

## CHEMIE.

### Ueber chemische Berührungswirkungen.

Von C. F. SCHÖNBRIN.

(Den 29. October und 12. November 1856.)

Bekanntlich bringen das Wasserstoffsuperoxid, die ozonisirten Camphenöle, der ozonisirte Aether, wie auch ein Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethyloxides die meisten Oxidationswirkungen hervor, welche sowohl der freie, als auch der in manchen Materien, wie z. B. in den metallischen Superoxiden gebundene ozonisirte Sauerstoff verursacht. In einigen Beziehungen weichen jedoch die erstgenannten Substanzen von den letzterwähnten wesentlich ab, darin nämlich, dass jene in gegebenen Fällen entweder gar nicht oder nur schwach oxidirend wirken, während diese unter den gleichen Umständen rasch und stark reagiren. Meine neuern Erfahrungen haben nun gezeigt, dass unter dem Berührungseinflusse von Stoffen, ihrer chemischen Natur nach von einander so verschieden als nur möglich, das Wasserstoffsuperoxid, das ozonisirte Terpenöl u. s. w. nach Art des freien oder des in manchen Materien gebundenen ozonisirten Sauerstoffes sich verhalten.

Wasserstoffsuperoxid. Lässt man ein Gemisch

von frischer (harzarter) Guajaktinctur mit etwas verdünntem Wasserstoffsuperoxid (mittels Bariumsperoxydes und verdünnter Fluorsiliciumwasserstoffsäure bereitet) auch noch so lange für sich allein zusammen stehen, so bläut es sich durchaus nicht, während, wie wohl bekannt, die Harzlösung durch  $O$ , Bleisuperoxid u. s. w. augenblicklich auf das Stärkste gebläut wird. Führt man aber in das besagte Gemeng verhältnissmässig nur kleine Mengen vollkommen sauerstofffreien und deshalb unter Wasser gehaltenen Platinmohres ein, so erfolgt sofort die allertiefste Bläuung. Einige organische Materien wirken merkwürdiger Weise auf die  $HO_2$ -haltige Guajaktinctur gerade so ein, wie diess der Platinmohr thut, und zwar die sogenannten Blutkörperchen, wie auch der im Weizen enthaltene Kleber, welcher letztere jedoch den Blutkörperchen an Wirksamkeit um ein Merkliches nachsteht. Die zu meinen Versuchen dienenden Blutkörperchen, so frei als nur möglich von Fibrin und Serum, wurden in so viel Wasser gelöst, dass dieses stark geröthet erschien. Solches Wasser in geringer Menge zu  $HO_2$ -haltiger Guajaktinctur gefügt, verursacht in dem Gemeng schon nach wenigen Sekunden eine tiefblaue Färbung, welcher Angabe noch beizufügen ist, dass durch Eintrocknen und noch so langes Aufbewahren die Blutkörperchen diese ihre Wirksamkeit eben so wenig als dadurch verlieren, dass man die wässrige Lösung derselben bis zum Sieden erhitzt. Dass gewöhnliches Blut, bluthaltiges Fleisch u. s. w. wie die reinen Blutkörperchen wirken, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Was den Kleber betrifft, so verhält sich der alte wie der frische, und da er im Weizenmehl sehr fein zertheilt ist, die Stärke aber keine Wirkung gegen die wasserstoffsuperoxidhaltige Guajaktinctur zeigt, so besitzt er in diesem Zustande die grösste Wirksamkeit und bedient man sich

desshalb auch am besten des besagten Mehles, um die erwähnte Reaction zu veranlassen. Rührt man ein wenig Weizenmehl mit  $\text{HO}_2$ -haltiger Guajakinctur zusammen, so färbt sich zwar diese Flüssigkeit nicht augenblicklich, doch aber schon nach kurzer Zeit tiefblau. Dass die Blutkörperchen und das Mehl die blosse Guajaklösung nicht bläuen, braucht nicht ausdrücklich bemerkt zu werden.

Thierisches Eiweiss, Fibrin und Casein sind ohne Wirkung auf die wasserstoffsuperoxidhaltige Guajakinctur, und nur schwach wirkt das Kreatinin.

