttelte und die vom Palladiumwasserstoff abgeessene Lösung mit Indigo ver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1890, 1894, (1885).

²⁾ Chem. News 73, 228, (1896); 75, 43, (1897).

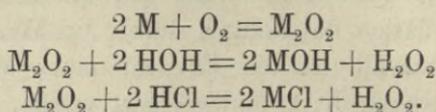
setzte, beobachtete er, dass das Indigo dadurch schneller entfärbt wurde, als durch eine Wasserstoffsperoxydlösung, die gleich viel Permanganat reduzierte, wie die Lösung, welche beim Schütteln des Palladiumwasserstoffs mit Wasser und Luft entstanden war. Bach schliesst daraus, dass im letzteren Fall ein Wasserstofftetroxyd H_2O_4 sich gebildet habe, welches stärker oxydierend wirke als das Wasserstoffsperoxyd.

Die Beobachtung von Bach ist richtig. Auch sie ist aber schon von Moritz Traube gemacht und in anderer Weise erklärt worden. Es lösen sich bei der langsamen Oxydation vom Palladiumwasserstoff durch Behandlung mit Sauerstoff und Wasser kleine, durch Filtration kaum zu entfernende Teile des Metalls ab, die wie alle Edelmetalle katalytisch die Oxydation des Indigos durch das Wasserstoffsperoxyd beschleunigen. Immerhin ist die Existenz einer Verbindung H_2O_4 , die dem Kaliumtetroxyd K_2O_4 entsprechen würde, nicht unmöglich. Sie ist nur durch die Versuche von Bach noch nicht bewiesen.

Autoxydation der Metalle. Zu derselben Anschauung wie Bach, nämlich der direkten Bildung anderer Superoxyde als Wasserstoffsperoxyd bei langsamen Oxydationen sind auch Engler und Wild¹⁾ gelangt. Die Versuche, durch die sie ihre Anschauung beweisen, sind schon oben besprochen worden. Man wird zugeben müssen, dass bei Abwesenheit von Wasser die Bildung von Superoxyden nur durch direkte Addition von Sauerstoffmolekülen erfolgen kann und dass auch bei Gegenwart von Wasser eine solche Addition in vielen Fällen wahrscheinlicher ist, als die vorhergehende Spaltung von Wassermolekülen und die Bildung von Wasserstoffsperoxyd aus dem aus dem Wasser abgespaltenen Wasserstoff. Bei der langsamen Oxydation der Metalle aber, welche von Moritz Traube hauptsächlich untersucht worden ist, ist dessen Anschauung vorzuziehen. Die neuere, insbesondere durch Nernst vertretene Theorie der elektrochemischen Erscheinungen zeigt, dass jedesmal, wenn ein Metall in eine wässrige Lösung gebracht wird, die eine ungenügende Anzahl der Ionen dieses Metalls enthält, von dem Metall Atome in die Lösung geschickt werden, die den Wasserstoffionen die positive Ladung entziehen. Die hierbei frei gewordenen neutralen Wasserstoffatome lagern sich zunächst auf dem Metall ab und entweichen gasförmig nur dann, wenn ihre Konzentration einen bestimmten Wert erreicht hat. Enthält die Lösung wenig Wasserstoffionen und ist das Metall

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1669, (1897).

edel, so wird diese Wasserstoffkonzentration auf dem Metall nie den Wert erreichen, bei dem sich gasförmiger Wasserstoff entwickeln kann. Es tritt dann ein Zustand ein, bei dem die Tendenz des Metalls, Ionen in die Lösung zu schicken, gerade gleich ist der Tendenz, mit der der auf dem Metall niedergeschlagene Wasserstoff unter Ausscheidung von Metallionen in Lösung gehen würde. Hierbei wird also die Auflösung des Metalls ihr Ende erreichen. Wenn Sauerstoff hinzutritt, kann eine weitere Auflösung des Metalls auf zwei Wegen zu stande kommen. Es ist möglich, dass primär das Metall mit dem Sauerstoff Metallsuperoxyd bildet, welches sich mit dem Wasser oder der gelösten Säure zu Hydroxyd oder Salz und Wasserstoffsuperoxyd umsetzt:



Es ist aber wahrscheinlicher, dass der Sauerstoff zunächst nicht mit dem Metall, sondern mit dem seine Oberfläche bedeckenden Wasserstoff reagiert und mit ihm Wasserstoffsuperoxyd bildet. Dadurch wird die Konzentration des Wasserstoffs auf dem Metall erniedrigt, und da das Gleichgewicht zwischen Metall und Lösung hierdurch gestört ist, können neue Mengen Metall in Lösung gehen und neue Mengen Wasserstoff auf der Oberfläche des Metalls sich niederschlagen. Bei Abwesenheit von Wasser kann eine Oxyd- oder Superoxydbildung natürlich nur durch direkte Reaktion des Metalls mit dem Sauerstoff stattfinden, und dadurch erklärt sich z. B. die Bildung des Natriumsuperoxyds beim Erhitzen von Natrium im Luftstrom. Dass viele Metalle sich an trockener Luft gar nicht, an feuchter sehr schnell bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren, findet dagegen die beste Erklärung durch eine vorgängige Zersetzung des Wassers und Einwirkung des freien Sauerstoffs auf den abgeschiedenen Wasserstoff.

