

Ricin steht in diesem Verhalten den Zellen (Paramecien, Flimmer-epithel) am nächsten. Das peptonisirende Papayotin scheint eine Mittelstellung einzunehmen.

Das Ungiftigwerden des dem Lichte und der fluorescirenden Substanz ausgesetzten Ricins lässt kaum eine andere Deutung zu, als dass dieses Toxin dabei eine dauernde Zustandsänderung erfahren habe. Für eines der Enzyme (Diastase) ergab sich dies aus anderen Beobachtungen schon mit Wahrscheinlichkeit. Es wird darum auch kaum zu erwarten sein, dass fluorescirende Substanzen auf anorganische, nur langsam veränderliche Katalysatoren Einfluss haben werden. Doch soll dies in Bälde untersucht werden; ebenso das Verhalten der Zymase. Ich beabsichtige ferner, die Wirkung von Röntgen- und Radium-Strahlen für sich und in Combination mit fluorescirenden Substanzen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und bitte daher, mir dieses Gebiet, inclusive seiner eventuellen, bereits in Angriff genommenen therapeutischen Verwerthung, für einige Zeit reservirt zu lassen.

520. Emil Baur: Nochmals die Autoxydation der Cerosalze.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Hr. Engler theilte im vorigen Heft dieser Berichte¹⁾ Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen mit, die denjenigen sehr ähnlich sind, die ich vor einiger Zeit an anderer Stelle veröffentlicht habe²⁾. Er ist aber zu einem abweichenden Ergebniss gekommen. Während ich fand, dass im Grenzfalle auf ein Atom Cer anderthalb Atome Sauerstoff aufgenommen werden, findet Hr. Engler eine Absorption von höchstens einem Atom Sauerstoff.

Da die Sache von einiger Wichtigkeit ist, insofern, als Engler behauptet, dass bei der Sauerstoffactivirung durch Bildung von Peroxyden nur ein Activirungsverhältniss 1:1 gefunden werden könne, während beim Cer nach meinen Versuchen ein Activirungsverhältniss von 2:1 thatsächlich besteht, so will ich nicht versäumen, festzustellen, dass ich das Ergebniss meiner früheren Versuche durchaus aufrecht erhalten muss. Ich habe dieselben neuerdings mit dem gleichen, ja mit noch entschiedenerem Erfolge wiederholt und will darüber in Kürze berichten.

Ich nehme eine gewöhnliche kegelförmige Saugflasche von etwa $\frac{3}{4}$ L Inhalt, fülle 30 ccm Kaliumcarbonatlösung 1:1 hinein, lasse dann aus der Pipette 10 ccm der Cerosalzlösung zufließen, schüttele um, verdünne mit 55 ccm Wasser, verschliesse den Hals der Saug-

¹⁾ Diese Berichte 36, 2642 [1903]. ²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 251.

flasche mit einem Kautschukstopfen, spanne die Flasche liegend in die Schüttelmaschine und verbinde den nach oben gerichteten seitlichen Rohransatz der Saugflasche durch einen engen, starkwandigen Saugschlauch gasdicht mit der Bürette. Ich lasse die Maschine sehr rasch laufen, und halte es für nöthig, dass die Flasche gross genug gewählt wird, damit der Flüssigkeit genügend Raum geboten ist zur Entwicklung eines kräftigen Wellenschlages. Denn je grösser die Oberfläche ist und je schneller sie wechselt, desto rascher verläuft die Absorption und desto mehr nähert sich der Sauerstoffverbrauch der quantitativen Oxydation des Cerosalzes zum Cerperoxydsalz. Diesen habe ich jetzt auch ohne Zusatz von arseniger Säure als Acceptor erreicht, wenn ich das Cer in Form seines Chlorides zusetzte. Der Vortheil bei Verwendung des Chlorides liegt darin, dass sich dann weniger basisches Cero-Salz abscheidet, als bei Verwendung des Sulfates. Folgendes sind die Versuchsdaten:

Verwendet werden 10 ccm Cerochlorid = 0.446 g Cer. Verbrauchen 52.8 ccm Sauerstoff im Normalzustand beim Uebergang in die Oxydationsstufe CeO_3 .

Nummer des Versuches	Absorbirte ccm	Zeit Minuten	Temperatur °	Barometer mm	Absorbirte Cubikcentimeter		
					reducirt auf Trockenheit	reducirt auf Normalbedingungen	in Procenten der theoretischen Absorption
1	24	10	22	725	58.3	51.5	96.3
	31	15	—	—	—	—	—
	60	60	—	—	—	—	—
	60	310	—	—	—	—	—
2	24	10	22	724	51.0	44.9	77.5
	52	40	—	—	—	—	—
	52.4	130	—	—	—	—	—
3	38	10	22	722	59.2	52.0	97.9
	61.5	30	—	—	—	—	—
	61.5	60	—	—	—	—	—
4	40	15	23	720	57.4	50.2	92.6
	59	55	—	—	—	—	—
	59	75	—	—	—	—	—
5	18	15	23	717	60.3	52.3	98.6
	41	60	—	—	—	—	—
	52	90	—	—	—	—	—
	62	140	—	—	—	—	—
	62	370	—	—	—	—	—
6	24	15	22	722	52.5	46.2	75.7
	54	120	—	—	—	—	—
	54	165	—	—	—	—	—

Bei Versuch 2 wurde die Kaliumcarbonatlösung erst verdünnt und dann die Cerlösung zugesetzt. Es schied sich dabei mehr basisches Salz ab, als sonst. Im Versuch 5 wurde schwächer geschüttelt, als sonst. Zu Versuch 6 dienten 10 ccm Cerosulfatlösung = 55.1 ccm Sauerstoff.

