setzung der Säure durch das Cadmium, trotz des Contacts mit Platin, an. Aus dem analogen Verhalten des Eisens und Zinns wird man wohl schliessen dürfen, dass Cadmium eine Säure, deren spec. Gew. um eine gewisse Grösse höher als 1,47 ist, nicht zersetzt. Dies vorausgesetzt, liesse sich Folgendes aufstellen: Für Eisen, Zinn, Cadmium existirt je eine obere Grenze der Concentration der Säure, über welche hinaus sie die Säure nicht zersetzen. Eine Salpetersäure von geringerer Concentration wird zersetzt. Der Contact mit einem entschieden negativen Elemente verhindert diese Zersetzung, so dass also der Contact das spec. Gewicht gleichsam um eine bestimmte Ziffer, das Aequivalent des Contacts, erhöht. Um dieses Aequivalent festzustellen, hat man von dem specifischen Gewichte der Säure, die keine höhere als gerade die Concentration hat, bei der keine Zersetzung durch das betreffende Metall für sich stattfindet, das specif. Gewicht derjenigen schwächeren Säure abzuziehen, die gerade soweit verdünnt ist, dass das Metall im Contact mit Platin eben anfängt sie zu zersetzen.

Stettin, den 8. Juni 1871.

Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak.

Vorläufige Mittheilung von

Heinr. Struve. *)

Gegenwärtig beschäftigt, meine bisherigen Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak zusammenzustellen, sehe ich leider ein, dass ich den Abschluss derselben noch nicht sobald, als es in meinem Wunsche lag, zu Stande bringen werde und deswegen halte ich es für gerechtfertigt, erst diese vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen. Diese schliesst sich meiner Notiz **) über die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft an und dient gleichsam als Erweiterung der dort aufgestellten Ansicht über die Beziehung des Ozons, Wasserstoffhyperoxyds und salpetrigsauren Ammoniaks zu einander.

*) Aus dem Bulletin der Kais. Russ. Acad. der Wissenschaften, vom Verf. mitgetheilt.

**) Diese Zeitschrift. 8. Jahrgang. 1869. S. 315.

Am 5. (17.) April vorigen Jahres theilte ich der caucasischen medicinischen Gesellschaft die Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds als beständigen Begleiters aller atmosphärischen Niederschläge mit.

Später erst durch briefliche Mittheilungen, dann durch verschiedene Journale erfuhr ich, dass dies Vorkommen des HO_2 schon früher im Jahre 1863 vom Prof. G. Meissner in Göttingen nachgewiesen war. Diese Thatsache war dem wissenschaftlichen Publikum aber durchaus unbekannt geblieben, da ja der Entdecker des Ozons dieselbe nicht kannte. Hierfür spricht am deutlichsten, dass die letzte Arbeit von Schönbein *) über das Vorkommen des HO_2 in der Atmosphäre handelte.

Unter solchen Umständen ist es zu entschuldigen, wenn ich hier in dem ersten, leider bisher nur zeitweiligen chemischen Laboratorium, das nach Asien hin vorgeschoben ist, in der Literatur im Rückstande war und mit einer Entdeckung vortrat, die schon anderwärts früher gemacht war. Ich gelangte zu derselben auf einem Umwege, durch Untersuchungen des Wassers des Kur in Bezug der Verunreinigungen, die er überhaupt mit sich führt und die er während des Laufes durch Tiflis aufnimmt.

Um bei dieser Arbeit — die überhaupt grosse Schwierigkeiten darbietet und zwar vorzüglich aus Mangel an rasch auszuführenden guten Bestimmungs-Methoden — einige eigenthümliche Erscheinungen erklären zu können, war ich veranlasst, die atmosphärischen Niederschläge mit in den Kreis meiner Beobachtungen hineinzuziehen. Bei der Untersuchung derselben trat mir die Entdeckung der beständigen Anwesenheit des HO_2 in allem Regenwasser und Schnee entgegen.

Vom 3. (15.) Januar bis zum 8. (20.) Mai 1869 konnte ich 15 Untersuchungen von atmosphärischen Niederschlägen ausführen und zwar 7 Mal Schnee und 8 Mal Regenwasser. In allen diesen Niederschlägen konnte augenblicklich die Gegenwart von salpetrigsaurem Ammoniak dargethan werden, während das gleichzeitige Auftreten des HO_2 erst am 13. (25.) Februar festgestellt und durch die folgenden 7 Untersuchungen immer wieder bestätigt werden konnte.