Ozonisirtes Terpentinöl. Löst man in einigen Grammen Guajakinctur zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöles auf, so färbt sich dieses Gemisch zwar nicht von selbst, wohl aber bei Zusatz von Platinmohr oder Blutkörperchenlösung in wenigen Secunden auf das Tiefste blau.

Ozonisirter Aether. Der mit activem Sauerstoff beladene Aether ist unvermögend, für sich allein die Guajakinctur zu bläuen, thut diess aber unter Mithülfe des Platins und der Blutkörperchen.

Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers. Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers eine Materie zum Vorschein kommt, ausgezeichnet durch ihr oxidirendes Vermögen, wie daraus erhellt, dass sie Jod aus dem Jodkalium abscheidet, Schwefelblei in Sulfat verwandelt, überhaupt die meisten Oxidationswirkungen des freien ozonisirten Sauerstoffes hervorbringt. Ich bereite sie in folgender Weise: in eine geräumige lufthaltige Flasche werden fünfzig Gramme Wassers und einige Gramme Aethers gebracht; ich führe dann eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte, aus dickem Platindraht gewundene Spirale auf einige Augenblicke in das Gefäss ein und schüttele hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte zusammen. Ist langsames Ver-

brennen und Schütteln ein Dutzendmal wiederholt worden, so enthält das Wasser schon so viel der oxidirenden Materie, dass es die vorhin erwähnten Wirkungen hervorbringt, z. B. den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut.

Was das Verhalten dieser activen Sauerstoff enthaltenden Flüssigkeit zur Guajaktinctur betrifft, so ist dasselbe verschieden, je nachdem letztere mehr oder weniger Harz enthält, — oder die oxidirende Flüssigkeit unmittelbar nach ihrer Bereitung oder später zum Versuch angewendet wird, — oder ob dieselbe sofort nach ihrer Erzeugung erhitzt worden ist oder nicht.

Ist die Guajaktinctur reich an Harz, so wird dieselbe durch die oxidirende Flüssigkeit, auch wenn man diese frisch anwendet und in geringer Menge der Harzlösung beifügt, nicht gebläut; gebläut wird dadurch auch nicht eine harzarme Tinctur, falls die angewendete Flüssigkeit schon einen Tag alt ist oder gleich nach ihrer Bereitung kurz erhitzt worden. Eine harzarme Tinctur wird beim Vermischen mit einer hinreichend grossen Menge der frischen oxidirenden Flüssigkeit stark gebläut, ohne einer Contactsubstanz zu bedürfen.

Wird zu einem Gemisch von Guajaklösung und unserer oxidirenden Flüssigkeit, welches sich nicht von selbst mehr bläut, Platinmohr oder Blutkörperchen gefügt, so bläut sich dasselbe beinahe augenblicklich auf das Tiefste. Auch das Weizenmehl, obwohl etwas langsamer, wirkt in gleicher Weise auf das besagte Gemisch ein.

Nach meinen Erfahrungen zerstört der ozonisirte Sauerstoff das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau eben so rasch, als diess das Chlor thut, und bekannt ist, dass auch manche <sup>o</sup>O-haltige Verbindungen, wie z. B. Uebermangansäure, Bleisuperoxid u. s. w. die Indigotinctur augenblicklich bleichen.

Das Wasserstoffsuperoxid bringt diese Bleichwirkung



nur sehr langsam hervor, wie daraus erhellt, dass verdünntes mit Indigolösung nur mässig stark gebläutes  $\text{HO}_2$  manche Stunde zu seiner völligen Entbläuung braucht, wesshalb man auch behaupten darf, dass  $\text{HO}_2$  keineswegs ein so kräftiges Bleichmittel ist, wie diess gewöhnlich angenommen wird.

Die nämlichen Substanzen aber, unter deren Berührungseinfluss die  $\text{HO}_2$ -haltige Guajaktinctur gebläut wird, sind es auch wieder, welche die Zerstörung der  $\text{HO}_2$ -haltigen Indigolösung beschleunigen. Man theile durch Indigotinctur gebläuertes verdünntes  $\text{HO}_2$  in zwei Hälften, lasse die eine hievon sich selbst über und schüttle die andere mit Platinmohr, so wird letztere in kurzer Zeit entfärbt sein, während die andere Hälfte noch keine Schwächung ihrer Farbe zeigt.

