© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Mittheilungen

über

metallische Superoxyde

von

C. F. Schoenbein.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Mittheilungen
über
metallische Superoxyde

von

C. F. Schoenbein.

I.

Ueber essigsaures Bleisuperoxyd und dessen oxydirende Eigenschaften.

Bei meinen Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des chemisch-gebundenen Sauerstoffes habe ich mich vielfach mit den metallischen Superoxyden, namentlich mit dem rothen und braunen Bleioxyde beschäftiget und bei diesem Anlass eine Reihe neuer Thatsachen ermittelt, deren nähere Kenntniss für die Chemiker nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Schüttelt man in der Kälte concentrirte Essigsäure mit fein geschlemmter Mennige etwa fünfzehn Minuten lang zusammen und filtirt, so wird, ohne dass sich noch Bleisuperoxyd ausgeschieden hätte, eine klare farblose Flüssigkeit durchlaufen, welche 8—10% Mennige gelöst enthält und anfangs süsslich sauer, hinten nach eigenthümlich stechend schmeckt *).

Aus dieser Lösung tritt allmählig Superoxyd aus, und zwar unter sonst gleichen Umständen um so früher und reichlicher, je stärker die

*) Schon Berzelius hat beobachtet, dass in der Kälte die concentrirte Essigsäure Mennige aufnimmt. S.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Säure mit Mennige beladen worden. Aber auch eine und eben dieselbe Lösung zerfällt entweder gar nicht, oder langsamer, oder rascher in sich ausscheidendes Bleisuperoxyd und gelöst bleibendes Bleiacetat, je nach der obwaltenden Temperatur: in einem Gemische von Schnee und Salzsäure erleidet die auch auf das Stärkste mit Mennige beladene Lösung keine Zersetzung, was man an der fortdauernden Farblosigkeit der unter diesen Umständen erstarrten Masse sieht; bei einer Temperatur noch einige Grade überhalb des Erstarrungspunktes der Lösung erhält sich dieselbe ebenfalls noch unzersetzt; im schmelzenden Schnee erleidet sie schon eine langsame Zersetzung; bei gewöhnlicher Temperatur eine merklich raschere, in der Siedhitze eine beinahe augenblickliche.

Die Angabe, nach welcher das Verdünnen der Mennigelösung mit Wasser das Austreten des Superoxydes beschleuniget, kann ich bestätigen, nicht aber die Behauptung, dass bei Ausschluss der Luft kein Superoxyd ausgeschieden werde.

Lässt man in eine frisch bereitete Mennigelösung unter fortwährendem Umrühren so lange verdünnte Schwefelsäure tröpfeln, bis eine abfiltrirte Probe weder mit dieser Säure noch mit Mennigelösung sich trübt, und trennt man dann durch Filtration das entstandene Bleisulfat ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die nichts anderes als in Essigsäure gelöstes Bleisuperoxyd ist, und aus welcher das Letztere mittelst Kalilösung, Ammoniakes u. s. w. sich fällen lässt.

Aber auch die reine Bleisuperoxydlösung zeigt keine Beständigkeit; sie zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch bei ihrem Siedpunkte in Superoxyd und Essigsäure, und erhält sich nur in starker Kälte unzersetzt.

Wie die Wärme und das Wasser verursacht auch die Anwesenheit von Salpetersäure oder Schwefelsäure ein rascheres Zerfallen des essig-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sauren Bleisuperoxydes, wogegen die Gegenwart von Phosphorsäure das Austreten des Superoxydes verhindert. (Siehe unten.)

Da das Bleisuperoxyd in Essigsäure sich nicht löst, die Mennige aber von dieser Säure reichlich aufgenommen wird, so könnte es scheinen, als ob jene als solche mit der Essigsäure eine lösliche Verbindung eingienge. Folgende Gründe sprechen jedoch gegen eine solche Annahme und machen es so gut als gewiss, dass die Mennigelösung ein Gemeng von essigsaurem Bleioxyd und essigsaurem Bleisuperoxyd enthält.

Wäre in besagter Lösung die Mennige noch als solche vorhanden, so müsste aus jener durch Kali, Ammoniak u. s. w. auch wieder Mennige gefällt werden können. Nun wird allerdings aus der Mennigelösung durch die angeführten Mittel eine gelbrothe Materie niedergeschlagen, welche sich jedoch durchaus nur wie ein Gemeng von Bleioxyd und Superoxyd verhält. Die Mennige für sich allein bläut nemlich weder die Guajaktinctur noch den Jodkaliumkleister, während diess das freie Bleisuperoxyd, wie auch ein Gemeng desselben mit Bleioxyd wohl thut. Der in erwähnter Weise aus der Mennigelösung erhaltene Niederschlag bläut aber die Guajaktinctur und den besagten Kleister, woraus mir mit Gewissheit zu folgen scheint, dass in dem gelbrothen Niederschlag Oxyd und Superoxyd nicht wie in der Mennige chemisch mit einander verbunden, sondern nur gemengt sind.

