

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

E. Recensionen.

In der Jenaischen allgemeinen Litteraturzeitung. Seit Michaelis 1807.

In der Leipziger Litteraturzeitung. Einige Jahre hindurch.

In den Göttingischen gelehrten Anzeigen. Seit Ostern 1811.

Für diese hat er fortwährend Recensionen geliefert, besonders von geologischen, mineralogischen und technischen Werken.

4) Herr Schönbein in Basel übersandte:

„Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.“

I.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Das merkwürdige Verhalten des Sauerstoffes zur Brenzgallussäure hat schon längst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, und musste auch mich veranlassen, dasselbe von dem Gesichtspunkte aus, auf welchen mich die Ergebnisse meiner jüngsten Untersuchungen gestellt haben, näher ins Auge zu fassen. Da die Thatsachen, zu deren Auffindung diese Arbeit geführt, nicht nur neu, sondern nach meinem Dafürhalten von nicht ganz kleinem theoretischen Interesse und mit dem hauptsächlichsten Gegenstande meiner letztjährigen Forschungen auf das Engste verknüpft sind, so erlaube ich mir, dieselben zur Kenntniss der Akademie zu bringen.

Verhalten des negativ-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Weiter unten einlässlicher auf das Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure zurückkommend, beschränke ich mich hier auf die vorläufige Angabe, dass diese beiden Materien völlig gleichgiltig gegen einander sind. Ganz anders das Verhalten des negativ-activen oder ozonisirten Sauerstoffes, welcher, wie man sofort sehen wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht bloss auf die gelöste, sondern auch die feste Brenzgallussäure kräftigst oxidirend einwirkt.

Hat man die Luft eines Ballones in bekannter Weise so stark ozonisirt, dass ein in sie gehaltener feuchter Streifen Jodkaliumstärkehaltigen Papiere augenblicklich tief schwarzblau sich färbt, so wird in

solcher Luft ein Stück weissen Filtrirpapiere, mit concentrirter Brenzgallussäure getränkt, sofort eine violette Färbung annehmen, welche rasch tiefer wird und bald in gelbbraun übergeht. Bei längerem Verweilen in der Ozonatmosphäre wird das Papier wieder heller, um sich endlich vollkommen auszubleichen. Ist diess erfolgt, so schmeckt der Streifen stark sauer, ohne zu riechen, wie er auch das Lackmuspapier lebhaft röthet, und lässt man ihn noch länger in der ozonisirten Luft hängen, so wird er völlig geschmacklos. Selbstverständlich finden diese Veränderungen rascher oder langsamer statt, alles Uebrige sonst gleich, je nach der mehr oder minder reichlichen Beladung der Luft mit ozonisirtem Sauerstoff. In möglichst stark ozonisirter Luft erhalte ich Papierstreifen, mit concentrirtester Brenzgallussäurelösung getränkt, in 30—40 Minuten vollständig gebleicht; um aber die unter diesen Umständen in ihnen gebildete Säure gänzlich zu zerstören, müssen sie längere Zeit der Einwirkung einer kräftigen Ozonatmosphäre ausgesetzt bleiben¹.

In Folge dieser raschen Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes auf die Brenzgallussäure und der damit verknüpften Färbung, kann ungeleimtes und mit einer concentrirten Lösung dieser Säure getränktes Papier als sehr empfindliches Ozonreagens dienen, wie daraus abzunehmen ist, dass Streifen solchen Papiere schon deutlich eine violette Färbung zeigen, nachdem sie nicht länger als eine Sekunde in Luft gehalten worden, welche höchstens $\frac{1}{3000}$ ozonisirten Sauerstoffes enthält. Wie gross aber auch schon diese Empfindlichkeit an und für sich ist, so kommt sie doch derjenigen des Jodkaliumstärkepapiere nicht gleich, und ist somit Letzteres immer noch als das empfindlichste und bequemste Ozonreagens zu betrachten. Im Vorbeigehen will ich bemerken, dass die Brenzgallussäurelösung sich als sympathetische Tinte gebrauchen lässt, weil eine mit ihr angefertigte trockene Schrift, nur kurze Zeit in ozonisirte Luft gehalten, erst roth- und dann braungelb wird.

Leitet man einen Strom stark ozonisirter Luft durch Brenzgallussäurelösung, so wird diese sofort gelb, bei fortgesetztem Durchströmen immer tiefer braun sich färbend, um jedoch bei hinreichend lang an-

(1) Wie das Chlor so häufig das Ozon nachahmt, so geschieht diess auch in dem vorliegenden Falle. In sehr schwach mit Chlor geschwängelter Luft zeigt ein Brenzgallussäurehaltiger Papierstreifen vollkommen die gleichen Farbenveränderungen wie in ozonisirtem Sauerstoff: erst färbt er sich violett, dann gelbbraun und wird dann weiss.

dauerndem Durchgange des Ozons wieder heller, zuletzt ganz farblos und merklich stark sauer zu werden. Die Flüssigkeit noch länger mit Ozon behandelt, hört endlich auch auf, sauer zu sein oder das Lackmuspapier zu röthen.

Schüttelt man in Flaschen die gelöste Brenzgallussäure mit stark ozonisirter Luft zusammen, so färbt sie sich selbstverständlich ebenfalls braun unter alsbaldigem Verschwinden des Ozons, wie diess die Geruchlosigkeit, wie auch die Unfähigkeit der geschüttelten Luft, das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, schon sicher genug anzeigt.

