

Bav. 2469 / 1866, 2

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1866. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1866.

In Commission bei G. Franz.

2

60 6

Herr Schönbein in Basel übersandte eine Abhandlung:

„Ueber die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andere kohlenwasserstoffreichen Materien bewirkte Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxid“.

In einer frühern Mittheilung wurde angegeben, dass, wie der Aether, Methyl- und Amylalkohol auch der wasserfreie Weingeist mit beleuchtetem Sauerstoffgas Wasserstoffsuperoxid erzeuge, jedoch ungleich langsamer, als diess die drei erstgenannten Flüssigkeiten thun. In derselben Abhandlung ist die weitere Angabe enthalten, dass unter den gleichen Umständen alle flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Weise Sauerstoff aufnehmen, dass ein Theil des verschluckten Gases oxidirende Wirkungen hervorbringe, ein anderer Theil aber im beweglichen Zustande verbleibe, d. h. aus den erwähnten Flüssigkeiten auf andere Substanzen, unter der Mitwirkung der Blutkörperchen z. B. auf das in Weingeist gelöste Guajak oder ohne irgend eine Vermittlung auf SO_2 u. s. w. sich übertragen lasse, wobei noch bemerkt wurde, dass ohne die Anwesenheit von Wasser die gleichen Kohlenwasserstoffe kein Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen vermöchten.

Mehrere Gründe liessen mich vermuthen, dass die Anwesenheit besagter Kohlenwasserstoffe im wasserfreien Weingeiste die Oxidation dieses Alkohols und damit auch die davon abhängige Erzeugung von Wasserstoffsuperoxid beschleunigen werde, was in der That auch der Fall ist, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Wurde ein Gemisch von 75 Grammen wasserfreien Weingeistes und 25 Gr. reinsten Terpentinöles in einer zweilitergrossen lufthaltigen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung kräftigen Sonnenlichtes ausgesetzt, so konnte man darin mittelst Chromsäurelösung schon nach wenigen Tagen deutlichst HO_2 nachweisen und liess man die besonnete Luft eine Woche lang auf dem camphenhaltigen Weingeist einwirken, so erwies sich derselbe so stark HO_2 -haltig, dass er durch die besagte Säurelösung tief lasurblau gefärbt wurde. Schied man durch Wasser aus dem Gemisch das Terpentinöl ab, so enthielt Letzteres zwar noch merkliche Mengen übertragbaren Sauerstoffes aber keine Spur von Wasserstoffsuperoxid mehr, welches nebst dem Weingeiste zum Wasser gieng. Da unter sonst gleichen Umständen der reine Weingeist Monate lang mit beleuchteter Luft in Berührung stehen muss, damit er durch Chromsäurelösung eben so tief gebläuet werde, als der camphenhaltige Alkohol, welcher nur wenige Tage hindurch der Einwirkung der besonneten Luft ausgesetzt gewesen, so erhellt hieraus, dass die Anwesenheit des Terpentinöles im wasserfreien Weingeist die Bildung des Wasserstoffsuperoxides in auffallendster Weise beschleunige. Da das genannte Oel ohne die Gegenwart von Wasser kein HO_2 zu erzeugen vermag, so darf man wohl annehmen, dass das im camphenhaltigen Alkohol auftretende Superoxid vom Weingeist und von atmosphärischem Sauerstoff abstamme, wesshalb es sich nun fragt, in welcher Weise das Terpentinöl die Oxidation des Weingeistes, beziehungsweise die HO_2 -Bildung beschleunige. Die Thatsache, dass ein Theil des vom Terpentinöl aufgenommenen Sauerstoffes in einem übertragbaren Zustande sich befindet, möchte zunächst vermuthen lassen, dass die in Frage stehende Beschleunigung der HO_2 -Bildung auf dem Abtreten solchen beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist beruhe, d. h.