Nicht unerwähnt darf hier bleiben, dass dieses Oxydgemeng in kalter concentrirter Essigsäure vollständig löslich ist, und damit eine Flüssigkeit liefert, wieder völlig gleich der Mennigelösung.

Die Thatsache, dass durch Schwefelsäure die Mennigelösung von ihrem basischen Oxydgehalt gänzlich sich befreien lässt, so dass die rückständige Flüssigkeit nur noch essigsaures Bleisuperoxyd enthält, zeigt deutlich, dass die Löslichkeit des Letztern in Essigsäure nicht durch

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das mit ihm (in der Mennige) vergesellschaftete Bleioxyd bedingt wird. Hierzu kommt noch die weitere Thatsache, dass aus der Mennigelösung das Bleisuperoxyd wie aus der reinen essigsauren Superoxydlösung freiwillig sich abtrennt.

Aus den angeführten Gründen darf man daher wohl schliessen, dass beim Auflösen der Mennige in Essigsäure die in erstgenannter Substanz chemisch miteinander verbundenen Oxyde sich trennen und in der entstandenen Lösung essigsaures Bleioxyd neben essigsaurem Bleisuperoxyd vorhanden sei.

Warum das gewöhnliche Bleisuperoxyd in Essigsäure sich nicht auflöst, während diess das mit Bleioxyd in der Mennige verbundene gleiche Superoxyd so leicht thut, und warum das einmal mit Essigsäure vergesellschaftete Superoxyd allmählig wieder von ihr sich abtrennt, unter Umständen gleich denen, unter welchen dasselbe die Verbindung eingegangen, sind Fragen, welche sich dermalen noch nicht beantworten lassen.

Nur das geht aus den vorliegenden Thatsachen mit Sicherheit hervor, dass das Bleisuperoxyd in zwei verschiedenen Zuständen existiren kann: in einem Zustande, worin es mit Essigsäure verbindbar ist, und in einem andern, in welchem es eine solche Verbindung nicht einzugehen vermag; was aber in Bezug auf die Erklärung dieses Zustand-Unterschiedes eben so viel oder eben so wenig bedeutet, als zu sagen, dass es zwei isomere Bleisuperoxyde wie zwei Zinnoxyde u. s. w. gebe.

Bei weitem das Interessanteste an der Mennigelösung und dem essigsauren Bleisuperoxyd ist jedoch das oxydirende Vermögen dieser Flüssigkeiten, welches demjenigen des freien ozonisirten Sauerstoffes gleich kommt, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Indigotinctur wird von der einen und der andern der besagten Lösungen schon in der Kälte eben so rasch wie durch ozonisirten Sauerstoff, Chlorwasser oder einem gelösten Hypochlorit unter Bildung von Bleisulfat und Isatin zerstört, wie auch durch dieselben die frische Guajaktinctur auf das Tiefste gebläut wird.

Die oxydirbarern Metalle entziehen ebenfalls schon in der Kälte diesen Lösungen ziemlich rasch ihren activen Sauerstoff und berauben dieselben desshalb auch ihres Vermögens, den Indigo zu zerstören oder die Guajaktinctur zu bläuen.

Schüttelt man z. B. fein zertheiltes Zink, Blei, Eisen, Kupfer u. s. w. nur kurze Zeit mit Mennigelösung oder reinem essigsauren Bleisuperoxyd zusammen, so entstehen die Acetate dieser Metalle unter Verlust der Bleichkraft besagter Lösungen.

Auch Quecksilber wirkt auf die Letztern noch ziemlich rasch desoxydirend ein, unter Bildung von essigsaurem Quecksilberoxydul; ja selbst fein zertheiltes Silber thut diess noch, obwohl etwas langsamer als das vorhin genannte Metall.

Schweflichte Säure fällt aus beiden Lösungen sofort Bleisulfat, woraus erhellt, dass SO_2 augenblicklich zu SO_3 sich oxydirt.

Arsenigte Säure zerstört augenblicklich das oxydirende Vermögen unserer Lösungen, sich in Arsensäure verwandelnd.

Schwefelblei wird durch beide Lösungen zu Bleisulfat oxydirt, was sich am bequemsten dadurch zeigen lässt, dass man in dieselben einen von Schwefelblei gebräunten Papierstreifen eintaucht, unter welchen Umständen das gefärbte Papier beinahe augenblicklich gebleicht wird.