Aber nicht bloss die gelöste, sondern auch die feste Brenzgallussäure wird von dem ozonisirten Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft angegriffen, wie schon daraus erhellt, dass Papierstreifen, erst mit concentrirter Säurelösung getränkt und dann getrocknet, oder Streifen geradezu mit fester Säure behaftet, in ozonisirter Luft rasch gelbbraun, dann wieder farblos und stark sauer werden.

Das Ergebniss des folgenden Versuches zeigt diese kräftige Wirksamkeit des negativ-activen Sauerstoffes in augenfälligster, ich möchte sagen zierlichster Weise. Hängt man auf einem Uhrschälchen blendend weisse Brenzgallussäure in einem Ballon auf, dessen Luft stark ozonisirt ist und fortwährend in diesem Zustand erhalten wird, so färbt sich besagte feste Säure rasch gelb, wird allmählich feucht und zerfliesst zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, welche bei hinreichend langem Verweilen in der Ozonatmosphäre wieder farblos und stark sauer wird. Endlich verschwindet auch die Flüssigkeit und erscheint das Uhrschälchen leer, obwohl sich darauf noch Spuren einer in Wasser löslichen sauren Substanz finden, welche aber in einigen Tropfen Wassers gelöst und der weitem Einwirkung des Ozons ausgesetzt, ebenfalls (obwohl langsam) zerstört werden. Bis jetzt habe ich noch mit zu kleinen Mengen von Brenzgallussäure gearbeitet, als dass es mir möglich gewesen wäre, die Natur dieser Säuren zu bestimmen, von der ich jedoch soviel mit Sicherheit angeben kann, dass sie rein sauer schmeckt, fest, der Krystallisation fähig, geruch- und farblos ist, in Wasser sich leicht löst und mit Kalkwasser einen in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag liefert, was es sehr wahrscheinlich macht, dass die fragliche Substanz Klee-säure sei.

Aus voranstehenden Angaben ersieht man, dass die feste, wie die gelöste Brenzgallussäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von dem ozonisirten Sauerstoff nicht nur auf das Kräftigste angegriffen, sondern

sogar vollständig verbrannt wird. Ohne Zweifel entstehen bei dieser Einwirkung nacheinander verschiedenartige organische Substanzen, deren genauere Kenntniss sehr wünschenswerth wäre, und vielleicht findet es Herr von Gorup, dem wir bereits einige so lehrreiche Arbeiten über ähnliche Gegenstände verdanken, seiner Mühe werth, die fraglichen Erzeugnisse genauer zu untersuchen.

Die Thatsache, dass freier, ozonisirter Sauerstoff so kräftig auf die Brenzgallussäure einwirkt, lässt vermuthen, dass ein Gleiches auch das gebundene Θ thun werde und in der That lehrt die Erfahrung, dass eine Anzahl von Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne und zu denen namentlich die Oxide der edeln Metalle gehören, die besagte Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxidation zu zerstören vermögen. Von diesen Oxiden im Salzzustande ist längst bekannt, dass sie durch die Brenzgallussäure leicht reduzirt werden, auch weiss man, dass die gleiche Säure die gelösten Eisenoxidsalze (für mich ist bekanntlich das Eisenoxid $= \text{Fe}_2 \text{O}_2 + \Theta$) sofort in Oxidulsalze verwandelt unter Erzeugung tiefbrauner (Humin) Substanzen.

Setzt man farblose Brenzgallussäurelösung mit den Oxiden des Silbers, Goldes u. s. w. in Berührung, so färbt sie sich ebenfalls sofort tiefbraun unter Reduction der Oxide. Eine ähnliche Veränderung erleidet die Säure durch gelöste freie oder an Kali gebundene Uebermangansäure unter Ausscheidung von Manganoxid, wie auch durch gelöste Chromsäure, wobei unlösliches chromsaures Chromoxid ausgeschieden wird. Alle diese Thatsachen beweisen somit, dass auch der in den Ozoniden gebundene negativ-active Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur die Brenzgallussäure durch Oxidation zu zerstören im Stande ist.

Verhalten des positiv-activen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

Den positiv-activen Sauerstoff kennen wir bis jetzt noch nicht im freien Zustande, sondern nur in denjenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne und von denen wir das Wasserstoffsuperoxid ($\text{HO} + \Theta$) als Typus betrachten dürfen.

Die Erfahrung lehrt nun, dass die Brenzgallussäure zu wässrigem HO_2 gefügt in dieser Flüssigkeit farblos sich auflöst und beide Substanzen nicht merklich aufeinander einwirken, wie daraus zu schliessen, dass das Gemisch kaum sich färbt und in ihm nach längerem Stehen

immer noch Brenzgallussäure und HO_2 sich nachweisen lässt, in welchem Verhältnisse auch beide Materien miteinander gemischt sein mögen.

Der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauerstoff befindet sich, meinen früheren Angaben gemäss, ebenfalls im Θ - Zustand und meine Versuche zeigen, dass dieses Oel, wie reichlich es auch mit Θ beladen sein mag, die damit vermischte oder geschüttelte Brenzgallussäurelösung nicht merklich zerstört, d. h. färbt und unter diesen Umständen auch nicht seines positiv-activen Sauerstoffes beraubt wird.

