

Sitzungsberichte

der

königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1860.

München.

Druck von J. G. Weiss, Universitätsbuchdrucker.

1860.

—
In Commission bei G. Franz.

482

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 21. Juli 1860.

1) Herr Schönbein in Basel übersandte:

„Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.“

I.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist gezeigt worden, dass der Sauerstoff in seinen drei verschiedenen Zuständen ungleich gegen die Brenzgallussäure, Gallussäure und Gallusgerbsäure sich verhalte, nemlich nur \ominus , nicht aber \oplus oder \circ als solche auf diese organischen Materien oxidirend einwirke und bei ihrer scheinbar durch \circ bewerkstelligten Oxidation \oplus zum Vorschein komme, d. h. Wasserstoffsperoxid gebildet werde.

Obwohl in mancher Hinsicht die genannten Säuren von dem im Blauholz enthaltenen Chromogen verschieden sind, so gleichen sich diese Substanzen doch darin sehr stark, dass, in Wasser gelöst, sie Sauerstoff aufnehmen, langsam für sich allein, rasch bei Anwesenheit alkalischer Salzbasen. Diese Aehnlichkeit des Verhaltens liess vermuthen, dass die Oxidation des Hämatoxylines wie diejenige der Brenzgallussäure u. s. w. zu Stande komme und die nachstehenden Angaben werden zeigen, in wie weit meine Vermuthung gegründet war.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

Weisses Filtrirpapier, getränkt mit einer concentrirten Lösung des Hämatoxylines in Aether, erscheint, nachdem getrocknet, nur sehr schwach röthlich gelb gefärbt; eingeführt in stark ozonisirte Luft färbt sich solches Papier schnell: erst rothgelb, dann braunroth, endlich wieder farblos werdend, stark sauer schmeckend und feuchtes Lakmuspapier lebhaft röthend. Noch rascher zeigen diesen Farbenwechsel die mit

Wasser-befeuchteten Streifen des Chromogen-haltigen Papiere, welche deshalb auch als ein sehr empfindliches Ozonreagens dienen können.

Gepulvertes Hämatoxylin, auf einem Uhrschälchen der Einwirkung stark ozonisirter Luft (in einem Ballon) ausgesetzt, färbt sich bald braunroth (wie Eisenoxid), wird feucht, zerfliesst zu einer braunen Masse, die erst zäh ist, dann dünnflüssiger, heller, endlich farblos wird und nun stark sauer schmeckt. Die wässrige Lösung dieser sauren Materie gibt mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag, der bei Zusatz von Salz- oder Salpetersäure wieder verschwindet, was auf Kleesäure schliessen lässt

Kaum wird es nöthig sein, ausdrücklich zu erwähnen, dass ein Strom ozonisirter Luft, durch die wässrige Lösung des Hämatoxylines geleitet, unter Verschwinden von Θ dieselbe rasch färbt und gerade so wie das feste Chromogen verändert.

Aehnlich dem freien — wirkt auch das gebundene Θ kräftigst oxidirend auf das Hämatoxylin ein, wie schon daraus erhellt, dass die wässrige Lösung des Chromogenes durch sämtliche Ozonide selbst bei gewöhnlicher Temperatur tief gefärbt wird. Bequem zeigt man diese Einwirkung an dem vorhin erwähnten Hämatoxylin-haltigen Papier, welches erst mit Wasser befeuchtet und dann mit den festen Ozoniden: den Superoxiden des Manganes, Nickels u. s. w. in Berührung gesetzt wird. Unter diesen Umständen färben sich die mit den Ozoniden belegten Stellen des Papiers rasch roth, gelbbraun u. s. w., je nach der Natur des Θ -haltigen Körpers. Mangan- und Nickelsuperoxid z. B. verursachen einen violetten —, Bleisuperoxid einen gelbbraunen Flecken und taucht man das präparirte Papier in die stark verdünnte Lösung eines Hypochlorites oder der Uebermangansäure, so färbt es sich augenblicklich tiefroth, in verdünnter Eisenoxidsalzlösung tiefviolett, in gleichbeschaffener Chromsäure braunroth u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch die wässrige Lösung des Hämatoxylines beim Zusammenbringen mit den Ozoniden sofort in gleicher Weise verändert wird und letztere hierbei ihres Θ -Gehaltes verlustig gehen. So z. B. werden die Eisenoxidsalze durch das gelöste Chromogen augenblicklich in Oxidulsalze verwandelt.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

Die wässrige Lösung des Chromogenes mit Wasserstoffsuperoxid vermischt, bleibt anfänglich ungefärbt und eben so wird das Hämatoxy-

lin vom wässrigen HO_2 farblos gelöst; damit jedoch diese Wirkungslosigkeit statt finde, ist unerlässlich, dass HO_2 nicht die geringste Spur einer alkalischen Substanz enthalte; denn ist eine solche vorhanden, so tritt sofort tiefe Färbung ein. Das Gemisch von Hämatoxylinlösung und HO_2 , auch wenn abgeschlossen von der Luft, färbt sich allmählich violett, indessen doch nur schwach und langsam und nach Tagen noch lässt sich darin sowohl HO_2 als Hämatoxylin nachweisen.

Wie HO_2 verhält sich das \oplus -haltige Terpentinöl, welches, wie reich es auch an \oplus sein mag, die Chromogenlösung nur schwach und langsam färbt.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zum Hämatoxylin.