Beide Lösungen zersetzen das Jodkalium unter Bildung von Jodblei

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

und Ausscheidung freien Jodes, welchem letzteren Umstande es beizumessen ist, dass unsere Flüssigkeiten das jodkaliumhaltige Stärkewasser auf das Tiefste bläuen.

Fügt man zu dem so gebläueten Kleisterwasser eine hinreichende Menge Mennigelösung oder essigsauren Bleisuperoxydes, so verschwindet die blaue Färbung, um bei Zusatz von einiger schweflichten Säure wieder zum Vorschein zu kommen, woraus zu erhellen scheint, dass die erwähnten Lösungen das anfänglich von ihnen ausgeschiedene Jod selbst in der Kälte zu Jodsäure zu oxydiren vermögen.

Voranstehende Angaben genügen, zu zeigen, dass das in Essigsäure gelöste Bleisuperoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur gegen viele unorganische der Sauerstoffaufnahme fähige Materien als ein kräftig oxydirendes Agens sich verhält und dem freien ozonisirten Sauerstoff durchaus ähnlich oder gleich wirkt, wesshalb auch kaum daran gezweifelt werden kann, dass das zweite Sauerstoffequivalent des Bleisuperoxydes $= \overset{o}{O}$ ist, wie ich diess übrigens schon lange annehme.

Es gibt aber auch organische Substanzen, welche dem in Essigsäure gelösten Bleisuperoxyde schon in der Kälte sein $\overset{o}{O}$ rasch entziehen, welches Verhalten das Terpentinöl und das in Wasser gelöste Eiweiss in einem ganz besonders ausgezeichneten Grade zeigen. Vermischt man eine gehörige Menge der genannten Materien mit Bleisuperoxydlösung, so verliert letztere sofort ihre Fähigkeit, Jodkaliumkleister und Guajaktinctur zu bläuen oder irgend eine der oben erwähnten Oxydationswirkungen hervorzubringen; denn es wirft sich der im Superoxyd enthaltene thätige Sauerstoff auf das Terpentinöl oder Eiweiss, in diesen Substanzen unstreitig mancherlei Oxydationswirkungen verursachend. Von welcher Art dieselben seien, habe ich aus Mangel an Zeit noch nicht ermittelt; es dürfte aber eine lohnende Aufgabe seyn, diess durch eine

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

genaue Untersuchung festzustellen, wie es mir überhaupt der Mühe werth zu seyn scheint, zu untersuchen, in wie weit die essigsaure Bleisuperoxydlösung als oxydirendes Agens für organische Materien zum Behuf chemisch-physiologischer Forschungen sich eigne.

II.

Ueber essigsaures Mangansuperoxyd.

So wenig als das Bleisuperoxyd löst sich auch das gewöhnliche Mangansuperoxyd in Essigsäure auf; wie aber aus dem Folgenden sich ergeben wird, können die beiden letztgenannten Substanzen unter gegebenen Umständen ebenfalls eine Verbindung mit einander eingehen.

Fügt man zu einer frisch bereiteten Lösung der Mennige in Essigsäure so viel gelöstes Manganoxydulsulfat, bis kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd mehr erfolgt, und trennt man Letzteres durch Filtriren vom Uebrigen ab, so wird eine tief rothbraune Flüssigkeit gewonnen, die neben essigsaurem Manganoxydul essigsaures Mangansuperoxyd enthält, welchem letztern die Flüssigkeit ihre dunkle Färbung verdankt.

Setzt man zu der essigsauren Bleisuperoxydlösung (mittelst Schwefelsäure aus der frischen Mennigelösung erhalten) gelöstes schwefelsaures Manganoxydul, so bildet sich Bleisulfat und essigsaures Mangansuperoxyd, dessen Lösung natürlich ebenfalls tief rothbraun gefärbt ist, woraus erhellt, dass das zweite Sauerstoffequivalent des gelösten Bleisuperoxydes unter den erwähnten Umständen auf das Oxydul des Mangansulfates übergetragen wird und die Schwefelsäure des Letztern mit dem aus PbO_2 entstandenen basischen Oxyde des Bleies sich verbindet *).

---

*) Dass freies $\overset{o}{O}$ aus einer Manganoxydulsalzlösung Mangansuperoxydhydrat ausscheidet, ist eine bekannte von mir schon längst ermittelte Thatsache. S.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die reine wie auch die oxydulhaltige essigsaure Mangansuperoxydlösung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständiger, als die reine Bleisuperoxyd- oder die Mennigelösung; bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt, trübt sie sich jedoch ebenfalls in Folge des sich ausscheidenden Mangansuperoxydes. In der Kälte lässt sie letzteres nur sehr langsam fallen, so dass wahrscheinlich eine lange Zeit vergeht, bevor unter diesen Umständen aus ihr alles Superoxyd freiwillig sich abgeschieden hat.