Wie Platin wirken auch die Blutkörperchen.  $\text{HO}_2$ -haltige Indigolösung, die für sich allein sechs volle Stunden zu ihrer gänzlichen Entbläuung braucht, entfärbt sich unter dem Einfluss der Blutkörperchen in wenigen Sekunden.

Von dem ozonisirten Terpentinöl wird zwar die Indigolösung etwas rascher, als durch  $\text{HO}_2$  zerstört, indessen doch nichts weniger als augenblicklich. Ist z. B. Terpentinöl so stark ozonisirt, dass es 2 % activen Sauerstoffes enthält, oder ein Gramm desselben 200 Gramme meiner titrirten Indigolösung zu zerstören vermag, so hat man das Gemeng eine halbe Stunde zu schütteln, um dasselbe vollständig zu entbläuen. Die Blutkörperchen beschleunigen die Entfärbung in augenfälligster Weise. Um sich von dieser Wirkbarkeit zu überzeugen, bringe man in eine halbe Unze durch Indigotinctur ziemlich stark gebläuertes Wasser einige Tropfen ozonisirten Terpentinöles nebst einiger Blutkörperchenlösung und schüttle bis die Färbung verschwunden. Unter diesen Umständen entbläut sich die Indigolösung ungleich

schneller, als diejenige, welcher keine Blutkörperchen beigegeben worden.

Die bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehende oxidirende Materie bleicht zwar die Indigolösung noch etwas schneller, als  $\text{HO}_2$  und ozonisirtes Terpentinöl, doch aber auch nicht augenblicklich, und die Anwesenheit des Platins oder der Blutkörperchen beschleunigt die Zerstörung des Farbstoffes sehr wesentlich. Bedarf zu seiner vollständigen Entbläuung ein Gemisch von verdünnter Indigotinctur mit unserer oxidirenden Materie z. B. fünfzehn Minuten, so wird dasselbe mit Blutkörperchen versetzt schon in wenigen Sekunden entfärbt sein.

Der freie ozonisirte Sauerstoff und eine Anzahl O-haltiger Verbindungen, wie z. B. die Untersalpetersäure, Uebermangansäure u. s. w. zersetzen das Jodkalium augenblicklich unter Ausscheidung von Jod, wesshalb sie auch sofort das Jodkaliumstärkepapier oder das jodkaliumhaltige Stärkewasser bläuen. Das verdünnte Wasserstoffsuperoxid, das ozonisirte Terpentinöl, der ozonisirte Aether und das oxidirende Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers bringen zwar diese Reaction ebenfalls hervor, aber nicht augenblicklich. Wird das Jodkaliumstärkepapier mit einer der vier genannten Flüssigkeiten getränkt, so vergeht immer einige Zeit, bis es sich zu färben anfängt, und eine noch merklich längere, bis es das Maximum seiner Färbung erreicht hat, welche Thatsache zeigt, dass die Zersetzung des Jodkaliums nicht plötzlich, sondern allmählig stattfindet. Wie das Ozonpapier verhält sich auch die jodkaliumhaltige, mit viel Wasser aufgekochte Stärke: sie färbt sich mit einer der erwähnten Flüssigkeiten versetzt nach und nach blau; fügt man aber einem solchen Gemisch Blutkörperchenlösung zu, so tritt schon in wenigen Sekunden die tiefste Bläuung ein. In Bezug auf das oxidirende Erzeug-