In einem Falle ist es unmöglich, das Auftreten von Superoxyden bei der Auflösung eines Metalles auf direkte Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Metall zurückzuführen, nämlich bei der Auflösung des Goldes. Bodländer¹⁾ hat gezeigt, dass sich Gold in Cyankaliumlösungen bei Zutritt von Luft unter Bildung von einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd für zwei Atome gelösten Goldes löst. Da das Gold sich mit Sauerstoff direkt nicht verbindet, da im Gegenteil die indirekt dargestellten Goldoxyde schon bei gewöhnlicher

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, p. 583—587.

Temperatur in Metall und freien Sauerstoff zerfallen, so kann wenigstens in diesem Falle die Wasserstoffsperoxydbildung und überhaupt die Mitwirkung des Sauerstoffs bei der Auflösung des Metalls nur so aufgefasst werden, dass durch das Metall Wasserstoffionen aus der Lösung verdrängt werden, und dass der am Gold abgeschiedene neutrale Wasserstoff mit dem freien Sauerstoff Wasserstoffsperoxyd bildet. Man wird annehmen dürfen, dass auch in anderen Fällen der Autoxydation von Metallen nicht diese direkt, sondern der durch sie verdrängte Wasserstoff sich mit dem freien Sauerstoff verbinden.

Die Metalle befördern hierbei die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem freien Sauerstoff durch ihre katalytische Wirkung, die wie oben erwähnt vielleicht darauf beruht, dass sie den abgeschiedenen Wasserstoff in Form einzelner Atome gelöst enthalten. Wenn das Metall gleichzeitig den Wasserstoff und den Sauerstoff aktiviert, entsteht direkt Wasser. Dies ist bei der Einwirkung des platinirten Platins der Fall. Blankes Platin und andere Metalle von glatter Oberfläche scheinen die Bildung des Wasserstoffsperoxyds zu begünstigen, was aus den Versuchen von Moritz Traube¹⁾ über die Bildung von Wasserstoffsperoxyd an der Kathode hervorgeht. Bei anderen langsamen Oxydationen in Gegenwart des Wassers könnte gleichfalls eine Zersetzung des Wassers und Einwirkung des freien Wasserstoffs auf den Sauerstoff der Luft angenommen werden. Zweifelhaft bleibt es nur, ob auch bei Abwesenheit der Metalle sich der verdrängte Wasserstoff direkt mit dem Sauerstoff vereinigen kann. Andererseits ist die Natur der Verbindungen meist unbekannt, die durch direkte Addition des Sauerstoffs an die autoxydablen Stoffe entstehen.

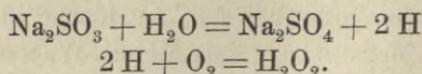
Autoxydation von Natriumsulfit. Jorissen²⁾ hat gezeigt, dass, wenn man Natriumsulfit bei Gegenwart von Natriumarsenit in wässriger Lösung mit Luft schüttelt, ebensoviel Sauerstoff durch das Natriumsulfit, wie durch das Natriumarsenit aufgenommen wird, während die Arsenitlösung für sich durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydiert wird.

Die Sauerstoffaktivierung bei der Oxydation des Natriumsulfits wird man im Einklang mit den übrigen Vorgängen der langsamen Verbrennung dadurch deuten müssen, dass dabei irgend ein „Holoxyd“, eine Verbindung mit einem Doppelatom Sauerstoff, entsteht. Dieses

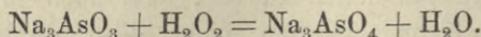
¹⁾ Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1887, 1041.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 667, (1897).

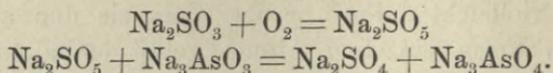
Holoxyd könnte Wasserstoffsuperoxyd sein, dessen Bildung nach der Gleichung erfolgen könnte:



Das Wasserstoffsuperoxyd würde dann mit dem Arsenit nach der Gleichung reagieren:



Es könnte aber auch das Natriumsulfit sich direkt mit einem Sauerstoffmolekül vereinigen und damit eine bisher unbekannte Verbindung Na_2SO_5 geben, die ein Sauerstoffatom an das Arsenit unter Bildung von Sulfat und Arsenat abgibt:



Bei Abwesenheit von Natriumarsenit würde das intermediär entstandene Wasserstoffsuperoxyd oder die Verbindung Na_2SO_5 mit Natriumsulfit reagieren und dieses in Natriumsulfat verwandeln. Welche intermediäre Verbindung zunächst auftritt, ist schwer zu entscheiden. Vielleicht beruht die hemmende Wirkung, welche nach Bigelow¹⁾ viele organische Substanzen auf die Autoxydation des Natriumsulfits ausüben, darauf, dass diese Stoffe den überschüssigen Sauerstoff der intermediären Verbindung für sich in Anspruch nehmen oder dass sie diese Verbindung katalytisch wieder in Sulfat und freien Sauerstoff spalten, so dass der disponible Sauerstoff der intermediären Verbindung nicht zur Oxydation eines neuen Moleküls Sulfit dienen kann. Es wird ja auch die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und freien Sauerstoff durch fremde gelöste oder suspendierte Stoffe in bisher unerklärter Weise befördert. Vielleicht beruht die hemmende Wirkung der organischen Substanzen auf derselben Ursache, die bewirkt, dass flüchtige organische Substanzen die langsame Oxydation des Phosphors verringern²⁾. Auch hier wird vielleicht ein intermediäres Holoxyd durch diese Stoffe leicht gespalten.