Versetzt man die essigsaure oxydulhaltige Mangansuperoxydlösung mit Phosphorsäure, so färbt sie sich sofort colombinroth in Folge des sich bildenden Manganoxydphosphates, welche Färbung beim Zufügen von schweflichter Säure oder Schwefelwasserstoffes augenblicklich verschwindet, im letztern Falle unter Ausscheidung von Schwefel. Die oxydulfreie essigsaure Mangansuperoxydlösung wird in der Kälte nicht augenblicklich, sondern sehr langsam geröthet, rasch aber bei erhöheter Temperatur.

Wie die reine essigsaure Bleisuperoxyd- oder Mennigelösung bewirkt auch diejenige des reinen oder oxydulhaltigen Mangansuperoxydes schon in der Kälte die Zerstörung des gelösten Indigoblaues, eben so die augenblickliche Bläuung sowohl des jodkaliumhaltigen Stärkewassers als der Guajaktinctur.

Die oxydirbarern Metalle, das Quecksilber und Silber noch eingeschlossen, wenn sie im fein zertheilten Zustande mit unsern rothbraunen Flüssigkeiten geschüttelt werden, entfärben die letztern in der Kälte noch ziemlich rasch, indem sie dem gelösten Mangansuperoxyde seinen activen Sauerstoff entziehen und in Acetate verwandelt werden.

Durch schweflichte Säure wird die braune Färbung der in Rede stehenden Lösungen augenblicklich zerstört unter Bildung von Manganoxydulsulfat.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wenn auch, wie aus den gemachten Angaben erhellt, das oxydirende Vermögen des in Essigsäure gelösten Mangansuperoxydes noch bedeutend ist, so lässt sich doch sagen, dass es von demjenigen des gleich beschaffenen Bleisuperoxydes noch um ein Merkliches übertroffen wird.

III.

Ueber phosphorsaures Bleisuperoxyd.

Aehnlich der Essigsäure verhält sich auch die Phosphorsäure sowohl gegen das gewöhnliche freie als das in der Mennige an basisches Oxyd gebundene Bleisuperoxyd: ersteres löst sie nicht oder nur spurenweise, während das Letztere von ihr noch in merklicher Menge aufgenommen wird.

Schüttelt man in der Kälte mässig concentrirte Phosphorsäure nur kurze Zeit mit Mennige zusammen, und filtrirt man dann ab, so wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche die Indigolösung zerstört, das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Tiefste bläut, wie überhaupt die oxydirenden Wirkungen des essigsauren Bleisuperoxydes und Mangansuperoxydes hervorbringt. Ausser dem Bleisuperoxyd hält die Phosphorsäure auch noch Bleioxyd gelöst, welches sich durch Schwefelsäure rasch ausfällen lässt.

Bei längerem Stehen besagter Lösung wird dieselbe gallertartig in Folge des sich ausscheidenden Bleioxydphosphates.

Noch rascher nimmt die Phosphorsäure das Superoxyd der Mennige auf, wenn jene mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, weil letztere unter diesen Umständen mit dem basischen Oxyde Bleisulfat bildet und das hierdurch frei gewordene Superoxyd in der Phosphorsäure sich löst, und wendet man beide Säuren im rechten Verhältniss an, so wird eine Lösung von reinem Bleisuperoxyd erhalten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Auch die mit Salpetersäure oder Essigsäure versetzte Phosphorsäure nimmt das Bleisuperoxyd der Mennige rascher auf, als diess die reine Säure thut.

So weit meine Erfahrungen bis jetzt gehen, ist die phosphorsaure Bleisuperoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur von grosser Beständigkeit, selbst wenn noch so stark mit Wasser verdünnt; bei erhöheter Temperatur aber wird das Superoxyd unter Sauerstoffabgabe in basisches Oxyd verwandelt, welches in der Phosphorsäure gelöst bleibt; woher es kommt, dass die Superoxydlösung, nachdem sie nur kurze Zeit im Sieden erhalten worden, ihre Fähigkeit, Indigotinctur zu zerstören, jodkaliumhaltiges Stärkewasser zu bläuen u. s. w., verloren hat.

Weiter oben ist erwähnt worden, dass die Anwesenheit von Phosphorsäure in der essigsauren Bleisuperoxydlösung das Austreten von PbO_2 verhindere.

Diese Thatsache wird, wie man sieht, leicht erklärlich aus der Beständigkeit des phosphorsauren Bleisuperoxydes, welches entsteht, wenn Phosphorsäure zu der Lösung des essigsauren Bleisuperoxydes gefügt wird.

IV.

Ueber das salpetersaure Silbersuperoxyd.