In trockenem gewöhnlichem Sauerstoff bleibt das gleichbeschaffene Chromogen unverändert, befeuchtet wird es, wie anfänglich im ozonisirten Sauerstoff, braunroth und zwar im Licht ungleich rascher, als in der Dunkelheit, alles Uebrige sonst gleich; wie schon daraus zu ersehen, dass Chromogen-haltige Papierstreifen in der besonneten Luft viel schneller als in der dunkeln sich färben. Die farblose wässrige Lösung des Hämatoxylines, mit O bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gesetzt, wird nach und nach roth und erscheint nach 24 Stunden tief gefärbt. Sehr wesentlich wird die Färbung durch Erwärmung beschleuniget, so dass farblose Hämatoxylinlösung bei 100° in einer Minute sich eben so tief färbt, als bei gewöhnlicher Temperatur in einem Tag.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen in einer solchen gefärbten Flüssigkeit HO_2 nachzuweisen, unter etwas veränderten Umständen werden aber bei der Einwirkung von O auf gelöstes Hämatoxylin bemerkliche Mengen Wasserstoffsperoxides gebildet, wie nachstehende Angaben zeigen werden.

Schüttelt man 100 Gramme wässriger Hämatoxylinlösung (ein Tausendtel Chromogenes enthaltend) in einer litergrossen Flasche mit fünf bis sechs Tropfen concentrirter Natronlösung und atmosphärischer Luft so lange lebhaft zusammen, bis die Flüssigkeit tief kirschroth gefärbt erscheint (was im Laufe einer halben Minute geschieht) und übersäuert man sie sofort ein wenig mit verdünnter SO_3 , so wird ein gelbgefärbtes Gemisch erhalten, welches folgende Wirkungen hervorbringt:

1. Reiner Aether, mit dem gleichen Volumen unseres Gemisches und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, färbt sich noch deutlich lasurblau und behandelt man den gleichen Aether

einige Male mit frischen Antheilen des Gemisches und gelöster Chromsäure, so erscheint er auf das Tiefste gebläut.

2. Das Gemisch entfärbt die Kalipermanganatlösung unter noch bemerkbarer Entbindung von O-Gas.

3. Das Gemisch, mit Indigolösung bis zu merklich starker Grünung versetzt, wird für sich allein nur allmählich wieder gelb, rasch dagegen bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

4. Durch kurzes Schütteln mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. verliert das Gemisch die Fähigkeit die erwähnten Wirkungen hervorzubringen.

Diese Thatsachen lassen, denke ich, keinen Zweifel darüber walten, dass während der scheinbar durch O unter dem Einflusse des Natrons bewerkstelligten Oxidation des Hämatoxylines merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides sich bilden, wie überhaupt die voranstehenden Angaben zeigen, dass im Wesentlichen die drei allotropen Modificationen des Sauerstoffes zum besagten Chromogen wie zur Brenzgallussäure oder zum Indigoweiss sich verhalten, wesshalb ich geneigt bin, anzunehmen, dass auch der Oxidation des Hämatoxylines die chemische Polarisirung des neutralen Sauerstoffes vorausgehe und jene nur durch Θ bewerkstelliget werde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich mit dem Chromogen des Fernambukes, wie dasselbe mittelst Aethers aus diesem Holze gezogen wird, einige Versuche angestellt habe, deren Ergebnisse zeigten, dass es auf eine dem Hämatoxylin ganz ähnliche Weise sich verhalte.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Anilin.

Das Anilin, in so vieler Hinsicht eine der merkwürdigsten organischen Verbindungen, bietet ein ganz besonderes Interesse dar durch die eigenthümlichen Beziehungen, in welchen zu dieser Materie die drei Modificationen des Sauerstoffes stehen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes.

Ein mit farblosem Anilin getränkter Streifen weissen Filtrirpapiers in stark ozonisirte Luft eingeführt, fängt sofort sich zu färben an: erst bräunlich roth, dann braunroth rasch in tiefbraun übergehend und ich will gleich hier bemerken, dass dieser raschen und starken Färbung

halber das Anilin zu den empfindlichsten Ozonreagentien gehört und in dieser Beziehung der Brenzgallussäure oder dem Hämatoxylin allerwenigstens gleichkommt. In Folge dieser oxidirenden Einwirkung von Θ auf das Anilin bildet sich zunächst eine feste tiefbraune Substanz, welche in Wasser kaum löslich ist, reichlich aber vom Anilin selbst, wie auch vom Weingeist und Aether aufgenommen wird, wodurch diese Flüssigkeiten tiefbraunroth sich färben.

Kaum dürfte nöthig sein ausdrücklich zu bemerken, dass ein durch Anilin geleiteter Strom stark ozonisirter Luft die Flüssigkeit rasch tiefbraunroth färbt in Folge der Bildung der vorhin erwähnten harzigen Materie; es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass während der Einwirkung des Ozones auf das Anilin noch anderweitige Oxidationserzeugnisse entstehen, welche wohl verdienten näher untersucht zu werden. Für diejenigen, welche einer solchen Arbeit später sich unterziehen sollten, bemerke ich, dass auch die besagte harzige Substanz bei längerer Einwirkung von Θ zerstört wird, wie daraus erhellt, dass ein mit Anilin getränkter Papierstreifen, lange genug in einer kräftigen Ozonatmosphäre gehalten, wieder vollkommen sich ausbleicht und nun eine das Lakmuspapier stark röthende Substanz enthält, welche wahrscheinlich Kleesäure ist.

Aehnlich dem freien — wirkt auch das gebundene Θ auf das Anilin ein, wie aus der Thatsache abzunehmen, dass diese Materie schon bei gewöhnlicher Temperatur von sämtlichen Ozoniden verharzt, d. h. gerade so wie durch freies Θ gebräunt wird, wobei selbstverständlich die Ozonide ihr Θ verlieren. In bequemer Weise lässt sich diess so zeigen, dass man auf Uhrschälchen kleine Mengen der Ozonide des Goldes und Silbers, der Superoxide des Bleies, Manganes, Nickels u. s. w. bringt, und mit einigen Tropfen Anilines übergießt, unter welchen Umständen diese Flüssigkeit unverweilt sich bräunt. Wässrige Uebermangansäure oder gelöstes Kalipermanganat mit Anilin zusammengeschüttelt, gibt augenblicklich einen tiefbraunen aus Manganoxid und dem braunen Harze bestehenden Niederschlag, aus welchem mittelst Weingeistes die harzige Substanz leicht sich ausziehen lässt.