niss der langsamen Verbrennung des Aethers ist jedoch zu bemerken, dass dasselbe ganz frisch bereitet allerdings wie die Guajaktinctur, so auch das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Tiefste bläut; hat man jedoch besagte oxidirende Flüssigkeit einen Tag alt werden lassen, so verhält sie sich gleich  $\text{HO}_2$ , ozonisirtem Terpentinöl oder Aether, d. h. bringt sie die Bläuung des KJ-haltigen Stärkewassers nur allmählig hervor, wesshalb auch die so beschaffene Flüssigkeit angewendet werden sollte, um auf eine sichere und augenfällige Weise von dem merkwürdigen Einflusse sich zu überzeugen, welchen die Blutkörperchen auf den noch übertragbaren Sauerstoff des Erzeugnisses der langsamen Aetherverbrennung ausüben. Sonderbarer Weise wirkt in diesem Falle der Platinmohr nicht wie die Blutkörperchen: er lässt die vorhin erwähnten Gemische ungefärbt, während der Kleber des Weizenmehles bald eine starke Bläuung verursacht.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht als allgemeines Ergebniss hervor, dass der mit gewissen Materien vergesellschaftete Sauerstoff, obwohl er schon im thätigen Zustande sich befindet und deshalb ohne weitere Vermittelung manche Substanzen zu oxidiren vermag, gegen welche der gewöhnliche Sauerstoff gleichgültig sich verhält, noch stärker erregt, d. h. zu einer raschern Wirksamkeit durch die Anwesenheit sehr verschiedenartiger Stoffe bestimmt wird. Mit dem in Weingeist gelösten Guajak vermag sich das  $\overset{0}{\text{O}}$  des Wasserstoffsperoxides, ozonisirten Terpentinöles u. s. w. nicht zu dem blauen  $\overset{0}{\text{O}}$ -haltigen Harze zu verbinden ohne Beisein des Platins, der Blutkörperchen und des Klebers; das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau wird durch die gleichen  $\overset{0}{\text{O}}$ -führenden Materien nur langsam zu Isatin oxidirt, rasch aber unter dem Berührungseinflusse des

Platins und der Blutkörperchen. Eben so scheiden die besagten O-Träger nur allmählig Jod aus dem Jodkalium ab, während sie diess rasch thun bei Gegenwart von Blutkörperchen.

Es würde viel zu früh sein, jetzt schon etwas über die Art und Weise sagen zu wollen, in der das Platin, die Blutkörperchen und der Kleber die beschriebenen Wirkungen hervorbringen, und wahrscheinlich wird es noch langen Forschens bedürfen, bevor die Natur dieses merkwürdigen Einflusses erforscht ist.

Schliesslich muss ich noch beifügen, dass die in Wasser gelösten Blutkörperchen durch freien ozonisirten Sauerstoff entfärbt und ihres Vermögens beraubt werden, die oben erwähnten Wirkungen zu verursachen, wie z. B. die HO<sub>2</sub>-haltige Guajaktinctur zu bläuen. In ganz gleicher Weise werden die Blutkörperchen auch durch das Wasserstoff-superoxid, das ozonisirte Terpentinöl und das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers verändert, welchen Flüssigkeiten sie sehr rasch den in ihnen enthaltenen activen Sauerstoff entziehen, in Folge dessen sie ihr Contactvermögen einbüssen. Aus diesen Angaben erhellt, dass die Blutkörperchen nicht nur fähig sind, den übertragbaren Sauerstoff mancher Substanzen zu bestimmen, die Oxidation gewisser unorganischen und organischen Materien zu bewerkstelligen, sondern diesen Sauerstoff auch selbst aufzunehmen und dadurch eine wesentliche Veränderung ihres ursprünglichen chemischen Bestandes zu erleiden, ein Verhalten, das der Vermuthung Raum gibt, dass die Blutkörperchen bei der Respiration eine wichtige chemisch-physiologische Rolle spielen.

Eine Untersuchung über die Einwirkung des freien ozonisirten Sauerstoffes auf das Blut, mit welcher Herr Dr. Hiss auf meine Aufforderung hin seit einiger Zeit sich emsigst



beschäftiget, hat bereits zu Ergebnissen geführt, welche für die physiologische Chemie von Interesse sind. Für jetzt genüge die Angabe, dass Herr Hiss eine nicht ganz unbedeutende Menge Blutes durch längere Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff beinahe vollständig verbrannt hat, so dass sich darin kein Fibrin, Eiweiss, Blutkörperchen u. s. w. finden und dasselbe wasserhell ist.