darauf, dass das Camphen den von ihm der Luft entnommenen Sauerstoff theilweise dem beigemischten Alkohol eben so überlasse, wie das Stickoxid den von ihm der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff an die schweflichte Säure abgiebt, um sie zu SO_2 zu oxidiren. Wäre diese Vermuthung gegründet, so müsste O-haltiges Terpentinöl für sich allein mit dem Weingeiste Wasserstoffsuperoxid erzeugen, was zwar geschieht, aber in äusserst langsamer Weise, wie man daraus abnehmen kann, dass in einem Gemisch aus drei Theilen wasserfreien Weingeistes und einem Theile Terpentinöles bestehend, welches volle 5 Proc. übertragbaren Sauerstoffes enthielt und daher mit wässriger schweflichter Säure vermischt (in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Bildung von SO_2) sich ziemlich stark erhitzte, erst nach mehreren Wochen mittelst Chromsäurelösung schwache Spuren von Wasserstoffsuperoxid in sich nachweisen liess. Da nach obigen Angaben ein gleiches aus wasserfreiem Weingeist und vollkommen sauerstofffreiem Terpentinöl bestehendes Gemisch, nachdem es nur eine Woche lang mit stark beleuchteter Luft in Berührung gestanden hatte, schon so reich an HO_2 sich erwies, dass dasselbe durch Chromsäure tief gebläuet wurde, so darf man aus diesen beiden Thatsachen wohl schliessen, dass das Terpentinöl noch auf eine andere Weise als durch die Abtretung seines beweglichen Sauerstoffes an den Weingeist die fragliche Bildung des Wasserstoffsuperoxides beschleunige und zwar muss man, wie mir scheint, annehmen, dass gerade diese andere Wirkungsweise die Hauptursache der in Rede stehenden Beschleunigung sei.

Wie schon anderwärts von mir angegeben worden, nimmt das Terpentinöl den besonnenen Sauerstoff ziemlich rasch in der Weise auf, dass ein Theil des Letztern zur Bildung von Harzen, Ameisensäure u. s. w. verwendet wird, während ein anderer Theil des verschluckten Gases mit

unzersetztem Camphen zu einer dem Wasserstoffsuperoxid analogen Verbindung zusammentritt, welche Vorgänge nach meiner Betrachtungsweise auf dem durch das Terpentinöl und das Sonnenlicht bewirkten Auseinandergehen des neutralen Sauerstoffes in $\oplus$ und $\ominus$ beruhen.

Da nun erfahrungsgemäss das genannte Camphen ungleich rascher als der Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnimmt, so muss ich meiner Hypothese gemäss annehmen, dass das Terpentinöl auch ungleich stärker polarisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirke, als diess der Weingeist thut und eben hierin der nächste Grund liege, wesshalb das besagte Camphen die Oxidation des mit ihm vermischten Alkohols und somit auch die dadurch bedingte HO_2 -bildung beschleunige. Ich denke mir nemlich die Sache so: Der durch das Terpentinöl chemisch polarisirte Sauerstoff, d. h. das aus dem atmosphärischen O hervorgehende $\oplus$ und $\ominus$, welche beide man selbstverständlich im Augenblicke ihres Auftretens als noch chemisch ungebunden sich zu denken hat, theile sich zwischen dem vorhandenen Camphen und Weingeiste, wodurch einerseits Harze, Säuren u. s. w., andererseits $\oplus$ -haltige Verbindungen erzeugt werden und zwar, was die Letztern betrifft, auf Seite des Terpentinöles ein Camphenantozonid, auf derjenigen des Weingeistes das Wasserstoffsuperoxid. Dass der durch einen oxidirbaren Körper chemisch erregte Sauerstoff zwischen der erregenden Materie und einer ihr beigegebenen Substanz sich theilen könne, zeigt das durch den Phosphor hervorgerufene Ozon. Schüttelt man in einer verschlossenen Flasche atmosphärische Luft mit warmem Wasser und geschmolzenem Phosphor zusammen, so wird alles unter diesen Umständen auftretende Ozon sofort zur Oxidation des vorhandenen Phosphors verwendet, fügt man aber dem Wasser Indigolösung zu, so nimmt auch der Farbstoff ozonisirten Sauerstoff auf, wodurch er zu Isatin oxidirt, d. h. entbläuet wird, welche Wirkung

bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff nicht hervorzubringen vermag.

Eben so theilt sich meinen neulichen Angaben gemäss das bei der Behandlung des Terpentinöles (und der übrigen flüssigen Kohlenwasserstoffe) mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff auftretende Θ zwischen Oel und Wasser so, dass in Folge hievon wie ein Camphenantozonid so auch Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, welche letztere Verbindung weder der neutrale Sauerstoff noch das Ozon mit dem Wasser zu erzeugen vermag.