Autoxydation des Phosphors. Es geht aus allen vorliegenden Untersuchungen somit hervor, dass bei den langsamen Verbrennungen durch freien Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd oder andere Holoxyde von hohem Oxydationsvermögen auftreten. Eins der stärksten Oxydationsmittel, das Ozon, bildet sich bei der langsamen Verbrennung

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 493, (1898).

²⁾ Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 1, (1898).

des Phosphors. Schönbein, der dessen Entstehung hierbei zuerst nachwies, hat quantitativ festgestellt¹⁾, dass für 1 Atom oxydierten Phosphors 0,6 Atome Sauerstoff in aktive Form verwandelt werden. Dessen Menge wurde durch Entfärbung einer bekannten Menge Indigo bestimmt. Nun entsteht bei der langsamen Verbrennung des Phosphors ausser dem Ozon, welches sich im Gasraum vorfindet, auch Wasserstoffsperoxyd, welches in die wässrige Lösung der Oxydationsprodukte übergeht. Da in dieser Lösung katalytisch wirkende Stoffe fehlen, die die Oxydation des Indigos durch das Wasserstoffsperoxyd bewirken können, muss die Entfärbung des Indigos allein auf das Ozon zurückgeführt werden. Die Menge des gesamten aktiven Sauerstoffs muss also grösser sein, als 0,6 Atome auf 1 Atom Phosphor. Auch van't Hoff²⁾ hat in ähnlicher Weise wie Schönbein die Menge des bei der langsamen Verbrennung des Phosphors aktivierten Sauerstoffs festgestellt; er fand für 1 Atom Phosphor 0,43 bis 0,60 Atome aktiven Sauerstoffs.

Welche Reaktionen es sind, durch die bei der langsamen Oxydation des Phosphors Ozon und Wasserstoffsperoxyd entstehen, ist noch nicht festgestellt. Es treten hierbei Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure, sowie Phosphortrioxyd und Phosphorperoxyd auf. Unentschieden bleibt, ob die Aktivierung des Sauerstoffs bei der direkten Oxydation des Phosphors oder bei der Oxydation der Zwischenprodukte zu Phosphorsäure oder in beiden Fällen stattfindet. Jorissen³⁾ nimmt an, dass die Aktivierung bei der Bildung des hypothetischen Anhydrids der unterphosphorigen Säure P_2O eintritt. Nimmt man an, dass hierbei nur 0,5 statt der gefundenen 0,6 Atome Sauerstoff aktiviert werden, so würde auch hierbei ebensoviel Sauerstoff von dem autoxydablen Körper aufgenommen, wie in aktive Form verwandelt werden. Man könnte sich dann vorstellen, dass zunächst eine Verbindung P_2O_2 entstände, die dann in P_2O und aktiven Sauerstoff zerfiel. Die aktiven Sauerstoffatome könnten bei Abwesenheit anderer Reduktionsmittel mit molekularem Sauerstoff Ozon bilden. Im Wasser dagegen könnte sich das hypothetische P_2O_2 ähnlich wie etwa Na_2O_2 unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd umsetzen. Der thatsächlich gefundene Ueberschuss an aktivem Sauerstoff könnte darauf zurückgeführt werden, dass auch bei

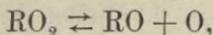
1) Journal f. prakt. Chemie 55. 11, (1852).

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 413, (1695).

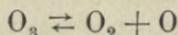
3) Inauguraldissertation p. 4, (1896).

der weiteren Oxydation der Zwischenprodukte Superoxyde entstehen, die freie Sauerstoffatome abspalten oder mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd geben.

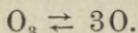
Ozon. Die Energie, mit welcher die verschiedenen, bei der langsamen Verbrennung entstehenden Superoxyde das überschüssige Sauerstoffatom abspalten, ist nicht nur bei den einzelnen Superoxyden, sondern auch bei jedem von ihnen je nach den Bedingungen verschieden. Da alle Superoxyde Oxydationsmittel sind, ist die Menge der freien Sauerstoffatome, die im Gleichgewicht zwischen Superoxyd, Oxyd und freien Sauerstoffatomen vorhanden sind, grösser als die Menge der im Wasser enthaltenen freien Sauerstoffatome. Wenn ein Dissociationsgleichgewicht nach dem Typus besteht:



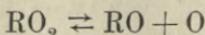
wird das Mengenverhältnis der einzelnen an diesem Gleichgewicht beteiligten Stoffe verschieden sein je nach der Natur des Radikals R. Es kann der Fall eintreten, dass die Konzentration der O-Atome einen Wert erreicht, der grösser ist als die Konzentration der Sauerstoffatome in dem Gleichgewicht zwischen Ozon, molekularem und atomistischem Sauerstoff:



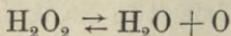
oder zwischen Ozon und Sauerstoffatomen



In diesem Falle wird das Superoxyd seinen aktiven Sauerstoff unter Bildung von Ozon abspalten können. Die Erhöhung der Konzentration der freien Sauerstoffatome in dem Gleichgewicht:



kann auch dadurch eintreten, dass die wirksame Menge des Oxydes RO sehr gering ist. Daraus erklärt es sich, dass Wasserstoffsuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure Ozon bildet. Es wird hiebei die wirksame Menge des Wassers in der Gleichung:



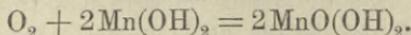
infolge der Absorption durch die konzentrierte Säure so klein gemacht, dass die Konzentration der freien Sauerstoffatome steigen muss, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt. Sie steigt soweit, dass schliesslich die freien Sauerstoffatome mit einander oder mit molekularem Sauerstoff zu Ozon zusammentreten. Eine solche Ozonbildung tritt z. B.

ein, wenn man Baryumsuperoxyd durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich zunächst Wasserstoffsperoxyd, das dann weiter zersetzt wird. Es ist möglich, dass die Ozonbildung bei der langsamen Oxydation des Phosphors sowohl dadurch bewirkt wird, dass das zunächst entstehende Holoxyd RO_2 an sich eine besonders starke Dissociation in RO und O erleidet, als auch dadurch, dass das Oxyd RO infolge schnell erfolgender, weiter gehender Oxydation oder infolge der Bindung durch das Wasser eine äusserst geringe wirksame Menge besitzt.

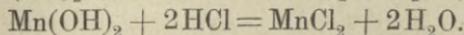
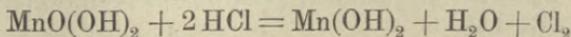
8. Die Aktivierung des Sauerstoffs durch Wechsel des Mediums.

Weldonprozess. Der Chlorwasserstoff kann bei gewöhnlicher Temperatur durch gasförmigen Sauerstoff in wässriger Lösung nicht direkt oxydiert werden. Die Spaltung eines Moleküls Chlorwasserstoffs in normaler Lösung erfordert einen Energieaufwand von 1,31 Voltcoulomb, die Vereinigung des entstandenen Wasserstoffs mit dem freien Sauerstoff zu Wasser liefert 1,08 Voltcoulomb. Es erfordert mithin die Entbindung von Chlor einen Energieaufwand von 0,23 Voltcoulomb; sie kann also nicht von selbst stattfinden.

Dem scheint es zu widersprechen, dass in grossem Umfange Chlor aus Chlorwasserstoff und atmosphärischem Sauerstoff im Weldonprozess bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen wird. Das Manganhydroxydul nimmt leicht von selbst atmosphärischen Sauerstoff auf und geht dabei in Mangansperoxyd oder dessen Hydrat über:



Da der Vorgang von selbst, also unter Verlust arbeitsfähiger Energie erfolgt, muss bei der Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs an Wasserstoff noch weniger Energie frei werden als bei der Oxydation des Wasserstoffs durch freien Sauerstoff. Es dürfte also durch das Mangansperoxydhydrat Chlorwasserstoff noch weniger oxydiert werden, als durch freie Sauerstoffmoleküle. Es erfolgt aber eine lebhaftere Chlorentwicklung, wenn wir das Superoxyd oder sein Hydrat in Salzsäure eintragen. Das erklärt sich dadurch, dass hiebei nicht einfach das Mangansperoxydhydrat in Manganhydroxydul verwandelt wird, sondern dass dieses mit einem Teil der Salzsäure Manganchlorür bildet:



Die erste Reaktion kann nicht allein erfolgen. Sie findet nur statt, wenn durch den Ueberschuss an Energie des zweiten Prozesses das Deficit des ersten Prozesses gedeckt wird. In dem zweiten Prozess findet ein Neutralisationsvorgang, eine Vereinigung der H-Ionen mit den OH-Ionen statt. Dieser Vorgang liefert ca. 0,6 Voltcoulomb, da dabei die Konzentration der Hydroxylionen, die in der Lösung des Manganhydroxyduls etwa 10^{-4} beträgt auf 10^{-14} herabgedrückt wird, welchen Wert sie in normaler Salzsäure besitzt. Es ist also der gesamte Gewinn an freier Energie bei der Chlorentbindung $1,08 + 0,60 - 1,31 = 0,37$ Voltcoulomb, ein Betrag, der den leichten Eintritt der Reaktion erklärt. Wenn das Manganchlorür im weiteren Verlauf des Prozesses durch Aetzkalk in Manganhydroxydul zurückverwandelt wird, wird wieder Energie entbunden, weil das Manganhydroxydul weniger löslich ist, als das Calciumhydroxyd. Indem die Manganionen von der hohen Konzentration in der Manganchlorürlösung auf die niedrige im Manganhydroxydul sinken, wird Energie in Form von Verdünnungsarbeit frei und dieser Gewinn ist grösser als der Aufwand an Arbeit bei der Ueberführung der Calciumionen aus der Konzentration in der Aetzkalklösung auf die relativ wenig verschiedene Konzentration in der Chlorcalciumlösung. Es kommt noch die Arbeit hinzu, die bei der Verdünnung der Hydroxylionen von 0,04, ihrer Konzentration in der gesättigten Aetzkalklösung, auf 0,0001, ihre Konzentration in der Manganhydroxydullösung, gewonnen wird.