Bis jetzt lässt sich das reine Silbersuperoxyd nur mittelst des freien ozonisirten Sauerstoffes und metallischen Silbers darstellen; denn das auf electrolytischem Wege gewonnene enthält bekanntlich immer noch salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd. Nach meinen Erfahrungen löst sich nun wie das salzhaltige, so auch das reine Superoxyd als solches in Salpetersäure auf, derselben schon in sehr kleiner Menge eine tiefbraune Färbung verleihend.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Verdünnt man eine mit Superoxyd ziemlich reich beladene Salpetersäure stark mit Wasser, so scheidet sich aus derselben der grössere Theil von AgO_2 als schwarzes Pulver wieder aus.

In der Kälte hält sich die salpetersaure Silbersuperoxydlösung lange unzersetzt, wie man am Dunkelbleiben derselben bemerkt; dass aber bei erhöheter Temperatur die Lösung sich rasch entfärbt unter Bildung von Silbernitrat und Ausscheidung von Sauerstoff, wird kaum ausdrücklicher Erwähnung bedürfen, eben so wenig als dass besagte Lösung eine eminent oxydirende Flüssigkeit ist.

Aus den oben angeführten Thatsachen ergibt sich, dass die Superoxyde des Bleies, Manganes und des Silbers fähig sind, als solche selbst mit kräftigen Säuren sich zu vergesellschaften und in ihrem gelösten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur ein grosses oxydirendes Vermögen besitzen.

Es ist desshalb nicht unwahrscheinlich, dass es auch noch andere als die erwähnten Superoxyde und Säuren gibt, welche unter geeigneten Umständen sich miteinander wie Essigsäure mit Bleisuperoxyd u. s. w. verbinden lassen.

Ob die Superoxyde mit Säuren nach bestimmten Aequivalentverhältnissen zusammentreten und wasserfrei, also im festen Zustande darstellbar sind, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

V.

Ueber die bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Oxydation des Bleies durch ammoniakhaltigen atmosphärischen Sauerstoff.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres und des Kupfers der gewöhnliche Sauer-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

stoff bestimmt wird, schon in der Kälte den Stickstoff des Ammoniakes zu salpetrichter Säure zu oxydiren (siehe die Verhandlungen der Berliner Akademie Nov. 1856), d. h. salpetrichtsaures Ammoniak zu bilden, veranlasste mich, zu untersuchen, ob auch noch andere Metalle dem Platin und Kupfer ähnlich wirken, zu welchem Ende ich mit Blei einige Versuche anstellte, deren Ergebnisse so sind, dass sie mir der Mittheilung nicht ganz unwerth zu seyn scheinen.

Ich will gleich anfänglich bemerken, dass das von mir angewendete Blei mittelst Zinkstäbchen aus Bleizuckerlösung abgeschieden und mit destillirtem Wasser von den anhaftenden Salzen sorgfältigst befreit wurde.

Das so dargestellte und in einen lufthaltigen Kolben gebrachte Metall übergoss ich mit concentrirtem wässrigen Ammoniak und vertheilte es durch Schütteln an den innern Wandungen des Gefässes so, dass dasselbe hier anhaftend nicht von Salmiakgeist bedeckt und der unmittelbaren Einwirkung des mit Ammoniakgas geschwängerten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt war.

Unter solchen Umständen sieht man schon nach wenigen Stunden das Bleipulver angegriffen und da und dort eine röthlich gelbe Materie gebildet, deren Menge im Laufe einiger Tage (falls man während dieser Zeit dem Metall durch Schütteln jeweilen eine neue Oberfläche gibt und auch die Luft des Gefässes einige Male erneuert) schon so viel beträgt, dass die chemische Natur derselben mit Sicherheit ermittelt werden kann.

Ich muss jedoch hier ausdrücklich bemerken, dass in verschiedenen Gefässen unter scheinbar ganz gleichen Umständen ein verschieden stark gefärbtes Oxydationsproduct erhalten wird, von nahezu weiss bis zu ziemlich starker rothgelben Färbung, wie die beigelegten Proben diess zeigen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

So viel ich bis jetzt ermitteln konnte, wird diese Verschiedenheit des Oxydationsproduktes bedingt durch den Grad der Zertheilung des zu solchen Versuchen angewendeten Bleies: je feiner zertheilt das Metall, um so weniger gefärbt auch das erhaltene Oxydationsprodukt, und es scheint, dass ein mittlerer Grad von Zertheilung des Bleies der Bildung der rothgelben Substanz am günstigsten sei.