Obwohl ich über den Gegenstand noch keine Versuche angestellt habe, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass weingeisthaltiges Terpentinöl unter sonst gleichen Umständen weniger Sauerstoff aufnimmt, als diess das reine Camphen thun würde, mit andern Worten, dass die Oxidation des Weingeistes auf Kosten derjenigen des Terpentinöles beschleuniget werde, wie sicherlich in dem vorhin erwähnten Falle die Oxidation des Indigos diejenige des Phosphors beeinträchtigen muss.

Da ausser dem Terpentinöl auch die übrigen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffe viel rascher als der wasserfreie Weingeist den beleuchteten Sauerstoff aufnehmen, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselben ähnlich dem Terpentinöle die Oxidation des Weingeistes und daher auch die damit zusammenhängende HO_2 -Bildung zu beschleunigen vermögen, welche Wirkung sie in der That auch hervorbringen. Ein Gemisch von vierzig Grammen wasserfreien Weingeistes und zehn Grammen Petroleums in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche unter häufigem Schütteln der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zeigt sich schon nach wenigen Tagen so HO_2 -haltig, dass es durch Chromsäurelösung augenfällig gebläuet wurde und liess man auf den petroleum-haltigen Weingeist die besonnete Luft eine Woche lang einwirken, so färbte er sich

mit der genannten Säurelösung tief lasurblau. Beim Vermischen desselben mit Wasser gieng ebenfalls alles vorhandene HO nebst dem Alkohol an jene Flüssigkeit über, während das abgeschiedene Petroleum noch Θ enthielt, wie daraus erhellt, dass diese Flüssigkeit durch Chromsäurelösung nicht im Mindesten gebläuet wurde, wohl aber mit Hülfe der Blutkörperchen die Guajaktinctur tief blau zu färben vermochte. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden mit wachholderölhaltigem Weingeiste erhalten. Mit andern als den genannten flüssigen Kohlenwasserstoffen habe ich noch keine Versuche angestellt, es lässt sich jedoch kaum daran zweifeln, dass bezüglich der besprochenen Wirksamkeit sie alle dem Terpentinöl und Petroleum gleichen werden, wie die oben erwähnten Thatsachen es überhaupt wahrscheinlich machen, dass noch viele andern kohlenwasserstoffreichen Materien die Oxidation des Weingeistes und somit auch die HO_2 -Bildung beschleunigen werden. Von einigen Harzen und dem gewöhnlichen Kampfer habe ich mich durch mehrfache Versuche überzeugt, dass sie in augenfälligster Weise diese Wirkung hervorbringen, wie aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird. Eine Lösung von zwei Grammen Resina alba in zwanzig Grammen wasserfreien Weingeistes in einer lufthaltigen halblitergrossen Flasche bei häufigem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, zeigte sich so HO_2 -haltig, dass sie durch Chromsäurelösung ziemlich tief lasurblau gefärbt wurde und in ganz ähnlicher Weise verhielt sich eine gleich beumständete geistige Lösung des Mastix und des Kampfers, obwohl Letzterer etwas schwächer wirkte als die genannten Harze, welche Thatsachen eine frühere Angabe über das Verhalten der in Weingeist gelösten harzigen Materien zum atmosphärischen Sauerstoff zu vervollständigen und zu berichtigen dienen werden.

Der Einfluss, welchen das Terpentinöl, Petroleum u. s. w.

auf das Verhalten des wasserfreien Weingeistes zum Sauerstoff ausüben, lässt vermuthen, dass es noch viele andere als die erwähnten Fälle gebe, wo die Anwesenheit einer sauerstoffgerigen Materie auf die Oxidation einer andern damit in Berührung gesetzten Substanz beschleunigend einwirkt und es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, dass die Ermittlung derartiger Thatsachen für die Theorie der Oxidation von Bedeutung sein müssten. Ueberhaupt dürften die in meinen neuesten Mittheilungen gemachten Angaben den thatsächlichen Beweis liefern, dass wir immer noch ziemlich weit davon entfernt sind, den wichtigsten und häufigsten aller chemischen Vorgänge: die langsame durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte Oxidation organischer Materien vollständig zu kennen. Ich wenigstens bin der Ansicht, dass auf diesem Gebiete chemischer Forschung noch Vieles aufgefunden werden muss, ehe wir im Stande sein werden, eine genügende Theorie der Oxidation zu begründen, wozu selbstverständlich vor Allem eine vollständige Kenntniss aller der Umstände erforderlich ist, welche auf diesen Vorgang einen unmittel- oder mittelbaren Bezug haben.

