

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1863. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1863.

In Commission bei G. Franz.

15
207-21

2) Herr Pettenkofer berichtet über zwei Einsendungen des Herrn Schönbein in Basel

a) „über die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei höheren Temperaturen.“

Das Wasserstoffsuperoxid betrachtet man als eine der lockersten chemischen Verbindungen, weil dasselbe schon für sich allein in der Kälte allmählich, bei höherer Temperatur mit stürmischer Heftigkeit in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt. Man sollte daher vermuthen, dass HO_2 bei höheren Wärmegraden, z. B. bei der Siedhitze des Wassers sich nicht bilden könnte; es werden jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, dass die Sache anders sich verhalte.

Vorerst will ich bemerken, dass nach meinen Versuchen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid, welches jedoch unter der Mitwirkung einiger Tropfen schwacher Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch augenblicklich auf das Tiefste bläut oder die angesäuerte Lösung des Kalipermanganates noch merklich stark entfärbt, fünf Stunden lang in siedendem Wasser stehen kann, ohne dadurch das Vermögen zu verlieren, in noch augenfälliger Weise die erwähnten Reactionen hervorzubringen. Eine solche Flüssigkeit noch länger auf einer Temperatur von 100° erhalten, verliert jedoch endlich diese Eigenschaft zum Beweise, dass das darin enthaltene HO_2 doch nach und nach völlig zersetzt wird.

Trägt man in siedendes mit einiger Fluorsiliciumwasserstoff- oder Salzsäure versetztes Wasser fein gepulvertes Bariumsuperoxid bis zur Sättigung der Säuren ein, so findet zwar eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoffgas statt; es besitzt aber nichts desto weniger die erkaltete Flüssigkeit noch die Eigenschaft, durch Chromsäurelösung tief gebläut zu werden, die angesäuerte Kalipermanganatlösung unter

nachsichtlicher Entbindung von Sauerstoffgas zu entfärben und unter Beihülfe gelösten Eisenvitriols den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, Reactionen, welche, wie man sieht, über den HO_2 -Gehalt unserer Flüssigkeit keinen Zweifel übrig lassen und daher auch beweisen, dass das Wasserstoffsuperoxid selbst beim Siedpunkte des Wassers gebildet werden kann.

Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass während der langsamen, bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser stattfindenden Oxidation vieler unorganischen und organischen Materien in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas nachweisbare Mengen HO_2 entstehen, und wie in mancher andern so auch in dieser Beziehung die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft typisch sei.

Die vorhin erwähnten Thatsachen wie auch einige theoretische Gründe liessen mich vermuthen, dass unter der Mitwirkung des Phosphors oder anderer leicht oxidirbaren Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt werden könne, selbst mit siedendem Wasser zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, und wie man sofort sehen wird, haben die Ergebnisse meiner Versuche diese Vermuthung vollkommen bestätigt.

Erster Versuch mit Phosphor. Ich erhitzte in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten litergrossen Kolben 100 Gramme reinen Wassers bis zum Sieden, führte dann 5 Grmm. Phosphors in die Flüssigkeit ein und schüttelte bei verschlossenem Gefässe das Ganze einige Minuten lang lebhaft zusammen, mehrere Male die Luft des Kolbens erneuernd in der Absicht, eine gehörig sauerstoffhaltige Atmosphäre mit dem Phosphor in Berührung zu erhalten. Das auf diese Weise behandelte und erkaltete Wasser brachte nun alle das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnenden Reactionen hervor: es bläute den Jodkaliumkleister auf das Tiefste beim Zufügen

einiger Tropfen Eisenvitriollösung, entfärbte noch deutlich gelöstes Kalipermanganat, wie es auch, wenn durch Indigo-tinctur etwas gebläut, den Farbstoff unter Mithülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung ziemlich rasch zerstörte.

Wie ich schon vor einigen Jahren zeigte, ist die gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether ein treffliches Reagens auf HO_2 , obwohl an Empfindlichkeit dem Jodkaliumkleister weit nachstehend, durch welchen sich noch ein Milliontel HO_2 im Wasser erkennen lässt, während darin mittelst Chromsäure und Aethers höchstens $\frac{1}{30000}$ mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Besagtes (mit Phosphor und Luft geschütteltes) Wasser mit dem gleichen Raumtheil Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung einige Augenblicke zusammengeschüttelt, bläute diesen Aether zwar äusserst schwach, wurde derselbe aber einige Male mit neuen Portionen unsers Wassers und einiger Chromsäurelösung behandelt, so erlangte er eine deutlich lasurblaue Färbung, welche Thatsachen beweisen, dass beim Schütteln siedendheissen Wassers mit Phosphor und gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides gebildet werden. Versteht sich von selbst, dass hierbei gleichzeitig phosphorichte und Phosphorsäuren entstehen, wie sich auch kleine Mengen Ammoniak-nitrites erzeugen, welche Verbindung dem in Rede stehenden Wasser die Fähigkeit ertheilt, schon für sich allein den Jodkaliumkleister, wenn auch nur schwach, doch noch deutlich zu bläuen.¹ Diese schwache Färbung verursacht aber das säuerliche Wasser nur im frischen Zustande; nach einigem Stehen vermag es dieselbe allein noch unter Mitwirkung