Ueber die Berührungswirkungen des Platins. Die Untersuchungen Davy's und Döbereiner's haben uns in diesem Metall einen Körper kennen gelehrt, welcher seiner eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoffe halber ein hohes theoretisches Interesse besitzt. Dass das Platin den gewöhnlichen Sauerstoff schon bei niedern Temperaturen zur Oxidation des Wasserstoffes, zur raschen Umwandlung des Wein- und Holzgeistes in Essig- und Ameisensäure, des  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  u. s. w. bestimmt, sind eben so bekannte als augenfällige Beweise von dem grossen Einflusse, welchen dieses Metall auf die chemische Wirksamkeit jenes Stoffes ausübt. In dem Voranstehenden ist erwähnt, dass das Platin die chemische Thätigkeit auch des an gewisse Materien gebundenen Sauerstoffes zu steigern vermag, und im Nachfolgenden sollen einige neuen durch dieses Metall hervorgebrachten Berührungswirkungen mitgetheilt werden.

Obigen Angaben gemäss vermag  $\text{HO}_2$  für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen, diess aber wohl unter dem Einflusse des Platinmohres zu thun, welche Färbung dem  $\overset{\circ}{\text{O}}$  von  $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$  beizumessen ist, welches  $\overset{\circ}{\text{O}}$  durch das Metall bestimmt wird, als solches mit dem gelösten Guajak sich zu vergesellschaften. Ueberlässt man, getrennt vom Platinmohr, die so gebläute Harzlösung sich selbst, so entfärbt sie sich langsam, weil das in ihr enthaltene  $\overset{\circ}{\text{O}}$  allmählig wirklich oxidirend auf die Grundbestandtheile des Guajakes einwirkt; wird aber die noch blaue Tinctur mit

einer hinreichenden Menge Platinmohres zusammen geschüttelt, so entfärbt sie sich beinahe augenblicklich, und es ist nicht nöthig zu bemerken, dass, wie auch eine Guajaktinctur gebläuet worden sein mag, dieselbe mittelst Platinmohres gerade so rasch sich entfärben lässt, als diejenige, welche man durch  $\text{HO}_2$  unter dem Einflusse des erwähnten Metalles, der Blutkörperchen u. s. w. gebläuet hat.

Wie nach meinen Erfahrungen der freie ozonisirte Sauerstoff das Platin nicht oxidiren kann, so vermag diess auch nicht das in der blauen Harzlösung enthaltene  $\overset{0}{\text{O}}$  zu thun, und wenn der Platinmohr dennoch die gebläute Tinctur beinahe augenblicklich entfärbt, so geschieht diess deshalb, weil unter dem Einflusse des Platins das  $\overset{0}{\text{O}}$  derselben bestimmt wird, rasch auf die Bestandtheile des Harzes oxidirend einzuwirken. Man kann daher sagen, dass das Platin wie Sonnenlicht wirkt, unter dessen Einfluss die blaue Harzlösung ungleich schneller sich entfärbt, als sie diess unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit thut, und der Unterschied zwischen Licht und Platin besteht nur darin, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes um Vieles übertrifft. Dass das Platin die Entfärbung der Tinctur in der angegebenen Weise bewirkt, geht daraus hervor, dass die durch  $\text{HO}_2$  und Platinmohr wiederholt gebläute und entfärbte Harzlösung die Fähigkeit verliert, durch irgend ein  $\overset{0}{\text{O}}$ -haltiges Mittel sich weiter bläuen zu lassen, was offenbar beweist, dass unter den erwähnten Umständen eine Veränderung des chemischen Bestandes des Harzes bewerkstelliget wird, die, wie man leicht begreift, im vorliegenden Falle nur durch das zweite Sauerstoffequivalent von  $\text{HO}_2$  herbeigeführt werden kann.

Aus der Thatsache, dass der Platinmohr die  $\text{HO}_2$ -haltige Guajaktinctur erst tief bläut und dann wieder entfärbt.

erhellet mit Gewissheit, dass die eigentliche Oxidation des Guajakes durch das zweite Sauerstoffequivalent von  $\text{HO}_2$  nicht plötzlich bewerkstelliget wird, sondern so zu sagen ruckweise erfolgt oder Stadien durchläuft: erst vergesellschaftet sich das Harz mit dem  $\overset{0}{\text{O}}$  des besagten Superoxi-des, um die blaue Verbindung zu bilden, in welcher sich der Sauerstoff noch im übertragbaren Zustande befindet, und dann erfolgt unter dem fortdauernden Berührungseinflusse des Metalles der eigentliche Oxidationsact des Harzes durch das mit ihm vergesellschaftete  $\overset{0}{\text{O}}$ .