Hieraus erhellt, dass das in beiden Antozoniden enthaltene Θ gegen die Brenzgallussäure so gut als chemisch gleichgiltig und somit auch in diesem — wie in so manchem andern Falle sehr wesentlich verschiedenen von dem freien oder gebundenen Θ sich verhält.

Verhalten des neutralen Sauerstoffes zur Brenzgallussäure.

In verschlossenen, mit gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff gefüllten Flaschen kann die feste Brenzgallussäure für unbestimmte Zeit aufbewahrt werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, wie man schon daraus abnehmen kann, dass sie unter diesen Umständen vollkommen weiss bleibt². Wir dürfen daher mit aller Sicherheit annehmen, dass bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff gegen unsere Säure völlig gleichgiltig sei und sie selbst nicht einmal spurweise oxidire. Anders dagegen das Verhalten von O gegen die in Wasser gelöste Säure, von welcher wohl bekannt ist, dass sie in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff sich allmählich bräunt, welche Färbung selbstverständlich auf einer langsamen Oxidation der Säure beruht.

Die Brenzgallussäure gehört somit zu der so zahlreichen Klasse oxidirbarer Materien, auf welche bei gewöhnlicher Temperatur der neutrale Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser oxidirend einzuwirken

(2) Ein Streifen weissen von trockener Brenzgallussäure durchdrungenen Papiere färbt sich in der freien atmosphärischen Luft allerdings nach und nach gelbbraun, was nach meinem Dafürhalten von der oxidirenden Einwirkung des in der Atmosphäre beinahe nie fehlenden Ozones herrührt, wie ja auch die Bräunung des Jodkaliums von diesem Agens verursacht wird.

vermag. Von der Annahme ausgehend, dass alle unter der Vermittelung des Wassers, scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen auf eine und eben dieselbe Weise stattfinden und der bei der langsamen Verbrennung des Phosphors Platz greifende Vorgang ein typischer sei, musste ich es für wahrscheinlich halten, dass auch der langsamen Oxidation der wässrigen Brenzgallussäure die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe, und diese Polarisation verursacht werde einerseits durch die grosse Neigung der oxidirbaren Bestandtheile der Brenzgallussäure, mit $\ominus$ sich zu verbinden; andererseits durch das Bestreben des Wassers mit $\oplus$ Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen. Würde nun wirklich die Sache so sich verhalten, so müsste nicht nur die Brenzgallussäure oxidirt, sondern auch $\text{HO} + \oplus$ gebildet werden und nachstehende Angaben werden zeigen, dass wie das Eine, so auch das Andere geschieht.

Zum Nachweisen sehr kleiner Mengen von HO_2 in Wasser können meinen frühern Angaben gemäss die Uebermangansäure, der Jodkaliumkleister, ein Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxidsalzes oder die Indigotinctur dienen (man sehe in den Gelehrten Anzeigen meine Abhandlung „Ueber die empfindlichsten Reagentien auf HO_2 “). Leicht ist jedoch einzusehen, dass die Anwesenheit von noch unzersetzter Brenzgallussäure und deren braunem Oxidationserzeugnisse im Wasser die Anwendung der drei erst genannten Reagentien nicht gestattet; weil nämlich die Uebermangansäure und das Eisenoxidsalz wie durch HO_2 so auch durch die Brenzgallussäure reducirt werden, also aus der Entfärbung der durch SO_3 angesäuerten Lösung der Uebermangansäure und der Bläuung des wässrigen Gemisches von Kaliumeisencyanid und Eisenoxidsalz noch nicht auf das Vorhandensein von HO_2 geschlossen werden darf. Da ferner die wässrige Jodstärke durch gelöste Brenzgallussäure entbläut wird, so kann auch in Wasser, welches neben dieser Säure nur winzige Mengen von HO_2 enthält, Letzteres durch Jodkaliumkleister und Eisenvitriollösung nicht entdeckt werden, um so weniger, als bekanntlich die Säurelösung durch Eisenoxidsalze gebläut wird. Es bleibt daher als Reagens auf das in der gebräunten Brenzgallussäurelösung etwa vorhandene HO_2 allein die Indigotinctur übrig, von der ich gezeigt habe, dass sie durch wässriges HO_2 nur allmählich, rasch jedoch unter der Mitwirkung kleinster Mengen eines Eisenoxidsalzes zerstört wird.

Es ist aber auch bei Anwendung dieses Mittels noch die Vorsicht zu gebrauchen, die an der Luft gebräunte und auf HO_2 zu prüfende Brenzgallussäurelösung erst mit etwas SO_3 anzusäuern, bevor sie mit Indigotinctur versetzt und Eisenvitriollösung zugefügt wird. Da nämlich besagte Säurelösung durch Eisenoxidulsalze sich schwarzblau färbt, so würde diese Färbung die durch HO_2 bewerkstelligte Entbläuung des gelösten Indigos verhüllen, welchem Misstande durch die Säuerung sich vorbeugen lässt, weil nach meinen Erfahrungen die Lösung der Brenzgallussäure durch die Eisenoxidulsalze nicht gebläut wird, falls sie mittelst SO_3 , ClH u. s. w. auch nur schwach angesäuert ist. Unter Beobachtung des angegebenen Kunstgriffes lassen sich mit aller Sicherheit noch äusserst kleine Mengen von HO_2 in der braun gewordenen (oder auch reinen) Brenzgallussäure nachweisen.