(1) Selbstverständlich wird aus diesem Nitrit durch die gleichzeitig gebildeten Phosphorsäuren, welche sämtliche Verbindungen vom Wasser aufgenommen werden, NO_3 in Freiheit gesetzt, wesshalb die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister ohne weitere Vermittelung zu bläuen vermag.

einer Eisenoxidulsalzlösung hervorzubringen, welche Veränderung ihren Grund ohne Zweifel darin hat, dass das freie im Wasser gelöste NO_3 seinen thätigen Sauerstoff dem vorhandenen PO_3 überlässt, während nach meinen Beobachtungen HO_2 mit der phosphorichten Säure längere Zeit gemischt sein kann, ohne an sie Sauerstoff abzugeben.

Zweiter Versuch mit Bleiamalgam u. s. w. Schüttelt man 100 Grmm. siedendes Wasser, welches 1% Schwefelsäure enthält, mit 150 Grmm. eines bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen Bleiamalgams 5 — 6 Minuten lang in einem luft- oder sauerstoffhaltigen litergrossen Kolben lebhaft zusammen, so wird die vom entstandenen Sulfat abfiltrirte und erkaltete Flüssigkeit beim Zusammenschütteln mit einem gleichen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung den Aether, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen, welche Reaction allein schon die Anwesenheit einer merklichen Menge Wasserstoffsuperoxides ausser Zweifel stellt, wesshalb es sich auch von selbst versteht, dass die gleiche Flüssigkeit unter Mithülfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, oder die zugetröpfelte Kalipermanganatlösung unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffgasbläschen rasch entfärbt.

Ich füge hier noch bei, dass beim Schütteln siedend heissen, durch SO_3 angesäuerten Wassers mit reinen Kupferspähen und atmosphärischer Luft obwohl kleine, doch aber mittelst Jodkaliumkleisters u. s. w. immer noch deutlich nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxides entstehen, und ebenso beim Schütteln reinen heissen Wassers mit amalgamirten Zink- oder Kadmiumspähen und Luft.

Dritter Versuch mit Galläpfelgerbsäure u. s. w. Schon vor einiger Zeit ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die genannte Säure wie auch ihre Abkömmlinge: die Gallus- und Pyrogallussäure bei gewöhnlicher Temperatur mit kalihaltigem Wasser und gewöhnlichem

Sauerstoff oder atmosphärischer Luft so lange geschüttelt, bis sie völlig zerstört oder in sogenannte Huminsubstanzen umgewandelt sind, eine Flüssigkeit liefern, welche merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxides enthält. Werden 100 Grmm. 2% Kali enthaltendes und bis zum Sieden erhitztes Wasser in einem geräumigen Kolben mit 2 Decigrmm. Galläpfelgerbsäure und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten lang zusammengeschüttelt, und übersäuert man dann sofort diese Flüssigkeit mit SO_3 , so wird dieselbe, mit dem gleichen Raumtheil Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether ganz deutlich bläuen, wie sie selbstverständlich auch die sonstigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxides in augenfälligster Weise hervorbringt. Ebenso verhält sich die Gallus- und Pyrogallussäure, falls dieselben gerade so wie die Gerbsäure behandelt werden, mit dem Unterschiede jedoch, dass man nur 1 Decigrmm. dieser Säuren auf 100 Grmm. des kalihaltigen Wassers in Anwendung bringt.

Bekanntlich nimmt das Hämatoxylin ähnlich den genannten Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit gelöster Alkalien gierigst Sauerstoff auf, und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass auch bei diesem Oxidationsvorgange Wasserstoffsuperoxid gebildet werde. Ich finde nun, dass noch nachweisbare Mengen dieser Verbindung beim Schütteln siedend heissen kalihaltigen Wassers mit dem erwähnten Chromogen und atmosphärischer Luft entstehen. Schüttelt man 100 Grmm. des besagten Wassers mit 1 Decigrmm. Hämatoxylin und Luft so lange zusammen, bis die Flüssigkeit eine schmutzig braune Farbe angenommen, übersäuert man sie hierauf mit SO_3 und behandelt dieselbe dann mit Thierkohle, so wird sie, wenn abfiltrirt und mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem gleichen Raumtheile Aethers zusammengeschüttelt, diesen noch deutlich bläuen. Die Thierkohle wird in der Absicht angewendet, aus der

Flüssigkeit die gefärbten Substanzen zu entfernen, welche in Aether sich lösend die schwach blaue Färbung desselben verhüllen würde.