Schon vor Jahren ist von mir ermittelt worden, dass die Guajaktinctur über frischen mit atmosphärischer Luft in Berührung stehenden Platinschwamm gegossen, sofort sich bläue. Natürlich zeigt der Platinmohr diese Wirksamkeit in einem noch viel höhern Grade, wesshalb sich mit demselben auch folgende lehrreiche Versuche anstellen lassen. Füllt man mit frisch bereiteter (harzarmen) Guajaktinctur ein Fläschchen völlig an, führt in diese Flüssigkeit vollkommen sauerstofffreien (unter Wasser gehaltenen) Platinmohr ein und schüttelt unter sorgfältiger Ausschliessung der Luft das Ganze zusammen, so wird natürlich unter diesen Umständen die Harzlösung durchaus unverändert bleiben. Lässt man aber in die so beumständete Guajaktinctur einige Blasen reinen gewöhnlichen Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft eintreten und schüttelt man den Inhalt des Fläschchens nur einige Augenblicke, so erscheint die Harzlösung tief gebläuet. Wird nun das noch im Gefäss vorhandene Sauerstoffgas durch Auffüllen mit gewöhnlicher Guajaktinctur wieder entfernt, das Gefäss luftdicht verschlossen und dann einige Augenblicke lebhaft geschüttelt, so ist die Harzlösung wieder entfärbt, um bei wiederholtem Einführen von Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Platins sich abermals zu bläuen. Schüttelt man

längere Zeit hindurch mit Sauerstoffgas oder Luft eine gegebene Menge frischer Guajaktinctur zusammen, so wird diese gerade so verändert, als hätte man sie mit freiem  $\overset{0}{\text{O}}$ ,  $\text{HO}_2$  u. s. w. behandelt, d. h. verliert sie die Fähigkeit, durch irgend eine  $\overset{0}{\text{O}}$ -haltige Materie oder auch durch gewöhnlichen unter dem Berührungseinflusse des Platins stehenden Sauerstoff sich zu bläuen.

Aus den erwähnten Thatsachen erhellt, dass das Platin erst den mit ihm in Berührung gesetzten gewöhnlichen Sauerstoff ozonisiert und dadurch befähiget, mit dem Guajak sich zu vergesellschaften, ohne dieses eigentlich zu oxidieren, dann aber den so veränderten Sauerstoff zur raschen Oxidation des Harzes bestimmt, so also, dass auch in diesem Falle der eigentlichen Oxidation des Guajakes mehrere chemische Acte vorangehen: Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes durch den Platinmohr, Vereinigung dieses  $\overset{0}{\text{O}}$  mit dem Guajak und schliesslich die wirkliche Oxidation des Harzes. Diese verschiedenen Acte erfolgen unter gegebenen Umständen (bei Anwendung verhältnissmässig grosser Mengen Platinmohres und Sauerstoffes und kleiner Quantitäten einer harzarmen Tinctur) so schnell auf einander, dass es scheint, als ob die eigentliche Oxidation des Guajakes augenblicklich stattfinde, und wir können nur durch die Anwendung des Kunstgriffes, den Sauerstoff mit wenig Platinmohr und verhältnissmässig viel Guajaktinctur in Berührung zu setzen, augenfällig machen, dass die besagte Oxidation ein wirklicher Processus ist, d. h. mehrere Stadien durchläuft.