NO_4 (für mich $\text{NO}_2 + 2 \Theta$) zeichnet sich unter den Ozoniden ganz besonders durch Energie seiner Einwirkung auf das Anilin aus und darf in dieser Beziehung dem Ozon selbst verglichen werden. Führt man

in eine Flasche, so wenig NO_4 -Dampf enthaltend, dass man ihn kaum riecht, geschweige sieht, einen mit farblosem Anilin getränkten Papierstreifen ein, so säumt dieser nicht, sich wie in ozonisirter Luft zu färben und ist das Gefäss von NO_4 auch nur schwach gefärbt, so wird darin der anilinhaltige Streifen beinahe augenblicklich braun unter Bildung dicker das Papier umqualmender Dämpfe und in noch concentrirterem NO_4 -Dampf ist die Wirkung so rasch und heftig, dass der Anilinstreifen sofort braunschwarz wird.

Bekanntlich vermag Θ als solches mit dem Guajakharze sich zu verbinden und ein organisches Ozonid zu bilden, welches tiefblau gefärbt und in Weingeist löslich ist. Wie nun das Anilin den unorganischen Ozoniden ihr Θ gierigst entzieht, so auch dem besagten Θ -haltigen Harze, woher es kommt, dass die (mittelst $\text{PbO} + \Theta$, $\text{MeO} + \Theta$ u. s. w.) auf das Tiefste gebläute Guajakinctur durch Anilin beinahe augenblicklich gelbbraun gefärbt wird.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes.

Während voranstehenden Angaben zufolge sowohl freies — als gebundenes Θ kräftigst oxidirend auf das Anilin einwirken, verhalten sich die sämtlichen Θ -haltigen Sauerstoffverbindungen gegen dasselbe unthätig. So vermag z. B. $\text{HO} + \Theta$ Tage lang mit Anilin in Berührung zu stehen, ohne dass jenes merklich zersetzt oder dieses verharzt würde. Eben so wenig wirkt $\text{KO} + 2 \Theta$, $\text{Na}_2 \text{O}_2 + \Theta$ oder $\text{BaO} + \Theta$ oxidirend auf das Anilin ein, wie schon daraus erhellt, dass die genannten Superoxide dasselbe ungefärbt lassen. Das sogenannte ozonisirte Terpentinöl enthält seinen übertragbaren Sauerstoff im Θ -Zustand und ist somit ein organisches Antozonid. Wie nun $\text{HO} + \Theta$ u. s. w. gegen das Anilin chemisch unthätig sich verhält, so das besagte Terpentinöl, wie reichlich dasselbe auch mit Θ beladen sein mag, wesshalb sich beide Flüssigkeiten ohne Färbung vermischen lassen und dem Oel sein Θ durch das Anilin nicht entzogen wird.

Diese Thatsachen scheinen mir ausser Zweifel zu stellen, dass der positiv active Sauerstoff zum Anilin wie zur Brenzgallussäure u. s. w.

sich verhalte, d. h. dass \oplus als solches auf diese sonst so sauerstoffgerigen Materien keine oxidirende Wirkung hervorbringe.

Das Verhalten des neutralen Sauerstoffes.

Scheinbar vermag der neutrale Sauerstoff als solcher auf das Anilin chemisch einzuwirken, da bekanntlich letzteres in Berührung mit reinem oder atmosphärischem O allmählich sich färbt und verharzt, was sicherlich eine Oxidationswirkung ist. Ich finde nun, dass diese Veränderung im Lichte rascher als in der Dunkelheit erfolgt, alles Uebrige sonst gleich. Fünfzig Gramme farblosen Anilines in einer halbliterngrossen weissen Flasche mit atmosphärischem O jeweilen geschüttelt, erschienen nach viertägigem Stehen im zerstreuten Licht beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tief braunroth gefärbt, während Anilin, unter sonst gleichen Umständen, aber im Dunkeln gehalten, sich nur wenig verändert zeigte.

Nach meinen Beobachtungen findet auch die Verharzung und die mit ihr Hand in Hand gehende Beladung des Terpentinöles mit \oplus im Lichte ungleich rascher als in der Dunkelheit statt, wie überhaupt beleuchtetes O in vielen Fällen wie \ominus wirkt und Oxidationen bewerkstelliget, welche bei Abwesenheit des Lichtes entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam erfolgen.

Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass auf das Anilin O als solches keine oxidirende Wirkung hervorbringe und die Verharzung dieser Materie wie diejenige des Terpentinöles zu Stande komme (man sehe den Abschnitt „Terpentinöl“ in meiner neulichen Abhandlung „Ueber die langsame Oxidation organischer Materien“).¹

(1) Das Anilin hat in neuester Zeit für die Färberei die grösste Wichtigkeit erlangt und zu tiefgreifenden Veränderungen auf diesem Gebiet der Technik geführt, wie ich mich hievon in unsern hiesigen grossen Seidefärbereien durch den Augenschein zu überzeugen täglich Gelegenheit finde. Es wird nemlich von dieser Materie zum Behufe der Hervorbringung der glänzendsten Farben (auf Seide und Wolle), namentlich der rothen, der ausgedehnteste Gebrauch gemächt und ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass diess im Wesentlichen auf einer Oxidation des Anilines beruht, bewerkstelliget durch Sauerstoffverbindungen, welche in die Classe der Ozonide gehören.