Vierter Versuch mit der Indigoküppe. Die auffallende Thatsache, dass eine Lösung des reducirten Indigos in wässrigen Alkalien, bei gewöhnlicher Temperatur mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bis zur völligen Ausscheidung des Farbestoffes geschüttelt, die Bildung merklicher Mengen Wasserstoffsuperoxides verursacht, ist von mir schon vor geraumer Zeit der Akademie mitgetheilt worden, und meine neuern Versuche haben dargethan, dass die Erzeugung von HO_2 auch dann noch stattfindet, wenn man die bis auf 100° erhitzte Küppe in erwähnter Weise mit Sauerstoff oder Luft behandelt, obwohl selbstverständlich die Menge des unter diesen Umständen erhaltenen Superoxides kleiner ist, als diejenige, welche man, alles Uebrige sonst gleich, bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Denjenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bringe ich in Erinnerung, dass die Küppe, nachdem durch Schütteln mit Luft aus ihr alles Indigoweiss herausoxidirt ist, sofort mit SO_3 übersäuert und dann filtrirt werden muss, wenn man mit der Flüssigkeit die Wasserstoffreactionen hervorbringen will.

Noch muss ich hier an die schon vor Jahren von mir ermittelte Thatsache erinnern, dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers, die bei einer Temperatur von etwa 140° angefacht wird und bei welcher eine ziemlich starke Wärmeentwicklung stattfindet, so viel Wasserstoffsuperoxid sich bildet, dass dasselbe mittelst Aethers und Chromsäurelösung nachgewiesen werden kann.

Wenn nun obigen Angaben gemäss in so verschiedenartigen Fällen langsamer Oxidation, finde diese bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur statt, Wasserstoffsuperoxid sich bildet, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass auch

noch in vielen andern Fällen ein Gleiches geschehe; ja ich bin geneigt zu glauben, dass überall, wo die Anwesenheit von Wasser nothwendig ist, damit der gewöhnliche freie Sauerstoff auf irgend eine Materie oxidirende Wirkungen hervorbringe, da immer auch Wasserstoffsuperoxid erzeugt werde, eine Vermuthung, die mich hauptsächlich veranlasst hat, die oben beschriebenen Versuche anzustellen. Und da mir dieser Gegenstand von nicht geringer Bedeutung für die theoretische Chemie zu sein scheint, so will ich mir schliesslich erlauben, über denselben noch einige Bemerkungen zu machen. Bekanntlich nehme ich an, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher keine einzige Materie zu oxidiren vermöge und erst eine allotrope Zustandsveränderung erleiden müsse, bevor er zu irgend einem Oxidationswerke geschickt sei. Ebenso glaube ich aus einer Anzahl im Laufe der letzten Jahre von mir ermittelter Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe: $\oplus$ und $\ominus$, welche unter geeigneten Umständen gleichzeitig aus O hervorgehen. Von $\ominus$ (dem Ozon) lehrt die Erfahrung, dass dasselbe ohne weitere Vermittelung schon in der Kälte eine grosse Zahl einfacher und zusammengesetzter Stoffe zu oxidiren vermag, und von $\oplus$ (dem Antozon) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass es als solches selbst gegen leicht oxidirbare Substanzen, z. B. gegen den Phosphor, reducirten Indigo, die Pyrogallussäure gleichgültig sich verhalte, während es dagegen bereitwilligst mit Wasser zu HO_2 zusammentritt, welche Verbindung $\ominus$ nicht eingehen kann.

Eines der Mittel den neutralen Sauerstoff (O) in $\oplus$ und $\ominus$ überzuführen (chemisch zu polarisiren), besteht darin, O einerseits mit einer durch $\ominus$ leicht oxidirbaren Materie, andererseits mit Wasser gleichzeitig in Berührung zu setzen, und schon längst habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass uns in der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasser-

haltigem Sauerstoff der Hauptvorgang enthüllt sei, von welchem die langsame Oxidation oder Verwesung, die sie in der atmosphärischen Luft erleiden, wesentlich abhängt. Bei der theoretischen und typischen Bedeutung, welche die langsame Verbrennung des Phosphors für mich hat, wird es mir auch gestattet sein, über diesen Vorgang noch einige Worte zu sagen. Bei einer Temperatur von 0° wird der mit Wasser und atmosphärischem Sauerstoff in Berührung stehende Phosphor so gut als gar nicht oxidirt, wie auch nach meinen Beobachtungen unter diesen Umständen kein Ozon zum Vorschein kommt, noch Wasserstoffsuperoxid sich bildet. Bei 10° beginnt die Oxidation des Phosphors schon merklich zu werden, und treten, wenn auch noch kleine, doch schon nachweisbare Mengen Ozons und Wasserstoffsuperoxides auf, und je höher nun die Temperatur gesteigert wird, um so lebhafter oxidirt sich der Phosphor und um so reichlicher kommen Θ und $\text{HO} + \Theta$ zum Vorschein.