Hat sich einmal eine merkliche Menge Metalles oxydirt, so schlemmt man das entstandene Oxydationsprodukt von dem noch vorhandenen metallischen Blei ab und behandelt ersteres mit verdünnter (von NO_4 völlig freier) Salpetersäure, wobei sich einige Kohlensäure entbindet, Bleisuperoxyd ausgeschieden und Bleinitrat gebildet wird. Von solchem PbO_2 liegt eine Probe bei.

Hieraus erhellt, dass die gefärbte Materie Mennige und kohlensaures Bleioxyd enthält. Dass es Mennige und nicht freies Superoxyd ist, welche unsere Materie färbt, geht daraus hervor, dass dieselbe für sich allein weder die Guajaktinctur noch den Jodkaliumkleister bläut, während, wie schon früher bemerkt worden, das freie Bleisuperoxyd diese Reactionen verursacht.

In einem voranstehenden Aufsatze ist gezeigt worden, dass die Lösung der Mennige in Essigsäure eine kräftigst oxydirende Flüssigkeit sei, z. B. Indigolösung mit chlorähnlicher Energie zerstöre, Jodkaliumkleister augenblicklich schwarzblau färbe u. s. w., und ganz so verhält sich auch die Lösung unserer rothgelben Substanz in Essigsäure.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt somit, dass der atmosphärische Sauerstoff unter dem Berührungseinflusse des Ammoniakes schon bei gewöhnlicher Temperatur das Blei zu Mennige zu oxydiren vermag, zu gleicher Zeit aber auch ein Theil des Metalles erst in Oxydhydrat und dann (durch die atmosphärische Kohlensäure) in Carbonat verwandelt

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

wird, je nach Umständen in vorwaltender oder zurücktretender Menge. Es lässt sich daher vermuthen, dass unter geeigneten Bedingungen sich nichts anderes als Mennige bilde, und einige Male bin ich diesem Ziele ziemlich nahe gekommen, wie das beigegebene Fläschchen zeigt.

Warum die Anwesenheit von Ammoniak die Erzeugung von Mennige veranlasst, ist schwer zu sagen, und ich wage nicht, darüber auch nur die entfernteste Vermuthung zu äussern.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass in wässrigem Ammoniak, auch wenn es noch so lange mit metallischem Blei und atmosphärischer Luft in Berührung gestanden hat, weder eine Spur von Nitrit noch Nitrat sich nachweisen lässt. Es unterscheidet sich daher das Blei sehr wesentlich von dem Kupfer, unter dessen Berührungseinfluss, wie bereits erwähnt, der atmosphärische Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniakes so leicht oxydirt unter Bildung eines Nitrites.

VI.

Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure.

Wie wohl bekannt wirkt der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte in keinerlei Weise auf das ölbildende Gas chemisch ein, während nach meinen Erfahrungen der ozonisirte Sauerstoff diess zu thun vermag.

Um sich hievon zu überzeugen, ozonisire man mittelst Phosphors auf die von mir wiederholt beschriebene Weise den Luftgehalt eines Ballones so stark, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapieres sich augenblicklich schwarzblau färbt, welcher Grad von Ozonisation bei einer Temperatur von 16—18° im Laufe von 10—12 Stunden leicht erhalten wird.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ist derselbe eingetreten, so entferne man den Phosphor und die entstandene saure Flüssigkeit aus dem Gefäss, reinige dieses durch mehrmaliges Ausspülen mit destillirtem Wasser sorgfältigst von jeder Säurespur und lasse dann ölbildendes Gas in den Ballon treten.

Unter diesen Umständen bilden sich im Gefäss sofort starke bläuliche Nebel und kommt ein widrig stechender Geruch zum Vorschein gleich demjenigen, welchen man bei der langsamen Verbrennung des Aethers wahrnimmt.

Ist eine gehörige Menge ölbildenden Gases in die ozonisirte Luft eingeführt worden, so wird ein in das Gefäss gehaltener Streifen des ozonoscopischen Papieres zwar nicht mehr augenblicklich, doch aber bei einigem Verweilen in dem Ballon noch gebläut werden. Giesst man nun in diesen ein wenig destillirtes Wasser, dasselbe mit dem Luftgehalte des Gefässes schüttelnd, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche für sich allein jodkaliumhaltiges Stärkewasser wie auch die Guajaktinctur auf das Tiefste bläut, welches Vermögen indessen schon nach wenigen Stunden verloren ist. Unter dem Einflusse der Blutkörperchen vermag jedoch selbst das Tage altgewordene Wasser den Jodkaliumkleister noch zu bläuen.

Benützt man das gleiche Wasser wiederholt zur Aufnahme der beim Zusammentreffen von ölbildendem Gase mit ozonisirter Luft gebildeten Nebel, so wird dasselbe merklich sauer und liefert mit Natron neutralisirt eine Salzlösung, welche in der Siedhitze aus gelöstem Silbernitrat metallisches Silber ausscheidet und mit Bleioxyd ein in Weingeist so gut als unlösliches, in Wasser dagegen lösliches Salz bildet.