Es wird also der freie Sauerstoff auch dadurch zu Oxydationsprozessen befähigt, dass die freie Energie des reinen Oxydationsvorganges, die an sich zu klein oder negativ wäre, vermehrt wird durch die Energie eines anderen chemischen Prozesses, als welcher meist der Neutralisationsprozess in Frage kommt. In ähnlicher Weise kann die Entstehung der meisten Oxydationsmittel von starker Aktivität aus dem wenig aktiven atmosphärischen Sauerstoff erklärt werden, z. B. die Bildung von Wasserstoffsperoxyd durch Erhitzung von Baryumoxyd im Luftstrom und Behandlung des Baryumsperoxyds mit Säuren, sowie die Bildung der Plumbate, Chromate und Permanganate aus den niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle bei deren Erhitzung in einem alkalischen Medium an der Luft. Auch hiebei kommt die volle Aktivität dem Sauerstoff der Oxydationsmittel nur in saurer Lösung zu, nachdem also der Neutralisationsprozess den Energieinhalt des Systems vermehrt hat.

9. Die Oxydationen im Organismus.

Entstehung von Superoxyden. Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, dass die Widerstandsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen gegen freien Sauerstoff keineswegs so gross ist, als es den Anschein hat. Unter allen Körperklassen sind Stoffe verbreitet, die leicht durch atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert werden. Am schnellsten wird Pyrogallol in alkalischer Lösung oxydiert. Langsamer erfolgt die Oxydation anderer mehrwertiger Phenole, noch langsamer die von Aldehyden, Aethern, Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Immer bilden sich als primäre Produkte der Autoxydation Wasserstoffsuperoxyd oder andere Superoxyde, welche leicht Sauerstoff abspalten und dabei beträchtliche Oxydationswirkungen ausüben. Es kann unter Umständen diese Abspaltung von Sauerstoffatomen zur Bildung von Ozon führen.

Unsere Nahrungsmittel gehören nicht zu den Stoffen, welche sich sehr schnell bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren. Nur unter den Zuckerarten unterliegen viele, namentlich in alkalischer Lösung einer gewissen Oxydation durch den Luftsauerstoff. In den Organismen aber werden die Nahrungsmittel in verhältnismässig kurzer Zeit vollständig oxydiert. Wie diese Verbrennungen zu stande kommen, lässt sich im einzelnen noch keineswegs übersehen. Wir können aber annehmen, dass hiebei die Bildung von Superoxyden ebenso wie ausserhalb des Organismus eine wichtige Rolle spielt. Bei den zahlreichen, im Organismus verlaufenden chemischen Prozessen ist das Auftreten solcher Stoffe sehr wahrscheinlich, die sich schnell mit dem durch die Respiration zugeführten Sauerstoff verbinden. Dabei wird die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs aktiviert und somit befähigt, auch andere Stoffe zu oxydieren, die für sich durch freien Sauerstoff nur langsam angegriffen werden. Durch den aktiven Sauerstoff der Superoxyde werden die schwer oxydierbaren Stoffe nicht vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden. Es können hiebei aus ihnen Stoffe entstehen, die sich leicht oxydieren lassen und dadurch eine weitere Aktivierung des Sauerstoffs bewirken. Ein Beispiel hierfür geben die Alkohole, die an sich durch freien Sauerstoff nur langsam oxydiert werden, aber durch aktivierten Sauerstoff in Aldehyde übergehen, die bei ihrer Autoxydation andere inaktive Stoffe in den Oxydationsprozess hineinziehen.

Da organische Verbindungen aller Klassen die Fähigkeit der

Autoxydation und Aktivierung des Sauerstoffs zeigen, ist die Möglichkeit sehr gross, dass autoxydable Stoffe bei den mannigfaltigsten in der Zelle verlaufenden chemischen Prozessen, bei Oxydationen und Reduktionen, Hydrolysen und Kondensationen entstehen und dass dadurch eine immer weitergehende Aktivierung des Sauerstoffs bewirkt wird.

Die Aktivierung des Sauerstoffs kann auch dadurch bewirkt werden, dass die Säfte des Organismus bald alkalische, bald neutrale, bald saure Reaktionen zeigen. Es ist möglich, dass in alkalisch reagierenden Geweben gewisse Stoffe Sauerstoff leicht aufnehmen und ihn in neutralen oder sauren Geweben mit erhöhter und deshalb beschleunigter Oxydationswirkung abgeben, weil ähnlich wie beim Weldonprozess (p. 481) der Neutralisationsvorgang die Aktivität des Sauerstoffs erhöht.

Fermentwirkung. Am wichtigsten erscheint die katalytische Wirkung der in den Organismen vorhandenen Metallsalze, namentlich der Eisen- und Mangansalze und der organischen Oxydationsfermente. Sie bewirken, wie die Versuche im Reagenzglas beweisen, eine Beschleunigung der Wirkung sowohl des gasförmigen Sauerstoffs, als auch des aktivierten Sauerstoffs der Holoxyde und der eigentlichen Superoxyde. Es mag unter den als Oxydasen bezeichneten Fermenten viele geben, die nur nach Art der Aldehyde den Sauerstoff aktivieren. Diese müssen bei der Wirkung beständig zerstört werden, da sie ein Atom Sauerstoff nur aktivieren können, indem sie mit einem zweiten eine feste Verbindung geben. Die Kleinheit der Mengen mancher Oxydasen, die zur Aktivierung grosser Mengen Sauerstoff ausreichen, spricht aber dafür, dass sie ähnlich wie Ferrosulfat den Sauerstoff nur übertragen, ohne selbst bleibend verändert zu werden, dass also ihre Oxydation und Reduktion ein in grossem Umfange umkehrbarer Prozess ist. Die nahe Beziehung zwischen dem Chlorophyll und dem Blutfarbstoff spricht nicht nur dafür, dass Pflanzen und Tiere denselben Ursprung haben, sondern auch dafür, dass Tiere und Pflanzen sich vielfach der gleichen Fermente bedienen, um Oxydations- wie um Reduktionsprozesse zu beschleunigen.