Wie bereits bemerkt, entsteht beim Schütteln des Phosphors mit kochend heissem Wasser und atmosphärischer Luft im Laufe weniger Minuten schon so viel Wasserstoffsuperoxid, dass man dasselbe mittelst Aethers und Chromsäurelösung nachweisen kann; es tritt aber auch gleichzeitig so viel Ozon auf, dass ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapiers in das Versuchsgefäss gehalten, beinahe augenblicklich sich blauschwarz färbt.

Leicht sieht man aber ein, dass nicht mehr alles während der Operation des Schüttelns gebildete Wasserstoffsuperoxid in der Flüssigkeit sich vorfinden kann, da ein Theil desselben schon in Folge der obwaltenden hohen Temperatur wieder zersetzt werden muss. Und ebenso unschwer begreift sich auch, dass in der Luft des Versuchsgefässes nicht die ganze Menge des entstandenen Ozons mehr vorhanden sein kann, weil davon ein Theil zur Oxidation des Phosphors verwendet wird. Die Thatsache, dass Θ und

$\text{HO} + \Theta$ sich gegenseitig zerstören, d. h. in O und HO sich umsetzen, ist ein weiterer Grund, wesshalb die Mengen des Ozons und Wasserstoffsuperoxides, welche beim Schütteln des Phosphors mit heissem Wasser und Luft auftreten, vermindert werden müssen.

Wenn nun die Erfahrung lehrt, dass Θ und $\text{HO} + \Theta$ um so rascher zum Vorschein kommen, je höher die Temperatur ist, bei welcher O mit Phosphor und Wasser in Berührung gesetzt wird, und wenn nach meinem Dafürhalten dieses Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxid auf einer chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes beruht, so muss ich folgerecht auch schliessen, dass der polarisirende Einfluss des Phosphors und Wassers auf O mit der Temperatur gesteigert werde und hierin der nächste Grund liege, wesshalb die langsame Oxidation des Phosphors oder die Verwesung anderer Stoffe durch die Wärme beschleunigt wird. Wie diess von mir schon weiter oben ausgesprochen ist, halte ich dafür, dass die nächste Ursache jeder langsamen, scheinbar durch neutralen Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers bewerkstelligten Oxidation in der Spaltung von O in Θ und Θ zu suchen sei, und ebendeshalb bei einem solchen Oxidationsvorgang auch immer Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, ohne dass desshalb freies Ozon aufzutreten brauchte. Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors (oder des Aethers) neben $\text{HO} + \Theta$ auch Θ zum Vorschein kommt, hängt nach meinem Dafürhalten mit der Verdampfbarkeit des Phosphors zusammen, für welche Annahme ich in frühern Mittheilungen meine Gründe angegeben habe. Thatsache ist jedenfalls, dass kein Körper irgend einer Art, welcher weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Siedpunkte des Wassers in merklichem Grade verdampft, bei seiner langsamen Oxidation das Auftreten freien Ozons zu bewirken vermag. Wird z. B. Bleiamalgam mit SO_3 -haltigem Wasser und Sauerstoffgas bei

gewöhnlicher Temperatur oder dem Siedpunkte des Wassers geschüttelt, so bildet sich zwar rasch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxides, kommt aber keine Spur freien Ozons zum Vorschein, nach meiner Meinung einfach desswegen, weil alles am Blei auftretende Θ sofort zur Oxidation des Metalles verwendet wird, wie diess aus der Bildung des Bleisulphates, welche unter diesen Umständen stattfindet, deutlich genug hervorgeht. Ein gleicher Mangel an freiem Ozon bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxid zeigt sich in vielen andern Fällen, wie z. B. bei der mit kalihaltigem Wasser und Sauerstoff behandelten Pyrogallussäure, der mit Luft geschüttelten Kuppe u. s. w.

Was nun endlich diejenigen zahlreichen Fälle langsamer Oxidation der Körper im feuchten Sauerstoff betrifft, bei welchen weder freies Ozon noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt, so werde ich dieselben demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln und darin zu zeigen suchen, dass sie keineswegs im Widerspruch mit meinen Ansichten stehen und es nur Nebenumstände seien, welche dabei das Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ verhindern.

b) „Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff.“

Dass der von den Thieren eingeathmete neutrale Sauerstoff im Innern des Organismus Oxidationen veranlasse, darf als sicher festgestellte Thatsache gelten, wenn wir dermalen auch noch nicht wissen, wodurch jenes Element dort zur chemischen Thätigkeit angeregt wird. Was diesen letztern Punkt betrifft, so liegt jedoch meines Erachtens eine Reihe von Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxidationswirkungen gerade so zu