Ausser den eben erwähnten Fällen gibt es noch andere bekannte Thatsachen, welche zeigen, dass die scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff unmittelbar bewerkstelligte Oxidation mancher Substanzen stadienweise erfolgt. Der



gewöhnliche Sauerstoff wird unter dem Berührungseinfluss des Phosphors erst ozonisirt, bevor er diesen Körper wirklich oxidirt, das Terpentingöl verwandelt erst  $O$  in  $\overset{0}{O}$  und tritt mit letzterem als solchem zusammen, ehe es eine Oxidation erleidet, und ich zweifle nicht daran, dass weitere Untersuchungen uns noch mit einer grossen Zahl ganz ähnlicher Oxidationsfälle bekannt machen werden.

Es ist unlängst von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die wässrige phosphorichte Säure mit ozonisirtem Sauerstoff sich vergesellschaften lässt, ohne von ihm sofort zu  $PO_5$  oxidirt zu werden, und eine solche Säure bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entstehe. (Siehe Poggendorff's Annalen.) Dieser Sauerstoff wirkt allerdings oxidirend auf die phosphorichte Säure ein, langsam in der Kälte und Dunkelheit, rascher unter dem Einflusse des Lichtes und der Wärme. Platin bringt die gleiche Wirkung augenblicklich hervor, wie daraus erhellt, dass ozonhaltige phosphorichte Säure, welche Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste bläut, dieses Vermögen nicht mehr zeigt, nachdem sie nur einige Augenblicke mit Platinmohr geschüttelt worden. Das Platin bestimmt das in der wässrigen phosphorichten Säure enthaltene  $\overset{0}{O}$ , diese Verbindung zu Phosphorsäure zu oxidiren, gerade so wie das gleiche Metall das in der blauen Guajaktinctur vorhandene  $\overset{0}{O}$  zur raschen Oxidation des Harzes antreibt. Ozonisirter Aether, welcher trockenes jodkaliumhaltiges Stärkepapier ziemlich bald auf das Tiefste bräunt oder das feuchte bläut, verliert diese Eigenschaft beim Schütteln mit Platinmohr augenblicklich, und durch eine gleiche Behandlung büsst auch das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers sein oxidirendes Vermögen ebenfalls beinahe augenblicklich ein.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt somit, dass

dem Platinmohr das Vermögen zukommt, das in  $\text{HO}_2$ ,  $\text{PO}_2$ , dem Aether und dem Erzeugniss der langsamen Aetherverbrennung enthaltene  $\overset{0}{\text{O}}$  rasch auf die mit ihm vergesellschafteten oxidirbaren Materien zu werfen und in denselben wirklich Oxidationen zu verursachen.

Ueber einige Berührungswirkungen der schweflichten Säure. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass  $\text{SO}_2$  den gewöhnlichen Sauerstoff bestimme, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau ziemlich rasch zu Isatin zu oxidiren, wie auch die Bleichwirkung der Eisenoxidsalze auf die Indigotinctur zu beschleunigen. An diese Thatsachen reihen sich folgende an. Bekanntlich zerstören die ozonisirten Camphenöle die Indigolösung, aber nicht augenblicklich, wie daraus erhellt, dass ozonisirtes Terpentinöl, welches das Zweihundertfache seines Gewichtes von meiner Normalindigolösung zu zerstören vermag, einige Zeit mit dieser Menge geschüttelt werden muss, bevor völlige Entbläuung eintritt. Setzt man aber zu einem Gemenge des Oeles mit Indigotinctur etwas wässriges  $\text{SO}_2$ , so erfolgt die Zerstörung der Tinctur augenblicklich. Und eben dieses Verhalten bietet uns das bequemste Mittel dar, selbst verschwindend kleine Mengen activen Sauerstoffes in einem Camphenöle nachzuweisen. Zu diesem Behufe schüttele man einige Tropfen des zu prüfenden Oeles mit etwas Wasser zusammen, das man mittelst Indigolösung nicht stark, aber doch noch merklich gebläut hat, und füge nun unter Schütteln einige Tropfen wässriges  $\text{SO}_2$  zu. Entfärbt sich das Gemeng sofort, so ist das Oel ozonisirt.