Diese Beobachtungen in der Natur und verschiedene Versuche im Laboratorium führten mich damals zum allgemeinen Schlusse, dass die Körper Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in sehr naher Beziehung zu einander stehen.

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1869. 106, S. 270.

Jetzt möchte ich mich über diese Beziehung noch bestimmter aussprechen, dass bei allen Verbrennungs-Erscheinungen in der atmosphärischen Luft sich immer diese 3 Körper bilden müssen.

Am schönsten und grossartigsten finden wir diese Erscheinung in der Atmosphäre selbst, wo unter dem Einfluss electricischer Entladungen, vielleicht auch von anderen Ursachen, Verbrennungs-Erscheinungen vor sich gehen, deren Resultate wir in der Luft selbst und in den atmosphärischen Niederschlägen nachweisen können.

Hieraus folgt dann auch sogleich, dass das beständige Auftreten von salpetrigsaurem Ammoniak in allen atmosphärischen Niederschlägen durchaus nicht nur als das Resultat einer terrestrischen Erscheinung der Verbrennung, Fäulniss und Verwesung aufgefasst werden darf.

Von Wichtigkeit war es aber, dieses Zusammenauftreten der 3 Körper bei Verbrennungen auf der Erde zu verfolgen. Hierzu müssen wir zuerst die Literatur befragen.

Th. v. Saussure war der Erste, der auf die Erscheinung aufmerksam machte, dass sich beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft neben Salpetersäure auch Ammoniak erzeuge. Saussure hielt das für Salpetersäure, was nach späteren Versuchen sich als salpetrige Säure herausstellte.

Im Jahre 1845 zeigte darauf Schönbein, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, Fette u. s. w. eine oxydirende Materie entstehe, welche unter geeigneten Umständen die Indigolösung zu zerstören, aus Jodkalium Jod abzuscheiden und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge. Was die fragliche Materie sei, ob salpetrige Säure oder etwas anderes, konnte damals Schönbein nicht entscheiden. Diese Thatsache blieb unerklärt bis zum Jahre 1861, wo Schönbein *) im weiteren Verfolge seiner wichtigen Arbeiten auch zu dieser Frage wieder zurückkehrte. Hier zeigte er dann, dass die langsame Verbrennung von Phosphor nicht ein einfacher Oxydationsprocess des Phosphors und gleichzeitige Bildung von Ozon, sondern eine viel complicirtere Erscheinung sei. Es bilden sich ausser Ozon nicht weniger als 6 verschiedene Verbindungen, nämlich phosphorige Säure, Phosphorsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd.

In demselben Jahre (1861) theilte Böttger **) auf der Versamm-

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1861. 84, S. 221.

**) Journ. f. prakt. Chemie. 1862. 85, S. 396.

lung der deutschen Naturforscher zu Speyer mit, dass das beim Verbrennen von Wasserstoffgas entstehende, vollkommen neutrale Wasser die Eigenschaft besitzt, die schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung sofort unter Ausscheidung von Jod zu zersetzen und ebenso eine verdünnte angesäuerte Lösung von mangansaurem Kali zu reduciren. Böttger glaubte diese Eigenschaften des Wassers nicht vom Vorhandensein von Wasserstoffhyperoxyd abhängig machen zu dürfen.

Da in der Versammlung Schönbein zugegen war, so wurde er aufgefordert, seine Meinung zu sagen. Schönbein, Anfangs sich für Wasserstoffhyperoxyd aussprechend, führte einen Versuch aus und nach demselben entschied er sich für salpetrigsaures Ammoniak.

Böttger trat dieser Ansicht bei, indem er noch hinzufügte, dass nach neueren Untersuchungen sich das in der That merkwürdige Resultat herausgestellt hat, dass nicht bloss beim Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, sondern überhaupt beim Verbrennungsprocess kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe neben Wasser und Kohlensäure jedesmal geringe Mengen von salpetrigsaurem Ammoniak auftreten.