Um eine solche Flüssigkeit zu erhalten, löse ich ein Gramm der festen Säure in einem halben Liter destillirten Wassers auf, die Lösung in einer grössern lufthaltigen Flasche unter jeweiligem Schütteln so lange stehen lassend, bis sie eine merklich stark gelbbraune Färbung angenommen. Etwa 100 Gramme der gefärbten Flüssigkeit, erst durch SO_3 etwas angesäuert, dann bis zur tiefen Grünung mit Indigotinctur vermischt, werden in zwei Hälften getheilt, von denen die Eine sich selbst überlassen, die andere mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung vermischt wird. Nach wenigen Minuten schon nimmt letztere wieder ihre gelbbraune Färbung an, in Folge der stattgefundenen Zerstörung der Indigolösung, während die andere Hälfte erst im Laufe von Stunden diese Farbenveränderung erleidet.

Besagte Reactionen beweisen zur Genüge, dass die gebräunte Brenzgallussäurelösung eine oxidirende Materie enthalte und machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieselbe HO_2 sei. Zur Gewissheit wird diess jedoch durch die Thatsache erhoben, dass das oxidirende Vermögen unserer Säurelösung beim Schütteln mit Platinmohr, Bleisuperoxid u. s. w. sofort vernichtet wird; es ist jedoch kaum nöthig zu bemerken, dass die unter den erwähnten Umständen gebildeten Mengen von HO_2 äusserst gering sind.

Nachstehende Angaben werden aber zeigen, dass unter etwas veränderten Umständen bei der durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidation der wässrigen Brenzgallussäure so viel HO_2 sich bildet, dass über die Erzeugung dieses Superoxides nicht der geringste Zweifel obwalten kann.

Es ist wohl bekannt, dass bei Anwesenheit alkalischer Substanzen: Natron u. s. w. die gelöste Brenzgallussäure durch den neutralen Sauerstoff auf das Rascheste oxidirt wird, in Folge dessen Farbenveränderungen eintreten ähnlich denen, welche sich bei der Einwirkung des freien oder gebundenen ozonisirten Sauerstoffes auf die feste oder wässrige Säure bemerklich machen; woraus wahrscheinlich wird, dass in allen diesen Fällen die Brenzgallussäure in gleicher oder ähnlicher Weise chemisch verändert werde.

Da nun obigen Angaben gemäss weder der positiv-active noch der neutrale Sauerstoff auf die besagte Säure oxidirend einzuwirken und diess nur der negativ-active zu thun vermag, so schien mir aller Grund zu der Vermuthung vorhanden zu sein, dass auch in dem vorliegenden Fall es Θ sei, welches die Oxidation der Brenzgallussäure bewerkstellige, d. h. dass bei Anwesenheit von Natron u. s. w. in der Säurelösung die chemische Polarisation von O in Θ und Θ zwar eben so stattfinde, wie diese schon durch die reine Säurelösung bewerkstelliget wird, nur jene ungleich rascher als diese. Wäre eine solche Vermuthung begründet, so müsste auch in dem einen — wie in dem andern Falle Wasserstoffsuperoxid gebildet werden und zwar im ersten Falle um so schneller und reichlicher, als dabei die Oxidation der Brenzgallussäure rascher als im andern Fall erfolgt. Wie man aus den nachstehenden Angaben ersieht, liefern die Ergebnisse meiner hierüber angestellten Versuche die bündigsten Beweise, dass während der unter dem Einflusse des Natrons u. s. w. scheinbar durch O bewerkstelligten Zerstörung der gelösten Brenzgallussäure verhältnissmässig reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid entstehen, also auch bei dieser Oxidation, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft Θ zum Vorschein kommt.

Schüttelt man in einer geräumigen Flasche etwa 50 Gramme wässriger Brenzgallussäurelösung von 1% Säuregehalt, denen man etwa ein Gramm concentrirter Natronlösung beigefügt hat, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff so lange zusammen, bis die Flüssigkeit kein Gas mehr verschluckt, so wird die hierbei erhaltene bis zur Undurchsichtigkeit tiefbraun gefärbte Lösung beim Vermischen mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb. Dieses saure Gemisch, sofort angewendet, zeigt folgende Reactionen.

1. Mit Platinmohr in Berührung gesetzt, entbindet es gewöhnliches Sauerstoffgas in augenfälligster Weise.

2. Es reducirt die Superoxide des Bleies, Manganes, Nickels, Kobaltes u. s. w. unter Bildung von Nitraten u. s. w. und lebhafter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

3. Es entfärbt augenblicklich die Lösung des Kalipermanganates unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4. Mit Chromsäurelösung vermischt entwickelt es Sauerstoffgas unter Bildung von Chromoxidnitrat u. s. w.

5. Ein Raumtheil des sauren Gemisches mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und zwei Raumtheilen reinen Aethers geschüttelt, färbt letztern auf das Tiefste blau.

6. Es zerstört für sich allein die Indigotinctur nur nach und nach, rasch aber beim Zufügen kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung.

7. Enthält unser Gemisch nicht merklich mehr von NO_5 u. s. w. als zur Neutralisation des vorhandenen Natrons u. s. w. nöthig ist, so wird dasselbe den damit vermischten Jodkaliumstärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläuen.