Bis jetzt scheint jedoch der wissenschaftliche Werth derartiger Forschungen noch nicht so hoch angeschlagen zu werden, als der Gegenstand es nach meinem Dafürhalten verdient und dass sich hoffen liesse, es werde dieses Feld der Forschung sobald mit dem wünschenswerthen Eifer bearbeitet werden. Die dermaligen Bestrebungen sind mehr auf möglichste Vervielfältigung neuer Verbindungen und deren Einreihung in das typische Fachwerk als auf die Erweiterung des Verständnisses allgemeiner, einfacher und längst bekannter Thatsachen gerichtet, wesshalb man sich auch nicht wundern darf, wenn Erscheinungen, welche ausserhalb des dermaligen Gesichtskreises der Chemiker liegen, wenig oder gar nicht beachtet werden, obwohl man sich

für versichert halten kann, dass die Zeit komme, wo derselben Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit sein und zum Weiterbau der Wissenschaft ihre Verwendung finden werden.

Ich kann nicht umhin, schliesslich noch auf einen von Liebig schon längst ausgesprochenen Satz hinzuweisen, welchem gemäss ein im Zustande der Thätigkeit begriffener Körper auf einen zweiten mit ihm in Berührung stehenden eine Wirkung hervorbringt, die darin besteht, dass dieser zweite Körper sich verhält, als ob er ein Theil oder Bestandtheil des Ersten wäre, falls der zweite Körper Verbindungen einzugehen oder Umsetzungen zu erleiden vermag, ähnlich denen des ersten Körpers.

Eine Reihe der von mir in älterer und neuerer Zeit ermittelten die langsame Oxidation unorganischer und organischer Materien betreffender Thatsachen sind so, dass sie im Einklange mit dem Liebig'schen Satze stehen.

Wie meine Versuche gezeigt haben, vermag z. B. das Terpentinöl für sich allein Sauerstoff aufzunehmen, um damit einerseits Harze u. s. w., andererseits aber auch eine Verbindung zu bilden, welche in wesentlichen Beziehungen dem Wasserstoffsuperoxid analog, d. h. in welcher das Wasser durch das Terpentinöl vertreten ist. Setzt man das reine Terpentinöl in Berührung mit Wasser der Einwirkung des Sauerstoffes aus, so finden unter diesen Umständen zwar immer noch die vorhin bezeichneten chemischen Vorgänge statt, es nimmt aber überdiess auch das Wasser noch Sauerstoff auf, um Wasserstoffsuperoxid zu bilden, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das dem Oele beigegebene Wasser dem Sauerstoffe gegenüber gerade so sich verhält, als ob es ein Theil des Camphens selbst wäre. Und Fälle ganz ähnlicher Art habe ich in neuester Zeit eine ziemlich grosse Anzahl aufgefunden.

In die gleiche Categorie von Thatsachen fallen auch

die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben über die Beschleunigung der Oxidation des wasserfreien Weingeistes und der hievon abhängigen HO_2 -Bildung, welche durch die Anwesenheit des Terpentinöles, Petroleums, Mastix u. s. w. bewerkstelliget wird.

Die Ansichten, welche mich bei meinen Untersuchungen über die langsame Oxidation der Körper geleitet und zur Ermittlung der angedeuteten Thatsachen geführt haben, nemlich die Annahme der chemischen Polarisirbarkeit oder Spaltbarkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes durch gewichtige Agentien stehen zwar zu dem Liebig'schen Satze in keiner unmittelbaren Beziehung, welcher Umstand jedoch nach meinem Dafürhalten weder zu Ungunsten meiner Hypothese gedeutet werden, noch die Richtigkeit des besagten Satzes in Frage stellen kann, falls man den Sinn des Ausdruckes „ein in Thätigkeit begriffener Körper“ nicht in zu enge Grenzen einschliesst.