Wie man aus voranstehenden Mittheilungen ersieht, häufen sich rasch die Thatsachen an, welche auf das Augenfälligste zeigen, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffes zu andern Körpern mit den allotropen Zuständen dieses Elementes auf das Engste zusammenhängt; auch ist nicht im Mindesten daran zu zweifeln, dass die Zahl derartiger Thatsachen mit jedem Tage noch mehr wachse. Wir werden uns desshalb wohl auch bald dazu bequemen müssen, unsere bisherigen Vorstellungen über das, was man „chemische Verwandtschaft“ zu nennen pflegt, entweder wesentlich zu verändern oder gar aufzugeben. Ich wenigstens bekenne offen, dass es mir unmöglich ist, einen klaren Begriff z. B. von dem Worte Verwandtschaft des Sauerstoffes zum Phosphor u. s. w. zu machen, wenn damit noch irgend etwas Anderes als rein Thatsächliches ausgedrückt werden soll, wie ich auch nicht verhehlen will, dass überhaupt der nächste Grund der chemischen Verbindbarkeit der Stoffe für mich noch tiefstes Geheimniss ist.

III.

Ueber Stickwasserstoffsuperoxid und die Oxidationsstufen des Stickstoffes.

Vom Stickoxid ist bekannt, dass es mit freiem gewöhnlichem Sauerstoff sofort die sogenannte Untersalpetersäure bildet, und da die Hälfte des Sauerstoffgehaltes dieser Verbindung wieder leicht auf eine Reihe oxidirbarer Materien sich übertragen lässt unter Ausscheidung von NO_2 , überhaupt in einer grossen Anzahl von Fällen wie freies Θ sich verhält, so betrachte ich schon längst die besagte Verbindung als $\text{NO}_2 + 2 \Theta$.

Die Fähigkeit des Stickoxides freies O augenblicklich in Θ überzuführen, liess vermuthen, dass es auch das an HO gebundene Θ aufzunehmen und in Θ zu verwandeln vermöge, was mich veranlasste, das Verhalten von NO_2 zu HO_2 näher zu untersuchen. Lässt man Stickoxidgas durch wässriges Wasserstoffsuperoxid gehen, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche stark sauer schmeckt, die Guajaktinctur auf das Tiefste bläut, durch Chromsäure nicht mehr lasurblau gefärbt wird, unter stürmischer Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat Jod aus dem Jodkalium abscheidet, daher den Jodkaliumkleister auf das Tiefste

bläut, und ebenfalls unter lebhaftester Entwicklung von NO_2 und Bildung von Kalisalpeter das gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid verwandelt.

Unlängst habe ich gezeigt, dass die Brenzgallussäure, wie durch freies Θ so auch durch die sämtlichen Ozonide rasch zerstört und zunächst zu Huminsubstanzen oxidirt werde. Feste Brenzgallussäure in unsere saure Flüssigkeit eingeführt, verursacht eine stürmische Entbindung von NO_2 -Gas und wird sofort zu Huminsubstanzen oxidirt, welche die Flüssigkeit braunroth färben.

Da die reine verdünnte Salpetersäure keine der erwähnten Oxidationswirkungen hervorbringt, namentlich nicht den Jodkaliumkleister bläut oder auf die Brenzgallussäure oxidirend einwirkt, welche Säure nach meinen Versuchen selbst in einem Gemisch, das auf einen Raumtheil NO_5 von 1,35 drei Raumtheile Wassers enthält, sich auflöst, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, so kann das oxidirende, in unserer wasserreichen sauren Flüssigkeit enthaltene Agens nicht die Salpetersäure sein. Was aber sonst? Von NO_3 und NO_4 weiss man, dass sie mit HO nicht zusammen bestehen können und allgemein wird angenommen, dass bei Anwesenheit von verhältnissmässig viel Wasser beide Verbindungen in Salpetersäure und Stickoxid sich umsetzen.

Dieser Annahme gemäss dürfte beim Zusammentreffen von NO_2 mit wasserreichem HO_2 , wie dasjenige war, dessen ich mich bei meinen Versuchen bediente, weder NO_3 noch NO_4 sich bilden und sollte nur Salpetersäure entstehen, indem sich NO_2 und 3HO_2 in NO_5 und 3HO umsetzten.

Nach meinem Dafürhalten lassen sich die vorhin erwähnten Oxidationswirkungen unserer sauren Flüssigkeit und die mit ihnen zusammenfallende Entbindung von NO_2 genügend durch die (von mir schon vor Jahren gemachte) Annahme erklären, dass es eine Verbindung von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ (Stickwasserstoffsperoxid) gebe und eben diese es sei, welcher die besagte Flüssigkeit ihr ausgezeichnetes Oxidationsvermögen verdanke.

Da diese Verbindung die wesentlichsten Oxidationswirkungen des freien Θ hervorbringt, das Stickoxid aber für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) gegen oxidirbare Substanzen gleichgiltig sich verhält, somit das oxidirende Vermögen in etwas Anderem d. h. in HO_2 zu suchen ist, letzteres aber mittelst der bekannten Reagentien (Chrom-

säure u. s. w.) in unserer sauren Flüssigkeit sich nicht mehr nachweisen lässt, so dürfen wir wohl annehmen, dass durch die Vergesellschaftung von $\text{HO} + \text{⊕}$ mit NO_2 das ⊕ des Wasserstoffsperoxides in ⊖ übergeführt werde und unsere Verbindung somit $\text{NO}_2 + \text{HO} \text{⊖}$ sei, welche Annahme noch besonders durch die Thatsache unterstützt werden dürfte, dass wässriges $\text{HO} + \text{⊕}$ als solches, auch bei Anwesenheit von reiner Salpetersäure u. s. w. völlig gleichgiltig gegen die Brenzgallussäure sich verhält, während auf dieselbe alle ⊖ -haltigen Materien oxidirend einwirken.