Hieraus wird schon wahrscheinlich, dass das besagte Wasser seine sauren Eigenschaften vorhandener Ameisensäure verdanke und letztere bei der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf ölbildendes Gas entstehe.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Um mir die Mühe zu ersparen, das zum Behufe der Gewinnung einer merklichen Menge von Ameisensäure nöthig ölbildende Gas eigens zu bereiten, wendete ich das Pettenkofer'sche Holzgas an, das für meinen Zweck hinreichend viel H^4C^4 enthält, und dessen wir uns hier wie zur Beleuchtung der Stadt so auch im Laboratorium als Brennmateriales bedienen.

In fünf Glasballone wurden täglich etwa 150 Liter atmosphärischer Luft bis zum Maximum ozonisirt und, nachdem sie mittelst Wasser von Säure vollkommen befreit worden, ihr Luftgehalt mit einigem Holzgas vermengt, wobei natürlich ebenfalls die oben erwähnten bläulichen Nebel zum Vorschein kommen.

Nachdem ich drei Wochen lang jeden Tag diese Operationen vorgenommen und bei denselben ein und eben dasselbe Liter Wasser zur Aufnahme der besagten Nebel angewendet hatte, war die Flüssigkeit merklich sauer geworden, wie hievon die beigelegte Probe Zeugniss gibt.

Dieses saure Wasser mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zeigt ebenfalls das Vermögen, in der Siedhitze aus gelöstem Silbernitrat metallisches Silber auszuscheiden, und lässt beim Eindampfen einen salzigen Rückstand, der, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, eine saure Flüssigkeit liefert, welche sich in jeder Beziehung wie reine Ameisensäure verhält, wovon ich ebenfalls eine bezeichnete Probe beizufügen mir erlaube.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass der ozonisirte Sauerstoff mit dem Pettenkofer'schen Holzgas Ameisensäure erzeugt, ohne Zweifel in Folge des darin enthaltenen H^4C^4.

Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dass unter den angegebenen Umständen sich, freilich nur in kleiner Menge, noch etwas Anderes als die genannte Säure bildet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die erwähnte saure Flüssigkeit (aus Holzgas und ozonisirter Luft erhalten) veranlasst beim Kosten im Schlund eine kratzende Empfindung, welche Wirkung die ganz reine wässrige Ameisensäure bekanntlich nicht hervorbringt*); ferner färbt sie sich beim Neutralisiren mit Natroncarbonat etwas gelblich, beim Eindampfen braunroth werdend. Durch welche Materie diese Färbung veranlasst wird, vermag ich nicht zu sagen; denn ihre Menge war so klein, dass sich damit keine Untersuchung anstellen liess.

Die Möglichkeit der Bildung von Ameisensäure unter den erwähnten Umständen lässt sich leicht begreifen, denn $C^4H^4 + 8O$ ist $= 2C_2H_2O_4$.

Die Thatsache, dass das Wasser, welches die aus ozonisirtem Sauerstoff und ölbildendem oder dem Pettenkofer'schen Gas entstandene Materie aufgenommen, anfänglich die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister augenblicklich, das einige Tage alt gewordene nur noch unter dem Einflusse der Blutkörperchen bläut und nach wochenlangem Stehen die besagten Reactionen gar nicht mehr hervorbringt, scheint mir eine sehr beachtenswerthe zu seyn, und darauf hinzudeuten, dass beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffes mit ölbildendem Gas nicht augenblicklich sich Ameisensäure bilde, sondern anfänglich C^4H^4 mit $\overset{o}{O}$ als solchem, d. h. in ähnlicher Weise sich vergesellschafte, wie das Terpentinöl, der Aether und, nach meinen neuesten Versuchen, selbst die wässrige phosphorichte Säure mit ozonisirtem Sauerstoff als solchem einige Zeit verbunden seyn können, wesshalb auch die drei genannten

*) Auch die Ameisensäure nicht, mittelst Schwefelsäure aus trockenem Salze abgetrieben, welches beim Neutralisiren der besagten sauren kratzenden Flüssigkeit erhalten wird. Die kratzende Materie verflüchtiget sich beim Eindampfen des gelösten Salzes. S.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

mit $\overset{o}{O}$ behafteten Substanzen als oxydirende Agentien gegen viele andere Materien sich verhalten.