Umwandlung der chemischen Energie in mechanische Arbeit. Wenn wir auch nach den vorliegenden Beobachtungen die Möglichkeit der schnellen Oxydationen in den Organismen begreifen, so fehlt doch noch viel zu einer genauen Kenntnis der nicht nur möglichen, sondern der wirklich eintretenden Prozesse. Noch grösser ist aber unsere Unwissenheit über die Art und Weise, wie die Oxy-

dationen im Organismus eine Quelle der Arbeit werden. Wir wissen, dass eine bestimmte Menge Brennmaterial verbraucht werden muss, damit der Organismus eine bestimmte Arbeit leistet, wir kennen auch die Stellen, an denen die Umwandlung der chemischen Energie des Oxydationsprozesses in Arbeit erfolgt, aber wir kennen nicht die Maschinerie, durch die diese Umwandlung bewirkt wird. Es wäre möglich, dass wie in den Dampfmaschinen die chemische Energie erst in Wärme übergeht und dass diese in Arbeit verwandelt wird. Dem widerspricht aber die gute Ausnützung der chemischen Energie im Organismus, die nach unseren bisherigen Erfahrungen bei dem Umweg über die Wärme nicht erreicht wird. Auch kann Wärme in Arbeit nur übergehen, wenn ein Temperaturgefälle vorhanden ist. Es ist aber schwer, ein solches Gefälle innerhalb des gleichmässig temperierten Organismus anzunehmen. Zudem wäre das Problem nicht gelöst, sondern nur verschoben, wenn wir den unbekanntem Mechanismus der Umwandlung chemischer Energie in Arbeit auf den ebenso unbekanntem Mechanismus einer Wärmeumwandlung in Arbeit im Organismus zurückführen wollten.

Künstlich können wir chemische Energie in Arbeit nicht nur auf dem Umwege über die Wärme verwandeln, sondern unter weit geringeren Verlusten auch mittelst der Elektrizität. Das geschieht durch die galvanischen Elemente, namentlich durch die Accumulatoren. Wir haben oben (p. 414) bei Besprechung der Knallgaskette gesehen, dass in ihr der Gewinn von Elektrizität nicht direkt durch den Prozess der Wasserbildung erfolgt, sondern nur indirekt, indem der freie Sauerstoff an der einen Elektrode die Konzentration des Wasserstoffs an ihr herabdrückt und dadurch ein Konzentrationsgefälle von der ersten zur zweiten Elektrode schafft. Dieses Konzentrationsgefälle liefert die elektromotorische Kraft und es ist deren Grösse nur von diesem Gefälle abhängig. Es kann die gleiche Menge Wasser aus freiem Wasserstoff und freiem Sauerstoff in dem Element gebildet werden unter Lieferung von viel oder wenig elektrischer Energie, je nachdem das Konzentrationsgefälle gross oder klein ist.

Die elektrische Energie, die im Gaselement oder in einem anderen Element gewonnen wird, kann immer zurückgeführt werden auf die Energie, welche gewonnen wird, wenn ein Gas oder ein gelöster Stoff von grossem auf geringeren Druck gebracht wird. Wir können theoretisch dieselbe Arbeitsmenge gewinnen, wenn wir die Verdünnung des Wasserstoffs an der einen Elektrode auf den Druck an der anderen Elektrode elektrisch bewirken, wie wenn wir das Gas von

dem einen Druck auf den anderen sich ausdehnen lassen, während es einen Stempel vor sich herschiebt. Wenn wir zwei gleiche Elektroden in zwei Lösungen desselben oxydablen Stoffes von verschiedener Konzentration tauchen, erhalten wir ebenfalls elektrische Energie, in dem sich die konzentriertere Lösung verdünnt, die verdünntere konzentriert. Auch in diesem Falle können wir dieselbe Menge Arbeit in Form mechanischer Energie erhalten, wenn wir die Verdünnung so leiten, dass die konzentriertere Lösung, indem sie Wasser aufnimmt und sich dabei ausdehnt, einen Stempel vor sich herschiebt. Nur brauchen wir dann einen Stempel, der so beschaffen ist, dass er nur den Molekülen des Wassers und der anderen in der Lösung vorhandenen Moleküle, nicht aber den Molekülen des oxydablen Stoffes den Durchgang gestattet. Wir brauchen einen halbdurchlässigen Stempel, um die freie Energie des Verdünnungsprozesses in Form mechanischer Arbeit zu gewinnen. Mit Hilfe eines solchen Stempels können wir dann genau gleiche Mengen Arbeit in Form mechanischer wie in der Konzentrationskette in Form elektrischer Energie gewinnen.