Ausser $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ enthält unsere Flüssigkeit aber auch noch Salpetersäure, deren Bildung aus folgenden Gründen sich leicht begreift. Wird in hinreichender Menge HO_2 zu besagter Flüssigkeit gefügt, so verliert sie die Fähigkeit, die Guajaktinktur und den Jodkaliumkleister zu bläuen, die Brenzgallussäure zu oxidiren u. s. w., d. h. sie verhält sich nur wie reine verdünnte Salpetersäure, woraus erhellt, dass unsere oxidirende Verbindung durch Aufnahme von Sauerstoff aus $\text{HO} + \text{⊕}$ zu NO_5 sich oxidirt. In dieser Beziehung ist noch zu bemerken, dass auch bei Anwesenheit einer hinreichenden, ja überschüssigen Menge von Wasserstoffsperoxid besagte Oxidation nicht augenblicklich erfolgt, d. h. $\text{NO}_2 + \text{HO} \text{⊖}$ und $\text{HO} + \text{⊕}$ als solche einige Zeit neben einander bestehen können, wie daraus abzunehmen, dass mit Hilfe der Chromsäurelösung und des Jodkaliumkleisters in dem Gemisch jene Verbindungen leicht sich nachweisen lassen: $\text{HO} + \text{⊕}$ dadurch, dass reiner Aether mit dem Gemisch und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammen geschüttelt, noch lasurblau sich färbt und $\text{NO}_2 + \text{HO} \text{⊖}$ dadurch, dass das Gemisch den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut oder die Brenzgallussäure bräunt. Ich muss jedoch beifügen, dass unter den erwähnten Umständen die vollständige Oxidation des Stickwasserstoffsperoxides zu Salpetersäure ziemlich rasch erfolgt.

Die aus NO_2 und wässrigem HO_2 erhaltene Flüssigkeit, abgeschlossen von O und aufbewahrt in der Kälte, behält ihr eminent oxidirendes Vermögen lange bei, doch entbindet sich aus ihr NO_2 , langsamer bei niedriger — rascher bei erhöhter Temperatur und wird nach Massgabe ihres Verlustes an NO_2 deren Oxidationsvermögen geschwächt, was zeigt, dass das Stickwasserstoffsperoxid in Salpetersäure und Stickoxid sich

umzusetzen vermag. Schüttelt man unsere Flüssigkeit mit verhältnissmässig grossen Mengen von O zusammen, so nimmt ihr oxidirendes Vermögen rasch ab, was selbstverständlich auf der unter diesen Umständen erfolgenden Umwandlung des Stickwasserstoffsperoxides in Salpetersäure beruht; bis jedoch die letzten Spuren von $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ verschwunden sind, d. h. der Jodkaliumkleister von der Flüssigkeit nicht mehr gebläuet wird u. s. w., können Tage vergehen.

Eine Flüssigkeit, vollkommen gleich der beschriebenen, erhält man beim Vermischen der Untersalpetersäure mit Wasser, in welchem Verhältnisse diess auch geschehen möge und schon vor Jahren habe ich gezeigt, dass je nach der Art der Vermischung beider Flüssigkeiten hierbei mehr oder weniger NO_2 entbunden werde. Lässt man in möglichst kaltes Wasser langsam und tropfenweise flüssiges NO_4 fallen, so findet so gut als gar keine Gasentwicklung statt, während bekanntlich NO_2 mit stürmischer Heftigkeit sich entbindet, falls man die besagten Flüssigkeiten in umgekehrter Weise mischt. Wie und in welchem Verhältnisse man aber auch dieselben zusammenbringen mag, immer erhält man ein Gemisch, das ausser der Salpetersäure noch eine Stickstoffverbindung enthält, welche unter Entwicklung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, das Kaliumeisencyanür in das rothe Cyanid überführt u. s. w. und die ich desshalb ebenfalls für $\text{NO}_2 + \text{HO}\Theta$ halte. Wird Untersalpetersäure, welche der oben angegebenen Gründe wegen für mich $\text{NO}_2 + 2 \Theta$ ist, mit Wasser in der Art gemischt, dass keine merkliche Entbindung von NO_2 stattfindet, so setzen sich nach meinem Dafürhalten 2NO_4 und 2NO in $\text{NO}_5 + \text{HO}$ (für mich $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$) und $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ um, während bei einer andern Mischungsweise verhältnissmässig mehr Salpetersäure, weniger Stickwasserstoffsperoxid gebildet und desshalb mehr Stickoxid ausgeschieden wird.

Da das eine Sauerstoffäquivalent, enthalten in dem an NO_2 gebundenen HO_2 chemisch wirksamer ist, alle übrigen Umstände und namentlich der Wassergehalt sonst gleich, als das entsprechende Sauerstoffäquivalent des mit NO_4 vergesellschafteten HO_2 , so wirkt auch stark wasserhaltiges $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ auf eine Reihe von Substanzen oxidirend ein, gegen welche gleich verdünntes $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ sich gleichgiltig verhält und hieraus erklären sich die hauptsächlichsten Oxidationswirkungen unseres sauren Gemisches, was ich an einem einzigen Beispiel zeigen will. Es enthalte bei noch starkem Wassergehalt das besagte

Gemisch $\text{NO}_4 + \text{HO}_2$ und $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ und man bringe damit KJ in Berührung, so wird das Ganze sofort in Kalinitrat, Wasser, Stickoxidgas und Jod sich umsetzen.

Meinen früheren Mittheilungen gemäss vermag der Aether dem Wasser das mit dieser Flüssigkeit vermischte Wasserstoffsuperoxid zu entziehen und können AeO und HO_2 als solche neben einander bestehen. Es für möglich haltend, dass der Aether in gleicher Weise auch $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ aus dessen wässriger Lösung aufnehme, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, deren Ergebnisse nach meinem Dafürhalten zu Gunsten meiner Vermuthung sprechen.

Wird das erwähnte stark mit Wasser verdünnte, aus NO_2 und HO_2 oder aus NO_4 und HO enthaltene saure Gemisch mit seinem mehrfachen Volumen Aethers zusammenschüttelt, so verliert es das Vermögen, die Guajaktinctur oder den Jodkaliumkleister zu bläuen, das gelbe Blutlaugensalz unter NO_2 -Entbindung in das rothe Cyanid überzuführen u. s. w., während der obenauf schwimmende Aether folgende Eigenschaften besitzt.