8. Das unter §. 7 erwähnte Gemisch mit der Lösung des Natronhypochlorites u. s. w. vermengt, reducirt letzteres Salz zu Chlornatrium u. s. w. unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

9. Das gleiche Gemisch (in vollkommen neutralem Zustande) entfärbt augenblicklich die kirschrothe Lösung der eisensauren Alkalien unter Fällung von Eisenoxid und Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

10. Das gleiche neutrale Gemisch entfärbt sofort die grüne Lösung mangansaurer Alkalien unter Fällung von Manganoxid und Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

11. Das gleiche Gemisch fällt Berlinerblau aus der gemischten Lösung von Kaliumeisencyanid und einem Eisenoxidsalz unter merklicher Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

Wie man sieht, stellen diese Thatsachen es ausser allen Zweifel, dass in unserem Gemisch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid enthalten sind und beweisen somit auch auf die überzeugendste Weise, dass bei der unter dem Einflusse des Natrons u. s. w. bewerkstelligten Oxidation der Brenzgallussäure positiv-activer Sauerstoff zum Vorschein kommt.

II.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur Gallusgerbsäure und Gallussäure.

Da diese beiden Substanzen schon durch ihre chemische Zusammensetzung in einer nahen Beziehung zur Brenzgallussäure stehen und überdiess auch ihr Verhalten zum Sauerstoff demjenigen der letztgenannten Säuren in manchen Punkten gleicht, namentlich darin, dass sie im festen Zustande gegen O vollkommen gleichgiltig sind, in Wasser gelöst aber für sich allein allmählich, bei Anwesenheit alkalischer Substanzen dagegen rasch unter tiefer Färbung sich oxidiren, so durfte man wohl vermuthen, dass bei diesen Oxidationen, wie bei derjenigen der Brenzgallussäure Wasserstoffsuperoxid gebildet werde und nachstehende Angaben werden zeigen, dass diess in der That auch der Fall ist.

Gallusgerbsäure. Schon von Gorup hat gefunden, dass die wässrige Lösung dieser Säure durch den ozonisirten Sauerstoff leicht zerstört werde und aus meinen Versuchen geht hervor, dass Letzterer auch die feste Säure bei gewöhnlicher Temperatur oxidirt, wie man hievon leicht sich überzeugen kann, wenn auf einem Uhrschildchen die reine Gerbsäure der Einwirkung stark ozonisirter Luft ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen färbt sich die feste Säure anfänglich gelb, später gelbbraun, wird feucht, klebrig, flüssig und stark sauer (von Kleesäure) und verschwindet bei hinreichend langem Verweilen in der Ozonatmosphäre ganz und gar, so dass sie also auch gleich der Brenzgallussäure durch den ozonisirten Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann. Aber auch das gebundene Θ wirkt zerstörend auf die gelöste Gallusgerbsäure ein, wie daraus erhellt, dass die Oxide des Silbers, Goldes u. s. w. dieselbe rasch bräunen, während sie selbst reducirt werden.

Wie die Brenzgallussäure, so löst sich auch die Gerbsäure in wässrigem Wasserstoffsuperoxid auf, ohne sich im Mindesten zu färben und nach Tagen noch lässt sich in dieser Lösung mittelst der geeigneten Reagentien sowohl die Säure als auch HO_2 nachweisen. Ebenso verhält sich die gelöste Säure zum Θ -haltigen Terpentinöl, woraus folgt, dass der positiv-active Sauerstoff auch gegen die Gerbsäure chemisch gleichgiltig sich verhalte.

Schüttelt man etwa 50 Gramme wässriger Gerbsäurelösung von 1%

Säuregehalt mit einem Gramm Natronlauge und O so lange zusammen, bis kein Gas mehr verschluckt wird, so erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit verdünnter NO_5 , SO_2 u. s. w. wieder durchsichtig und braungelb wird. Dieses saure Gemisch mit einigen Tropfen Chromsäurelösung und dem zweifachen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt diese Flüssigkeit tiefblau, wie es überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxid kennzeichnende Wirkungen hervorbringt.

Gallussäure. Nach meinen Versuchen wird die feste Gallussäure noch merklich lebhafter als die Gerbsäure von dem ozonisirten Sauerstoff angegriffen. Auf einem Uhrschildchen in einem Ballon aufgehängt, dessen Luft stark ozonisirt ist, färbt sich die Gallussäure bald gelb, aber nie braun, wird bald feucht, stark sauer, farbelos und verschwindet endlich ganz. Ehe diess geschieht bilden sich weisse Kryställchen von Kleesäure.

Die Oxide des Silbers u. s. w. zerstören die gelöste Säure wenigstens ebenso leicht als die Gerbsäure und natürlich ebenfalls unter Erzeugung braungefärbter Substanzen. Wie die Gerbsäure kann auch die Gallussäure längere Zeit mit dem Wasserstoffsuperoxid zusammen bestehen, ohne merklich zersetzt zu werden, woraus erhellt, dass $\oplus$ auch gegen diese Säure chemisch gleichgiltig ist.