Wie nun der in dem Terpentinöl, Aether und der phosphorichten Säure vorhandene active Sauerstoff je nach Umständen (z. B. bei verschiedenen Temperaturen) langsamer oder rascher oxydirend auf die mit ihm vergesellschafteten Substanzen einwirkt, im Terpentinöl Harz, Wasser, Ameisensäure, Kohlensäure u. s. w., in der phosphorichten Säure Phosphorsäure erzeugend u. s. w., so könnte es auch mit dem ozonisirten ölbildenden Gase geschehen und dasselbe nur allmählig in Ameisensäure sich umsetzen, indem aus seinem $\overset{o}{O}$ O wird.

Dass in der die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister bläuenden Flüssigkeit anfänglich activer Sauerstoff vorhanden ist, beweisen gerade die genannten Reactionen auf das augenfälligste; gewiss ist auch, dass dieser Sauerstoff mit irgend einer Substanz vergesellschaftet ist, und unter den obwaltenden Umständen kann letztere wohl kaum etwas anderes, als ölbildendes Gas seyn.

Die Abnahme des oxydirenden Vermögens der besagten Flüssigkeit mit zunehmendem Alter würde sich einfach aus der allmählig erfolgenden Umsetzung des ozonisirten Elayles in Ameisensäure erklären, und in der That glaube ich auch bemerkt zu haben, dass der Säuregehalt der Flüssigkeit mit dem Aelterwerden derselben etwas zunimmt *).

Auch muss ich hier noch des Umstandes erwähnen, dass die fragliche Flüssigkeit ganz frisch bereitet, d. h. so lange sie noch merklich

*) Dass solche Angaben nicht mit grösserer Bestimmtheit gemacht werden, ist einfach dem leidigen Umstande beizumessen, dass wir bis jetzt unsere Versuche nur mit so äusserst kleinen Mengen ozonisirten Sauerstoffes anstellen können. S.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

viel activen Sauerstoff enthält, also den Jodkaliumkleister oder die Guajaktinctur für sich allein tief bläut, mit Jodkalium erhitzt etwas Jodelayl (Faraday's Jodkohlenwasserstoff) unter Freiwerden von einigem Jod erzeugt, eine Thatsache, welche mir ganz besonders zu Gunsten der Annahme zu sprechen scheint, dass in der besagten Flüssigkeit der ozonisirte Sauerstoff anfänglich als solcher mit ölbildendem Gas vergesellschaftet sey.

Zum Schlusse sey es mir gestattet, noch einige Bemerkungen allgemeiner Art zu machen über die verschiedenen Zustände, in welchen der Sauerstoff in organischen Verbindungen existiren kann.

Gäbe es eine Verbindung z. B. von $C_{20}H_{16}$ mit $2\overset{0}{O}$, so wäre diess ein ozonisirtes Campheröl, und setzte sich dasselbe in $C_{20}H_{16}O_2$ um, so würde es ohne etwas Stoffliches aufzunehmen oder zu verlieren, eine starke Veränderung seiner Eigenschaften erleiden, und namentlich aufhören, ein oxydirendes Agens zu seyn.

Der gewöhnliche Campher ($C_{20}H_{16}O_2$) ist bekanntlich unfähig, irgend eine Materie zu oxydiren, und man hat auch Grund, zu vermuthen, dass derselbe nicht als solcher in dem Campherbaum entstehe, sondern aus einem Campheröl und atmosphärischem Sauerstoff gebildet werde, auf eine ähnliche Weise, wie das Harz aus Terpentinöl.

Von letzterem wissen wir nun, dass es unter geeigneten Umständen eine nicht ganz kleine Menge activen Sauerstoffes enthalten kann, dieser aber allmählig Harz u. s. w. bildet. So dürfte sich auch das ursprünglich im Campherbaum entstehende Campheröl verhalten, d. h. erst mittelst des atmosphärischen Sauerstoffes sich ozonisiren, und dann in Campher umgesetzt werden.

Können wir jetzt kaum mehr umhin anzunehmen, dass der freie

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

und chemisch gebundene Sauerstoff in verschiedenen Zuständen zu bestehen vermöge, und lehrt die Erfahrung, dass namentlich $C_{20}H_{16}$ sowohl mit ozonisirtem als gewöhnlichem Sauerstoff vergesellschaftet seyn kann, so lässt es sich wohl als möglich denken, dass es auch noch andere Fälle gäbe, wo eine und eben dieselbe Substanz selbst in gleichen Aequivalentverhältnissen mit beiden Arten von Sauerstoff Verbindungen eingeht.

Nach solchen Verbindungen zu suchen, welche stofflich gleich, zuständlich aber verschieden sind, scheint mir wohl der Mühe der Chemiker werth zu seyn, da in die Augen springt, dass ihre Auffindung für die Wissenschaft eine nichts weniger als nur kleine Bedeutung haben würde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften - Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: 8

Autor(en)/Author(s): Schoenbein (Schönbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: Mittheilungen über metallische Superoxyde 159-180