1. Sein Geruch ist von demjenigen des Aethers nicht zu unterscheiden und erinnert auch nicht entfernt an das so eigenthümlich riechende salpetrichsaure Aethyloxid.

2. Er röthet nur schwach das Lakmuspapier, was von kleinen Mengen beigemischter Salpetersäure herrührt, welche durch Schütteln mit wenig Kalilösung sofort entfernt werden können.

3. Durch Chromsäurelösung wird er nicht gebläut.

4. Gegen reines Jodkalium verhält sich der vollkommen entsäuerte Aether gleichgiltig, wie schon daraus erhellt, dass in ihm ein Krystall dieses Salzes durchaus ungefärbt bleibt; fügt man aber reine verdünnte NO_5 , SO_3 , HCl u. s. w. zu, so findet beim Zusammenschütteln der Flüssigkeiten unter Entbindung von NO_2 und Bildung von Kalinitrat u. s. w. eine Ausscheidung von Jod statt, welches vom vorhandenen Aether aufgenommen wird. Jodkaliumkleister wird desshalb durch den säurefreien Aether nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. auf das Tiefste gebläut.

5. Der entsäuerte Aether wirkt nicht oxidirend auf das Kaliumeisen-cyanür ein, thut diess aber sofort bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure u. s. w., unter welchen Umständen das rothe Cyanid nebst Kalisulfat u. s. w. gebildet und NO_2 entbunden wird.

6. Der entsäuerte Aether nimmt die Brenzgallussäure unverändert

in sich auf, damit eine farblose Lösung bildend; fügt man aber derselben verdünnte NO_5 , SO_3 u. s. w. zu und schüttelt die Flüssigkeiten zusammen, so wird unter Entbindung von NO_2 die Brenzgallussäure sofort zu Huminsubstanzen oxidirt, welche sich in der sauren Flüssigkeit lösen und dieselbe gelb färben.

7. Auf die Indigotinctur wirkt unser Aether (etwas langsam) bleichend ein, wie daraus abzunehmen, dass mittelst derselben mässig stark gebläute und in dem Dampfe des Aethers aufgehängene Papierstreifen im Laufe einiger Stunden vollkommen weiss werden.

8. Entsäuerter Aether lässt die Guajaktinctur ungefärbt, färbt dieselbe aber beim Zufügen verdünnter SO_3 u. s. w. (vorübergehend) blau.

9. Beim Schütteln des entsäuerten Aethers mit gelösten Alkalien entstehen Nitrite.

10. Von der Luft vollkommen abgeschlossen, bleibt der entsäuerte Aether unverändert; in Berührung mit reinem oder atmosphärischem O wird derselbe allmählich sauer in Folge der Bildung von Salpetersäure. Von dieser Säuerung überzeugt man sich einfach so, dass man einige Tropfen des säurefreien Aethers in eine O-haltige Flasche fallen lässt und darin einen feuchten Streifen blauen Lakmuspapieres aufhängt, welcher unter diesen Umständen schon im Laufe einer halben Stunde lebhaft roth wird. Hiemit hängen nun folgende Wirkungen des besagten Aethers zusammen: Jodkaliumkleister mit dem Aether vermischt, bläut sich allmählich an der Luft; feuchtes Ozonpapier in den Dampf des Aethers eingeführt, wird nur allmählich, dagegen rasch blau, wenn es vorher mit verdünnter NO_5 , SO_3 u. s. w. benetzt worden. Die farblose Lösung der Brenzgallussäure in dem entsäuerten Aether bräunt sich nach und nach an der Luft und eben so ein mit wässriger Brenzgallussäure getränkter Papierstreifen in dem lufthaltigen Dampfe des Aethers; rasch dagegen findet diese Färbung an Streifen statt, welche mit farbloser NO_5 - oder SO_3 -haltiger Brenzgallussäurelösung getränkt worden. Wie man leicht begreift, werden die erwähnten, nur bei Luftzutritt erfolgenden Oxidationswirkungen unseres Aethers durch die Salpetersäure eingeleitet, welche unter diesen Umständen erzeugt wird.

11. Der entsäuerte Aether ist der Destillation fähig, ohne dadurch merklich verändert zu werden, wie daraus hervorgeht, dass die Eigenschaften der destillirten und undestillirten Flüssigkeit vollkommen gleich sind.

Aus den mitgetheilten Thatsachen erhellt, dass in dem besagten

Aether eine oxidirende stickstoffhaltige Materie enthalten ist, weil sonst bei der Einwirkung auf das Jodkalium (unter Mitwirkung von SO_3 u. s. w.) kein NO_2 sich entbinden könnte und ist des Weiteren abzunehmen, dass diese Materie schon deshalb nicht die Salpetersäure sei, weil Aether, der mit reiner verdünnter NO_5 auch noch so lange geschüttelt worden, die beschriebenen Oxidationswirkungen nicht hervorzubringen vermag.

Möglicher Weise könnte die fragliche Verbindung salpetrichsaures Aethyloxid sein, welches nach meinen Versuchen in der That auch alle die erwähnten Oxidationswirkungen unseres Aethers verursacht: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium bei Anwesenheit verdünnter SO_3 , NO_5 u. s. w. unter Entbindung von NO_2 ; Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in das Rothe unter denselben Umständen u. s. w. Die Thatsache jedoch, dass unser Aether wie gewöhnlicher und nicht entfernt nach Salpeteräther riecht, auch meines Wissens das freie Aethyloxid mit keiner Säure zu einer zusammengesetzten Aetherart sich unmittelbar vereinigen kann, lässt mich daran zweifeln, dass der in Rede stehende Aether seine oxidirenden Eigenschaften einem Gehalte von salpetrichsaurem Aethyloxid verdanke und vermuthen, in demselben sei $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ bloss gelöst enthalten. Die Eigenschaft des gewöhnlichen Aethers HO_2 und $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ aus ihren wässrigen Lösungen aufzunehmen, dürfte wohl zusammenhängen mit seinem Vermögen Brom und Jod, wie auch Chromsäure und Eisenchlorid dem Wasser zu entziehen, ohne dass er mit diesen Materien eigentlich chemische Verbindungen eingienge. Deshalb bin ich auch geneigt anzunehmen, dass weder HO_2 noch $\text{NO}_2 + \text{HO}_2$ an den Aether chemisch gebunden, sondern in letzterem nur gelöst sei. Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde folgen, dass das von mir angenommene Stickwasserstoffsperoxid keine saure Verbindung sei, insofern deren Lösung in Aether weder sauer schmeckt noch das feuchte Lakmuspapier röthet. Natürlich kann nur eine genaue Analyse des fraglichen Aethers entscheiden, welche Sauerstoffverbindung er noch neben dem Aethyloxid enthalte.