Wenn in einer Zelle oder einem Teil einer Zelle eines tierischen Organs ein oxydabler Stoff vorhanden ist, wird derselbe einen osmotischen Druck ausüben, wenn der Raum, in dem er sich befindet, durch eine halbdurchlässige Wand von einer Flüssigkeit getrennt ist, die den oxydablen Stoff gar nicht oder in geringerer Konzentration enthält. Stellen wir uns vor, dass die Substanz der Zelle ursprünglich den oxydablen Stoff, etwa Zucker, in allen Teilen in gleicher Konzentration enthält. An der Berührungsfläche mit einer Lösung oder losen Verbindung von Sauerstoff, etwa mit Sauerstoffhämoglobin, wird der oxydable Stoff ganz oder zum Teil oxydiert. Dann wird, da die Diffusion in der Zelle nur sehr langsam erfolgt und schon dadurch die Substanz der Zelle fast die Eigenschaft einer halbdurchlässigen Wand erhält, im Innern der Zelle ein osmotischer Druck sich geltend machen, der die Zelle zum Schwellen bringt. Die vorher im Muskel schlaff nebeneinander liegenden Zellen runden sich und dadurch erleidet der Muskel eine Kontraktion. Wenn infolge der Diffusion die Konzentration des oxydablen Stoffes in allen Teilen der einzelnen Zellen und der Muskelflüssigkeit der gleiche geworden ist, hört die Schwellung der einzelnen Zellen auf und der Muskel erlahmt. Es kann aber das Konzentrationsgefälle in den einzelnen Teilen der Zelle oder zwischen der Zelle und der Gewebsflüssigkeit dadurch erhalten bleiben, dass der oxydable Stoff an der Berührungsstelle gegen die freien Sauerstoff liefernde Flüssigkeit verbrannt wird und durch den

Kreislauf immer von neuem in das Innere der Zelle nachgeliefert wird, oder in ihr aus anderen Stoffen neu gebildet wird. Dann bleiben die Zellen geschwellt und der Muskel bleibt kontrahiert oder kontrahiert sich noch stärker. Es wird also im Muskel ebenso wie im galvanischen Elemente nicht direkt durch den Verbrennungsprozess Arbeit geleistet, sondern indirekt dadurch, dass infolge des Verbrennungsprozesses ein Konzentrationsgefälle erzeugt wird. In dem Muskel bewirkt das Gefälle osmotische Arbeit in dem galvanischen Elemente die äquivalente Menge elektrischer Arbeit. — Das Konzentrationsgefälle braucht übrigens nicht immer dadurch zu stande zu kommen, dass der durch die Zellsubstanz schwerer diffundierende Stoff an der Oberfläche oxydiert wird; es kann auch dadurch entstehen, dass an der Peripherie irgend welche Spaltungen erfolgen, durch die der schwerer diffundierende Stoff verbraucht wird. In letzter Linie sind es aber auch hier die Oxydationsprozesse, die die Entstehung leicht spaltbarer Stoffe und namentlich die Zerstörung der Spaltprodukte bewirken und dadurch verhindern, dass die Spaltung infolge der Erreichung eines Gleichgewichtes eine Grenze findet. — Dass in den Zellen der Pflanzen und Tiere Stoffe vorhanden sind, die ähnlich wie die künstlichen halbdurchlässigen Wände von Moritz Traube die Diffusion einzelner Stoffe erschweren oder ganz verhindern, ist durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen.

Die Ausbeute an Arbeit bei Oxydationsprozessen. Derselbe Oxydationsprozess wird nicht unter allen Bedingungen die gleiche Menge Arbeit liefern. Es ist bei der Knallgaskette gezeigt worden, dass die Wasserbildung in der galvanischen Zelle weniger Arbeit liefert, wenn der Transport des Wasserstoffs von der einen zur anderen Elektrode im Vergleich zur Oxydationsgeschwindigkeit an der zweiten Elektrode zu schnell erfolgt. Ebenso kann auch in der organischen Zelle das Konzentrationsgefälle und damit die osmotische Arbeit einen kleineren Wert erreichen als den maximalen, wenn durch die Oxydation die Konzentration des oxydablen Stoffes an der Peripherie nicht schnell genug im Vergleich zur Geschwindigkeit der Diffusion von innen nach aussen herabgedrückt wird. Es gleichen sich dann Diffusion und Oxydation erst aus, wenn die letztere dadurch beschleunigt wird, dass die Konzentration des oxydablen Stoffes an der Grenzschicht einen höheren Wert erreicht als den kleinsten möglichen. In diesem Falle erfolgt die Oxydation unter Entbindung von mehr Wärme aber unter Lieferung von weniger Arbeit, als wenn die Oxydation auch bei geringerer Konzentration genügend schnell erfolgt.