Wie oben erwähnt worden, enthält die frisch bereitete sogenannte phosphorichte Säure noch nachweisbare Mengen ozonisirten Sauerstoffes, wesshalb dieselbe nicht nur den Jodkaliumkleister bläut, sondern auch gelöstes Indigoblau

zerstört, was jedoch langsam geschieht. Fügt man aber zu einer solchen mittelst Indigolösung nur schwach gebläueten Säure einige Tropfen wässriges  $\text{SO}_2$  zu, so findet augenblickliche Entfärbung statt. Gemäss den obigen Angaben wird die Indigolösung auch durch das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers allmählig zerstört, unter dem Einflusse von  $\text{SO}_2$  aber augenblicklich. Natürlich wird durch die erwähnten Mittel die Indigolösung nicht zerstört, falls man erst die schweflichte Säure mit dem ozonisirten Terpentinöl u. s. w. vermischt und dann die Tinctur beifügt, weil in diesem Falle  $\text{SO}_2$  sich des activen Sauerstoffes bemächtigt, um sich zu  $\text{SO}_3$  zu oxidiren. Eine stark verdünnte Lösung von Chromsäure oder Kalibichromat bewirkt in der Kälte die Zerstörung der Indigolösung höchst langsam, während ein solches Gemisch beim Zufügen von  $\text{SO}_2$  sofort entfärbt wird. Kalichloratlösung ist bekanntlich in der Kälte ohne alle Wirkung auf die verdünnte Indigolösung, selbst dann, wenn die erwähnte Salzlösung etwas freie Schwefelsäure enthält, fügt man aber zu chlorathaltigem und durch Indigotinctur stark gebläuetem Wasser einige Tropfen  $\text{SO}_2$ , so verschwindet die Färbung des Gemisches augenblicklich und ist der Farbstoff zerstört.

Einige andere augenfälligen Beweise von dem Einflusse, den  $\text{SO}_2$  auf die Thätigkeit chemisch gebundenen Sauerstoffes ausübt, sind folgende Thatsachen. Sehr stark verdünnte Chromsäure färbt die Guajaktinctur entweder gar nicht mehr oder doch nur höchst langsam blau, unter dem Einflusse von  $\text{SO}_2$  jedoch augenblicklich. Eben so verhält sich das gelöste Kalibichromat. Um sich hievon zu überzeugen, vermische man einige Tropfen besagter Lösungen mit frischer Guajaktinctur und nähere die geöffnete Mündung einer  $\text{SO}_2$ -haltigen Flasche auf einige Augenblicke dem Gefäss, worin sich jenes Gemisch befindet. Indem letzteres bewegt wird, tritt in dasselbe schon genug gasförmige  $\text{SO}_2$ , um die

Flüssigkeit auf das Tiefste zu bläuen, welche Färbung jedoch in Folge einer weitem Einwirkung von  $\text{SO}_2$  rasch verschwindet. Unter den erwähnten Umständen lässt sich die Guajaktinctur auch mittelst des frisch bereitetes Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers oder verdünnter Kalichloratlösung bläuen.

Aus den voranstehenden Thatsachen ergibt sich, dass  $\text{SO}_2$  das Vermögen besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur zur raschen oxidirenden Thätigkeit eine Reihe sauerstoffhaltiger Materien anzuregen, welche unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar keine oder nur langsame Oxidationswirkungen hervorbrächten, und dass es mehr als einen Fall gibt, wo  $\text{SO}_2$  gerade so wirkt, wie das Platin, die Blutkörperchen u. s. w.

### Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der salpetrichen Säure.

Von C. F. SCHENBEIN.

(Den 26. Nov. 1856.)

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich bekanntlich der Sauerstoff, so wie er in der atmosphärischen Luft enthalten ist oder in den Laboratorien dargestellt wird, völlig gleichgültig gegen das gasförmige, wie gegen das wässerige Ammoniak, während nach meinen frühern Versuchen der ozonisirte Sauerstoff die beiden Bestandtheile des Ammoniakes: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu Salpetersäure oxidirt, woher es kommt, dass  $\overset{\text{O}}{\text{O}}$  mit  $\text{NH}_3$  salpetersaures Ammoniak, erzeugt.

Die Thatsache, dass der unter dem Berührungseinflusse des Platins stehende Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Tem-



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: [1\\_1857](#)

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

Artikel/Article: [Chemie. Ueber chemische Berührungswirkungen 467-482](#)