Es sei mir gestattet, an die voranstehende Mittheilung noch einige Bemerkungen über die Oxidationsstufen des Stickstoffes zu knüpfen, welche sicherlich zu den wichtigsten der uns bekannten Sauerstoffverbindungen gehören, wesshalb sie auch seit ihrer Entdeckung Gegenstand vielfachster Untersuchung der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen sind und in der neuern Geschichte der Wissenschaft eine nicht unbe-

deutende Rolle gespielt haben. Dessenungeachtet sind wir aber, fürchte ich, doch noch weit davon entfernt, besagte Oxidationsstufen genau zu kennen, namentlich mit Bezug auf die Zustände, in welchen der Sauerstoff darin enthalten ist; wie in dieser Hinsicht überhaupt die sämtlichen Sauerstoffverbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen sind.

Denn offenbar genügt es heute nicht mehr, nur die stöchiometrischen Verhältnisse zu kennen, nach welchen ihre Bestandtheile verbunden sind oder den Zusammensetzungstypus festzusetzen, welchem sie etwa entsprechen möchten; wir sollten auch mit den Zuständen bekannt sein in welchen darin der eine oder der andere ihrer Grundbestandtheile existirt.

So lange man noch nichts von der Fähigkeit der Elementarstoffe wusste, verschiedene (allotrope) Zustände anzunehmen, konnte von Untersuchungen dieser Art auch keine Rede sein, und wenn ich mich nicht irre, war es Berzelius, welcher zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass ein der Allotropie fähiger Körper seine eigenthümlichen Zustände auch in Verbindungen beizubehalten vermöge. Bis jetzt hat man diesem Gedanken nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt; denn man darf wohl sagen, dass, wenige Ausnahmen abgerechnet, noch so gut als keine Forschungen in dieser Richtung angestellt worden sind, obwohl an der Allotropie selbst jetzt Niemand mehr zu zweifeln scheint.

Wie dunkel aber auch dermalen dieser Gegenstand noch für uns ist, so wissen wir mit Sicherheit doch so viel, dass das gleiche Element, je nachdem es so oder anders, mit dieser oder jener Materie vergesellschaftet ist, seiner chemischen Wirksamkeit nach sehr ungleichartig sich verhält. Ebenso ist es eine wohlbekannte Thatsache, dass verschiedene Antheile des gleichen, in einer Verbindung enthaltenen Grundstoffes in chemischer Hinsicht sehr verschiedenartig wirken und es wäre nicht unmöglich, dass der nächste Grund dieser Ungleichheit in der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines solchen Elementes läge.

Eine derartige Verschiedenheit des chemischen Verhaltens zeigt namentlich der gebundene Sauerstoff und die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand haben mich zu der Annahme geführt, dass dieses Element in drei wesentlich voneinander verschiedenen Zuständen mit andern Stoffen verbunden sein könne: als O, Θ und Θ und zwar so, dass gewisse Sauerstoffverbindungen nur O, andere

nur \ominus oder auch \oplus , noch andere zugleich \circ und \oplus , oder \circ und \ominus , ja einige selbst \circ , \oplus und \ominus enthalten.

Nach meinem Ermessen darf nur diejenige Verbindung, deren ganzer Sauerstoffgehalt in chemischer Hinsicht durchaus gleichartig sich verhält, als ursprüngliche Oxidationsstufe eines Stoffes gelten, welches auch der Zustand des in ihr enthaltenen Sauerstoffes sein mag.

HO, BaO, MnO, PbO u. s. w. wären demnach als primitive Oxidationsstufen des Wasserstoffes, Bariums u. s. w. zu betrachten, dagegen HO₂, BaO₂, MnO₂, PbO₂ u. s. w. als sekundäre = HO + \oplus , BaO + \oplus , MnO + \ominus , PbO + \ominus u. s. w. anzusehen. Von diesem Gesichtspunkte aus die Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe betrachtet, würde es nur zwei primitive Oxidationsstufen jenes Elementes geben: NO, NO₂ und wären NO₃, NO₄ und NO₅ für sekundäre zu halten. Das Stickoxidul und Stickoxid enthalten ihren Sauerstoff im unthätigen oder \circ -Zustande, wie daraus abzunehmen, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur weder wie \oplus noch wie \ominus wirken. Da die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Untersalpetersäure in einer grossen Anzahl von Fällen wie \ominus sich verhält, so ist, wie bereits erwähnt, die Verbindung für mich NO₂ + 2 \ominus und somit eine sekundäre Oxidationsstufe des Stickstoffes. Was die salpetrichen Säure betrifft, so kann man sie ebenso gut für 2 NO₂ + 2 \ominus (oder wenn man lieber will für NO₄ + NO₂) als für NO₃ ansehen und in der That spricht auch die Bildungs- und Zersetzungsweise dieser Verbindung mehr für erstere als letztere Annahme.