Die gute Ausbeute an mechanischer Arbeit aus der chemischen Energie der Nahrungsmittel im tierischen Organismus beweist, dass in ihm im allgemeinen die Oxydationen unter Leistung des Maximums an Arbeit erfolgen. Zu den Mitteln, durch die der Organismus dies erreicht, gehört wohl die willkürliche Aenderung der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Zellsubstanz und besonders die Aktivierung des Sauerstoffs durch Autoxydationsprozesse und durch Fermente. Diese werden an den Stellen, wo sie gebraucht werden, immer neu erzeugt oder an sie transportiert. Es wird hiedurch bewirkt, dass die Verbrennungen nur dort und nur dann erfolgen, wo und wann durch sie das grösste Konzentrationsgefälle und damit die grösste osmotische, also auch die grösste mechanische Arbeit geliefert wird. — Ob in Wirklichkeit der osmotische Druck das Mittel ist, durch welches im tierischen Organismus die chemische Energie in Arbeit verwandelt wird, ist unbekannt. Die Möglichkeit, dass die Umwandlung auf diesem Wege erfolgt, ist jedenfalls vorhanden. Welches auch die Vorgänge im einzelnen sein mögen, die gute Ausnützung der Energie wird jedenfalls durch die Regulierbarkeit der Prozesse der langsamen Verbrennung bedingt. Bei der schnellen Verbrennung bei hoher Temperatur werden stürmische ungeordnete Bewegungen erzeugt, von denen nur ein kleiner Teil in nutzbare Arbeit verwandelt werden kann. Innerhalb des Organismus in der Zelle und ausserhalb des Organismus im galvanischen Element können wir gewisse Prozesse der langsamen Verbrennung so leiten, dass sie das Maximum an Arbeit liefern. Eine wichtige Aufgabe bleibt es, Mittel zu finden, um die Geschwindigkeit aller Verbrennungsprozesse, insbesondere auch die Verbrennung der Kohle, so zu regulieren, dass sie rasch genug erfolgen, um in kurzer Zeit genügend viel Arbeit zu leisten, aber nicht zu rasch, damit nicht ein beträchtlicher Teil ihrer arbeitsfähigen Energie in Form von Wärme ungenützt entweicht.



Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Lehrbuch der Chemie

für Studierende und zum Selbstunterricht.

Von Dr. G. Bodländer.

Zwei Bände.

I. Band: Anorganische Chemie.

gr. 8. 1896. geh. M. 12.—

Soeben erschienen:

Theoretische Chemie

vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik.

Von Prof. Dr. W. Nernst.

Zweite Auflage.

Mit 36 in den Text gedruckten Abbildungen.

gr. 8. 1898. Preis geheftet M. 16 —; elegant in Leinwand gebunden M. 17.—

Hilfsbuch für chemische Praktikanten.

Von Dr. B. Philips.

Mit 263 in den Text gedruckten Holzschnitten.

gr. 8. 1897. geh. M. 8.—

Soeben erschienen:

HANDBUCH

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Ahrens, Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand,
Dr. Buntrock, Dr. von Hagen, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Dr. Peters

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Fünf Bände.

→ Fünfter Band: ←

Gespinnstfasern. — Reinigung des Wassers für Färbereien. — Bleicherei. —
Beizen. — Farbstoffe. Anwendung der natürlichen Farbstoffe. — Anwendung
der künstlichen Farbstoffe. — Färberei. — Zeugdruck. — Gerberei. — Leim. —
Knochenverarbeitung. — Milch. — Fleisch. — Abwässer und Düngemittel. —
Künstliche Düngemittel. — Sprengstoffe. — Metallische Ueberzüge. Metall-
färbung. — Galvanoplastik und Galvanostegie. — Elektrochemie.

Mit 213 in den Text gedruckten Figuren.

gr. 8. 1898. Geh. M. 18.—

Verlag von FERDINA
HANDEL
ANORGANISCHE

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307144

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Prof. Dr. von Buchka, Dr. Gadebusch, Dr. Haitin
Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. v
Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

Drei Bände. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	Mark 20.—	Band II ²	Mark 2
„ II ¹	„ 18.—	„ III	„ 2

Ergänzungsband:

Buchka, Prof. Dr. K. von, **Physikalisch-chemische**

der anorganischen Chemie. gr. 8. 1895. geh. M. 10.—

Die Vollendung eines so umfassenden und gründlichen V
halb eines Zeitraumes von zwei Jahren muss als eine Leistung
der chemischen Literatur kaum noch einmal auftritt, aner
Es ergibt sich hieraus für die Benutzung des Werkes der Vor
wie gegenwärtig kein anderes, ein vollständiges Bild des au
Standes der anorganischen Chemie darbietet.

Die glänzende Aufnahme, welche das grosse Unterne
gesamten Fachpresse gefunden hat, ist ein Beweis, dass He
Mitarbeiter ihre Aufgabe nach jeder Richtung hin vortrefflich
Gründlichkeit und praktische Richtung, Genauigkeit und Vollstän
und Präcision, sowie klare Darstellung sind die Vorzüge, w
Fachblättern immer wiederholt lobend hervorgehoben werden.
*in den uns vorliegenden beiden Bänden ist geradezu bewunderung
und klar*“ — sagt die Pharmaceut. Wochenschrift.

Das Handbuch ist aber auch weitaus das billig
Reichthum der Angaben nur mit den grössten Werken de
Literatur verglichen werden kann und hinter diesen im Preise
steht. Vielen Lesern wird eine hier zum ersten Mal gebotene sy
Zusammenstellung der chemischen Journale willkommen sei
Benutzung der chemischen Literatur ganz wesentlich erleicht

Mit einer Beilage der Kakao-Compagnie Theodor Reichardt G
W... ..urg.

schaft in Stuttgart.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300656