50 Gramme Gallussäure-Lösung von 1% Säuregehalt mit einem Gramm Natronlauge und O so lange zusammengeschüttelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird, liefert eine Flüssigkeit, welche mit SO_2 angesäuert gerade so sich verhält, wie die in gleicher Weise behandelte Gerbsäurelösung: sie färbt bei Anwesenheit gelöster Chromsäure den Aether blau, entfärbt die Kalipermanganatlösung unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass in ihren Beziehungen zum Sauerstoffe die drei besprochenen Säuren eine grosse Uebereinstimmung miteinander zeigen: Der neutrale wie der positiv-active Sauerstoff ist gegen sie chemisch gleichgiltig, während der negativ-active sie selbst in ihrem festen Zustande durch Oxidation zerstört; O wirkt nur bei Anwesenheit von Wasser oxidirend auf die Säuren ein unter Erzeugung von HO_2 , welche Wirkung durch die Gegenwart alkalischer Substanzen bedeutend gesteigert wird und man kann sagen, dass bezüglich der erwähnten Verhältnisse die Brenzgallussäure hauptsächlich durch ihre

grössere Oxidirbarkeit von ihren Muttersäuren sich unterscheidet. Obwohl ich die übrigen Gerbsäuren und ihre Abkömmlinge noch nicht untersucht habe, so zweifle ich doch kaum daran, dass sie ähnlich ihren Vorbildern: der Gallusgerbsäure, Gallussäure und Brenzgallussäure sich verhalten und namentlich ihre alkalisirten wässrigen Lösungen mit O behandelt, Wasserstoffsuperoxid erzeugen werden. Die Ergebnisse einiger mit der Catechugerbsäure angestellten Versuche berechtigen mich jetzt schon mit grosser Bestimmtheit zu sagen, dass sie sich wie die Gallusgerbsäure verhält.

Wie man leicht einsieht, gewinnt nun diese so zahlreiche Gruppe organischer Substanzen ein neues und allgemein theoretisches Interesse, weil sie wie dazu gemacht ist, uns ziemlich weit gehende und überraschende Aufschlüsse über die langsame, scheinbar durch den neutralen Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers bewerkstelligte Oxidation der organischen Materien überhaupt, namentlich aber auch über den grossartigen chemischen Vorgang der Verwesung zu geben und ich werde wohl kaum zu sagen brauchen, dass ich die oben mitgetheilten Thatsachen keinesweges zu Ungunsten der früher von mir ausgesprochenen Vermuthung deute, gemäss welcher bei allen Oxidationen, die durch O nur unter der Mithilfe von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelliget werden können, H_2O_2 sich bilde und der erste hierbei stattfindende Vorgang in der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes bestehe.

In der That nachdem uns nun so zahlreiche Fälle vorliegen, welche ausser Zweifel stellen, dass bei derartigen Oxidationen organischer und unorganischer Materien Wasserstoffsuperoxid gebildet wird, so dürfen wir wohl kaum mehr daran zweifeln, dass uns die langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild aller langsamen Oxidationen darbiete, welche in der feuchten atmosphärischen Luft fortwährend stattfinden. Diese schon vor 16 Jahren von mir ausgesprochene Ansicht ist der Muttergedanke gewesen, von welchem ich mich bei allen meinen seitherigen Untersuchungen über den Sauerstoff leiten liess und ich bedaure es nicht, diess gethan zu haben.

III.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zur wässrigen Lösung des mit Alkalien vergesellschafteten reducirten Indigos.

Die von mir schon oft behandelte und auch in den voranstehenden

Aufsätzen besprochene Frage: ob der gewöhnliche Sauerstoff als solcher irgend eine oxidirende Wirkung hervorbringe, oder ob, wie ich dafür halte, jeder scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgehe, ist bei dem heutigen Stande unseres chemischen Wissens keineswegs mehr als eine müssige anzusehen und mir wenigstens erscheint ihre Beantwortung als eine Aufgabe, welche an Wichtigkeit für die theoretische Chemie keiner andern nachsteht. Meine letztjährigen und namentlich die oben mitgetheilten Arbeiten drehen sich um diese Frage als ihren Angelpunkt und sind als eben so viele Versuche anzusehen, dieselbe auf experimentellem Wege zu beantworten.

Ich bin nun zwar allerdings der Ansicht, dass die bereits bekannten Thatsachen, deren nicht wenige sind, entschieden zu Gunsten meiner Betrachtungsweise sprechen, aber ich gebe auch gerne zu, dass eine überwältigende Zahl thatsächlicher Beweise vorliegen muss, bevor von der chemischen Welt verlangt werden kann: sie soll eine Annahme als festgestellten Erfahrungssatz anerkennen, welche von ihren bisherigen Vorstellungen so stark abweicht, und der bei ihr so übelbeleumundeten Naturphilosophie abgeborgt zu sein scheint. Im Nachstehenden will ich nun der Akademie noch einige Thatsachen mittheilen, die, wie ungewöhnlich sie auch sein mögen, nach meinem Dafürhalten in naher Beziehung zu der oben gestellten Frage stehen und mir eine klare Antwort auf dieselbe zu enthalten scheinen.