Noch weniger als NO₃ und NO₄ kann die wasserfreie Salpetersäure als primitive Oxidationsstufe des Stickstoffes in meinem Sinne gelten; denn wohl bekannt ist, dass unter dem Einfluss der Wärme sie leicht in NO₄ und \circ zerfällt, woraus allein schon erhellt, dass ein Sauerstoffäquivalent dieser Säure in einem Zustande sich befindet, verschieden von demjenigen der übrigen vier Aequivalente. Da ich annehme, dass NO₄ selbst = NO₂ + 2 \ominus sei und aus früher angegebenen Gründen das Bestehen von Verbindungen, in welchen gleichzeitig \circ , \oplus und \ominus vorhanden sind, für höchst wahrscheinlich halte, so bin ich geneigt zu vermuthen, dass wir in der Salpetersäure eine derartige Verbindung haben, die wasserfreie Säure somit (NO₂ + 2 \ominus) + \oplus und ihr Mono-

hydrat ($\text{NO}_2 + 2 \Theta$) + $\text{HO}\Theta$ oder untersalpetersaures Wasserstoff-superoxid sei, welches bekanntlich aus NO_4 und HO_2 ebenso gut als aus NO_5 und HO sich bilden lässt.

Von einer andern Betrachtungsweise geleitet, hat auch Herr Städeler unlängst die Ansicht ausgesprochen, dass es nur drei primitive Oxidationsstufen des Stickstoffes gebe: NO , NO_2 und NO_4 und NO_3 und NO_5 nicht länger für solche zu halten seien. Schon vor Jahren suchte ich die gleiche Ansicht geltend zu machen (man sehe Poggendorff's Annalen, Band LXVII, 1846); es liessen jedoch die damals herrschenden theoretischen Lehren nicht hoffen, dass dieselbe von den Chemikern beachtet werde; galten doch noch zu jener Zeit die Nitrite und Nitrate als die unumstösslichsten Beweise für das Bestehen von NO_3 und NO_5 als ursprünglicher Oxidationsstufen des Stickstoffes und sah man NO_4 als eine Verbindung von NO_3 und NO_5 an. Seither ist diess freilich anders geworden: lang festgehalten und von den höchsten Autoritäten der Wissenschaft ausgegangene Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der Elemente sind nun bei Seite geschoben und Lehrsätze, welche vor kurzem noch allgemeine Geltung hatten, werden jetzt in das Gebiet der Irrthümer verwiesen. So gibt es in Folge dieser Wandelung der Ansichten heute auch keine Nitrite und Nitrate im frühern Sinne des Wortes mehr und sind nun diese Verbindungen zu Wasser geworden.

Wenn aber jetzt viele Chemiker dafür halten, es fromme der Wissenschaft, anscheinend ungleichartigste Dinge für chemisch gleichwerthig zu setzen und z. B. anzunehmen, dass die wasserfreie Salpetersäure, ihr Monohydrat, die Nitrite und Nitrate, der Weingeist und Aether und noch hundert andere voneinander toto coelo verschiedene Verbindungen nach dem Vorbilde des Wassers chemisch aufgebaut seien, so möchte es wohl auch mir vergönnt sein, eine Ansicht über die Zusammensetzungsweise der Sauerstoffverbindungen im allgemeinen und die Oxidationsstufen des Stickstoffes im besondern von dem Standpunkt aus mir zu bilden, auf welchen die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchungen über den Sauerstoff mich gestellt haben; Ergebnisse, von denen ich glaube, dass sie nicht unbeachtet bleiben dürfen, wenn es sich um eine genauere Kenntniss der Sauerstoffverbindungen und die Aufstellung ihrer Zusammensetzungsformeln handelt.

Ich bin jedoch weit entfernt zu glauben, dass unsere Kenntnisse bereits so weit gediehen seien, um die bezeichneten Aufgaben schon

jetzt genügend lösen zu können und fürchte deshalb, dass auch die heutigen Vorstellungen über die Zusammensetzungs- und Existenzweise der Elemente in chemischen Verbindungen das Schicksal ihrer unmittelbaren Vorgängerinnen theilen und über kurz oder lang andern Anschauungsarten Raum gemacht haben werden. In Betracht der Jugendlichkeit der Chemie als Wissenschaft und der Schwierigkeit ihrer Probleme hat man sich aber über diesen raschen Wechsel der Ansichten nicht zu verwundern; bezeugt derselbe doch augenfälligst das Bewusstsein der grossen Lückenhaftigkeit unseres theoretischen chemischen Wissens und ist eben dieses Bewusstsein kräftigster Sporn zur Forschung, erste Bedingung des Fortschrittes.

2) Herr Pettenkofer hielt einen Vortrag

a) „Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.“

Nach gewöhnlicher Ansicht hat die freie Kohlensäure, der Brunnengeist der Alten, grossen Einfluss auf den Wohlgeschmack eines Trinkwassers. Wenn man zwischen mehreren Quellen wählen kann, so wird man immer der kohlensäurereicheren den Vorzug geben. Bei allen Trinkwasseranalysen wird deshalb eine Frage über den Kohlensäuregehalt gestellt. Die Beantwortung derselben hing bisher von ziemlich umständlichen und zeitraubenden Bestimmungen ab. Ich glaube deshalb einem Bedürfnisse zu entsprechen, wenn ich eine einfache und schnelle Methode der Bestimmung der sogenannten freien Kohlensäure im Wasser mittheile.

Von meiner bereits veröffentlichten Methode, die Kohlensäure der Luft zu bestimmen, ausgehend habe ich auch für den vorliegenden Zweck die Anwendung des Kalkwassers versucht. Es ist klar, dass sich eine Auflösung von Kohlensäure im Wasser mit der nämlichen Schärfe durch Kalkwasser bestimmen lassen muss, wie die Kohlensäure in der Luft, und ich veranlasste Herrn Heinrich Riemerschmid vor einiger Zeit, Bestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Der talentvolle junge Chemiker stellte eine Reihe von Versuchen an, welche in auffallender aber sehr bestimmter Weise erkennen liessen, dass auf Wässer, welche Bittererde und kohlensaure Alkalien (z. B. kohlensaures Natron) enthalten,

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1860

Band/Volume: [1860](#)

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

Artikel/Article: [Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes 272-289](#)