Ich glaube, dass damit die unmittelbare Aufnahme von anderthalb Atomen Sauerstoff auf ein Atom Cer genügend bewiesen ist. Wenn bei abweichender Versuchsanordnung eine geringere Absorption gefunden wird, so liegt es an der Acceptorwirkung des Cerosalzes.

Die Erfahrung, dass bei langsamen Verbrennungen, d. h. bei Oxydationen, die durch den Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden, sehr häufig Oxyde mit hohem Sauerstoffgehalt und hohem Oxydationspotential und damit einhergehender verhältnissmässiger Unbeständigkeit, bezw. grosser Reactionsfähigkeit, sogenannte Peroxyde, entstehen, hat anfangs Befremden erregt. Man suchte nach einem Umstande, der die auffallende Erscheinung dem Verständniss näher brachte. Einen solchen Umstand glaubte man nun aufweisen zu können durch die Bemerkung, dass die fraglichen Peroxyde erfahrungsgemäss entstehen durch Anlagerung einer ganzen Zahl von Molekülen Sauerstoff an das Molekül der oxydablen Substanz. Indem man nun dem Sauerstoff-Molekül eine innere Verfassung zudachte, ähnlich wie man sie in sogenannten »ungesättigten« Verbindungen, etwa Aethylen oder Stickoxyd, annimmt, durfte man es natürlich finden, dass der Sauerstoff die ausgesprochene Neigung hat, als ganzes Molekül sich an die oxydable Substanz anzulagern. Dies ist eine, wenn man will, geistvolle Conjectur. Um in ihr aber mit Engler eine Nothwendigkeit zu sehen, bedürfte sie einer tieferen logischen Begründung. Den Namen einer »Theorie« verdient sie jedenfalls nicht¹⁾, auch wenn ihr die bei der Autoxydation der Cerosalze zu machenden Erfahrungen nicht widersprechen.

Inzwischen liegt zu der dargelegten Conjectur heute überhaupt kein Bedürfniss mehr vor. Denn es lässt sich ja das volle Verständniss der Thatsachen der Peroxydbildung auf Grund eines sehr allgemeinen Satzes gewinnen, der nicht nur die Reactionen des Sauerstoffes, sondern das chemische Geschehen überhaupt beherrscht. Der fragliche, von Ostwald²⁾ ausgesprochene Satz lautet, dass bei chemi-

¹⁾ Man sollte weniger freigebig mit dem Ausdruck »Theorie« sein. Wenn z. B. Manchot (Ann. d. Chem. 325, 93) meint, alle Oxydationen verlaufen in der ersten Stufe nach dem Schema: $A + B = C$, wo A die oxydable Substanz ist, B das Oxydationsmittel und C das oxydirte Product, so ist das eine These, aber noch keine Theorie, weil dazu die logische Begründung fehlt.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 306.

schen Vorgängen beliebiger Art die unter den vorhandenen Umständen noch möglichen unbeständigsten Stoffe stets zuerst entstehen. Gerade das Capitel der Sauerstoffactivirung liefert zu diesem Satz eine grosse Reihe interessanter Beispiele, die man in meinem »allgemeinen Bericht über Sauerstoffactivirung«¹⁾ zusammengestellt findet.

Um nun zum Cerperoxyd zurückzukehren, sei nochmals dargelegt, wie diese Substanz in zweifacher Hinsicht ein glücklicher Fund ist. Einmal hat das Cerperoxyd vor seinen Verwandten, den von Manchot mit vielem Recht vermutheten Eisen- und Chrom-Peroxyden, den Vorzug, darstellbar zu sein. Sodann liefern die besonderen Umstände seiner Bildung das bislang einzige durchgearbeitete Beispiel eines Activirungsverhältnisses von 2 : 1, womit es der Superoxydtheorie Engler's verderblich wird. Dass die Möglichkeit eines solchen Falles von Ostwald²⁾ vorhergesehen worden war, darf ich vielleicht hier in gebührende Erinnerung bringen.

Zum Schluss muss ich mich noch gegen eine Anmerkung in Engler's angezogener Arbeit wenden, die sich auf die Theorie des Auer'schen Glühstrumpfes bezieht. Danach soll die hohe Emission desselben durch eine Verbrennungsbeschleunigung, hervorgerufen durch eine Sauerstoffübertragung von Seiten des Cerdioxydes, bewirkt werden. Auch von Killing³⁾ ist diese, gelegentlich von Bunte discutirte, Vermuthung neuerdings wieder in angreifbarer Weise vertreten worden. Nun geht aber doch aus den Versuchen von Le Chatelier und Boudouard⁴⁾, sowie von Nernst und Bose⁵⁾ klar hervor, dass die hohe Temperatur, welche die Thor-Cerperoxyd-Mischung in der Flamme erreicht, nur der besonderen physikalischen Beschaffenheit derselben zuzuschreiben ist, nämlich ihrer eigenthümlichen selectiven Strahlung⁶⁾. Wenn man gegen die Richtigkeit dieser Erklärung Zweifel hegen will, so kann man höchstens verlangen, wie es Kayser in seinem Handbuch der Spectroskopie thut, dass noch bolometrische Messungen über die Emission des Glühstrumpfes im Infraroth vorgelegt würden.

1) Zeitschr. für angew. Chem. 1902, Heft 3.

2) Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 252.

3) Journ. für Gasbel. u. Wasservers. 1903. 4) Compt. rend. 126, 1861.

5) Physikal. Zeitschr. 1, 291.

6) Vergl. Baur, Ueber die Theorie der Gasglühstrümpfe. Zeitschr. für angew. Chem. 1900, Heft 42.