Es dürfte wohl wenige Materien geben, die an Oxidirbarkeit dem in Wasser gelösten und mit einem Alkali verbundenen reducirten Indigo gleich kämen, in welcher Hinsicht er wohl am besten mit der alkalisirten wässrigen Brenzgallussäure verglichen werden könnte. Und wenn es einen Fall gibt, wo der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Oxidation eines Körpers zu vollbringen scheint, so ist es eben diejenige des reducirten Indigos. Dennoch aber glaube ich den thatsächlichen Beweis führen zu können, dass selbst diese Oxidation nicht durch unverändertes O zu Stande gebracht werde und auch ihr die chemische Polarisation dieses Elementes vorausgehe. Nach meinem Ermessen wäre dieser Beweis geleistet, wenn nachgewiesen werden könnte, dass bei der besagten Oxidation Wasserstoffsuperoxid gebildet würde, d. h. O_2 zum Vorschein käme.

Wird die tiefbraungelbe wässrige Lösung des mit Natron verbun-

denen Indigoweiss in einer geräumigen Flasche mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas so lange geschüttelt, bis aller Indigo ausgefällt ist und trennt man den blauen Farbstoff durch Filtration von der Flüssigkeit ab, so erscheint diese etwas gelb gefärbt und scheidet, angesäuert durch verdünnte NO_5 , SO_3 u. s. w. gewöhnlich noch Spuren von Indigo aus, wodurch sie schwach gebläut wird. Die saure nochmals filtrirte Flüssigkeit zeigt folgende Reactionen.

1. Mit Platinmohr in Berührung gesetzt, entbindet sie in noch merklicher Menge gewöhnliches Sauerstoffgas, dadurch ihre unten beschriebenen oxidirenden und reducirenden Eigenschaften verlierend.

2. Sie entfärbt die Kalipermanganatlösung augenblicklich unter noch merkbarer Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

3. Sie reducirt die Superoxide des Bleies, Manganes u. s. w. unter Bildung von Nitraten u. s. w. und wahrnehmbarer Gasentbindung.

4. Mit einiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt färbt sie anfangs sich bläulich und fängt dann an, Sauerstoffbläschen zu entwickeln unter Bildung von Chromoxidnitrat u. s. w.

5. Mit einiger Chromsäurelösung vermischt und einem gleichen Raumtheile reinen Aethers geschüttelt, färbt sie letztern tieflasurblau.

6. Durch Indigolösung etwas gebläut, entfärbt sie sich nur allmählich, rasch dagegen beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

7. Das saure Gemisch genau neutralisirt, bläut den verdünnten Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste.

8 Die gleiche neutralisirte Flüssigkeit fällt aus dem braunen Gemisch gelösten Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxidsalzes Berlinerblau.

Aus diesen Thatsachen geht mit Gewissheit hervor, dass in der besprochenen Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxid vorhanden ist und sie beweisen somit in genügendster Weise, dass auch bei der scheinbar durch den neutralen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidation des reducirten Indigos $\oplus$ zum Vorschein kommt, was nicht geschehen dürfte, wenn der gewöhnliche Sauerstoff als solcher seine oxidirenden Wirkungen auf das Indigoweiss hervorbrächte und nicht vorher diejenige Zustandsveränderung erleiden würde, welche ich „chemische Polarisatio“ nenne. Allerdings ist die Menge des unter den erwähnten Umständen gebildeten

Wasserstoffsuperoxides verhältnissmässig klein, jedoch mehr als gross genug, um das Vorhandensein dieses Antozonides noch auf das Augenfälligste daran nachweisen zu können, und wie in so manchem andern — so auch in dem vorliegenden Fall ist das „Was“ vorerst wichtiger, als das „Wie viel“; denn in der That hätte man in unserer Flüssigkeit alles Andere, nur kein Wasserstoffsuperoxid erwarten sollen und sicherlich wäre auch mir nicht eingefallen, Solches darin zu suchen, würde mich meine Polarisationshypothese nicht dazu bestimmt haben. An derartige Thatsachen, welche uns ihrer Ausserordentlichkeit halber jetzt noch so stark überraschen müssen, werden wir uns indessen bald gewöhnt haben; denn ich zweifle keinen Augenblick, dass ihnen viele Andere ähnlicher Art auf dem Fusse folgen werden. Ja ich könnte heute schon der Akademie mehr als eine solche mittheilen, wenn ich es wagen dürfte, die Geduld meiner Herren Collegen noch länger in Anspruch zu nehmen.

Ich kann jedoch diese Mittheilung nicht schliessen, ohne noch einige Angaben über das Verhalten des Sauerstoffes im allgemeinen und insbesondere über dasjenige des Wasserstoffsuperoxides zum reducirten Indigo zu machen.

Schon die Thatsache, dass während der scheinbar durch O bewerkstelligten Oxidation des an Natron gebundenen Indigoweiss HO_2 sich bildet, gibt der Vermuthung Raum, dass beide Substanzen gleichgiltig zu einander sich verhalten, d. h. das $\oplus$ von HO_2 als solches den reducirten Indigo nicht zu oxidiren vermöge, weil sonst die Bildung des Superoxides unbegreiflich wäre und nachstehende Angaben werden zeigen, wie es sich hiemit verhalte.

1. Das nach der Berzelius'schen Vorschrift bereitete Indigoweiss mit wässrigem HO_2 vermischt, bläut sich nicht merklich, wie auch die vom Chromogen wieder getrennte Flüssigkeit noch alle Reactionen des Wasserstoffsuperoxides zeigt³.

(3) Da aus uns noch völlig unbekannten Ursachen $HO+\oplus$ schon für sich allein nach und nach in HO und O zerfällt und eine solche Zersetzung auch dann stattfindet, wenn das Superoxid mit dem Indigoweiss in Berührung steht, so sieht man leicht ein, dass Letzteres unter solchen Umständen allmählich aus dem gleichen Grunde sich bläuen muss, wesshalb es diese an dem atmosphärischen O thut. Es darf somit jene Bläuung nicht unmittelbar dem $\oplus$ von HO_2 zugeschrieben werden.

**

2. Die in Wasser gelöste Verbindung des Indigoweiss mit Natron zu SO_2 -haltigem HO_2 gefügt, liefert einen Niederschlag nicht tiefer gefärbt, als derjenige, welchen sie mit reinem schwefelsäurehaltigem Wasser gibt und auch in diesem Fall enthält die vom reducirten Indigo abfiltrirte Flüssigkeit noch ihr HO_2 .

3. Indigoweiss in HCl -, NO_5 - oder SO_2 -haltigem Wasser vertheilt und mit Bariumsuperoxid zusammengebracht, färbt sich nicht tiefer und es enthält die abfiltrirte Flüssigkeit ebenfalls HO_2 .

Diese Thatsachen scheinen mir so gut als gewiss zu machen, dass das $\oplus$ der Antozonide als solches gegen das Indigoweiss ebenso gleichgiltig wie gegen die Brenzgallussäure u. s. w. sich verhalte. Nicht so das in den Ozoniden gebundene $\ominus$.

Das in SO_2 -haltigem Wasser vertheilte Indigoweiss mit Uebermangansäurelösung zusammengebracht, färbt sich augenblicklich tiefblau unter Bildung von Manganoxidulsulfat. Die Superoxide des Bleies, Kobaltes, Nickels u. s. w. verwandeln das Chromogen sofort in Indigoblau unter Bildung von Bleioxidsulfat u. s. w. Ebenso wirken die eisensauren und unterchlorichtsauen Salze, wobei jene zu Oxidulsalzen, diese zu Chlormetallen reducirt werden. Dass Chlor und Brom, die ich bekanntlich ebenfalls für Ozonide halte, wie die vorhin erwähnten Sauerstoffverbindungen gegen das Indigoweiss sich verhalten, bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung. Es ist wohl bekannt, dass das in gesäuertem Wasser befindliche Indigoweiss durch gewöhnliche Luft nur nach und nach vollständig zu Indigoblau oxidirt wird, während nach meinen Erfahrungen diese Oxidation in ozonisirter Luft rasch stattfindet, woraus erhellt, dass das freie wie das gebundene $\ominus$ zum Indigoweiss sich verhält.

Was den trockenen neutralen Sauerstoff betrifft, so lehren Berzelius' Angaben, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur den ebenfalls wasserfreien reducirten Indigo unoxidirt lässt. Aus den angeführten Thatsachen dürfte daher wohl der Schluss gezogen werden, dass das Verhalten des neutralen, positiv-activen und negativ-activen Sauerstoffes zum reducirten Indigo demjenigen zur Brenzgallussäure u. s. w. gleich sei, d. h. dass weder O noch $\oplus$ als solche das Indigoweiss zu oxidiren vermögen und nur dem $\ominus$ diese Wirksamkeit zukomme.

Schon längst habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das

Indigoblau die Hälfte seines Sauerstoffes so enthalte, wie das blaue Guajakharz, die Uebermangansäure, das Bleisuperoxid, das Eisenoxid u. s. w. einen Theil des Ihrigen, d. h. im Θ -Zustande und die oben erwähnten Thatsachen, namentlich aber die Umstände, unter welchen das Indigoblau reducirt wird, sprechen nach meinem Dafürhalten zu Gunsten dieser Ansicht.

Berzelius verglich das Indigoblau mit dem Wasserstoffsuperoxid, ich halte dasselbe wie das blaue Guajakharz für ein organisches Ozonid, und was das mit einem Alkali vergesellschaftete Indigoweiss betrifft, so muss ich es von meinem jetzigen Standpunkte aus als diejenige Materie betrachten, welche unter allen bis jetzt bekannt gewordenen Körpern schon bei gewöhnlicher Temperatur das stärkste Vermögen besitzt, den neutralen Sauerstoff chemisch zu polarisiren, daher als eine der theoretisch interessantesten Substanzen, die es gibt.

Dass das Indigoweiss, der jetzt allgemein herrschenden Ansicht gemäss, gewasserstofftes Indigoblau sei, habe ich von jeher für ausnehmend unwahrscheinlich gehalten und die neuesten Ergebnisse meiner Versuche über diese merkwürdige Materie konnten mich nur in der Ueberzeugung bestärken, dass die von Berzelius und Liebig aufgestellte Ansicht vor der Döbereiner'schen Hypothese entschieden den Vorzug verdiene.

Historische Classe.

Sitzung vom 23. Mai 1860.

Herr F ö r i n g e r referirte über die „Errichtung eines Denkmals für Plinganser.“ Sein Vortrag stützte sich hauptsächlich auf die beiden von Plinganser selbst gefertigten Promemorias, — das eine an Kaiser Joseph I. vom 1. Julius 1706 vom Falkenthurme in München gerichtet, das andere an den Kurfürsten Max Emanuel nach dessen Rückkehr in sein Land adressirt.

Das Referat kommt zu dem Ende, dass nicht sowohl Plingansern, als vielmehr den tapfern niederbayerischen Bauern ein Monument zu errichten wäre.