Dieses Factum finden wir später von Schönbein*) durch eine Reihe interessanter Versuche bestätigt, welchen er noch die wichtige Thatsache hinzufügte, dass schon bei einfacher Verdampfung des Wassers in atmosphärischer Luft sich salpetrigsaures Ammoniak bilde.

Gegen diese Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas trat im folgenden Jahre G. Meissner**) auf. Er behauptete, dass, wenn man unter geeigneten Umständen die Verbrennung des Wasserstoffgases erfolgen lässt, man ein Wasser erhalte, das vollkommen neutral sei, und in dem die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd dargelegt werden könnte. Zu demselben Resultate kam er unter Anwendung einer Weingeist- oder Leuchtgas-Flamme.

Meissner führt keinen Versuch zum Nachweis von salpetrigsaurem Ammoniak an, was zur Entscheidung der Frage durchaus nöthig gewesen wäre. Es blieb hiernach unentschieden, und später ist diese Erscheinung nicht wieder in Erörterung gezogen worden, selbst Böttger hat sie nicht wieder aufgenommen.

Schiesslich erschien die Notiz von O. Loew***) aus New-York (December 1869) über die Erzeugung von Ozon bei lebhafter Verbrennung.

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1862. 86, S. 131.

**) G. Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863, S. 283.

***) Zeitschrift für Chemie. 1870. 13. Jahrgang. N. F. VI. S. 65.

Loew stellte folgende allgemeine Schlüsse hin: 1) dass bei jeder Verbrennung der Sauerstoff zuerst in Ozon verwandelt wird; 2) dass mehr Ozon gebildet wird, als zur völligen Verbrennung nöthig ist; 3) dass dieses Plus an Ozon, das unter gewöhnlichen Umständen durch die hohe Temperatur der Flamme wieder zerstört wird, durch einen starken Strom kalter Luft unverändert aus der Flamme weggeführt werden kann.

Wir sehen aus dem Mitgetheilten, dass die Bildung der genannten 3 Körper bei verschiedenen Verbrennungs-Erscheinungen beobachtet worden ist, ihr Zusammenauftreten aber nur beim Phosphor bewiesen war.

Es ist deswegen jetzt meine Aufgabe, zur Bestätigung des oben aufgestellten allgemeinen Satzes bei verschiedenen Verbrennungs-Erscheinungen die stete Bildung der genannten 3 Körper nachzuweisen.

Am einfachsten ist dieses bei dem Verbrennen des Wasserstoffgases. Lässt man eine kleine Wasserstoffgasflamme unter einem lang ausgezogenen Trichter verbrennen, so findet durch die, durch die Flamme erzeugte, Wärme ein beständiger Luftzug aus der engen Oeffnung des Trichters statt. Die hier entweichende Luft ist stark ozonisirt, was sich augenblicklich durch die Geruchsorgane erkennen lässt. Hängt man in diesen Luftstrom einen feuchten Streifen Ozonpapier oder einen mit Guajactinctur benetzten Papierstreifen hinein, so zeigen diese rasch die charakteristischen Reactionen des Ozons an.

Sammelt man die Wasserdämpfe, die sich im Verlauf der Verbrennung bilden und sich an den Wänden des Trichters niederschlagen, so reagiren dieselben vollkommen neutral. In diesem Wasser kann man augenblicklich die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaurem Ammoniak nachweisen und zwar durch ihr verschiedenes Verhalten zum Jodkalium. Dieser Versuch eignet sich in ausgezeichnete Weise zu Vorlesungen, da man durch denselben nicht nur die Bildung, sondern auch die Eigenschaften der genannten 3 Körper leicht demonstrieren kann.

An Stelle der Wasserstoffgasflamme kann man auch eine Alkoholflamme nehmen. Die Erscheinungen bleiben dieselben, nur dass hier noch Kohlensäure auftritt und das Wasser immer eine schwach saure Reaction anzeigt.

Bei den meisten Verbrennungs-Erscheinungen wird das gleichzeitige Auftreten dieser 3 Körper nachzuweisen nicht möglich sein, indem Nebenerscheinungen und Umstände auftreten können, die, wenn auch nicht die Bildung derselben verhindern, so doch ihre augenblickliche Zersetzung

veranlassen. Zumal das Ozon und das Wasserstoffperoxyd werden in vielen Fällen nur ephemere Erscheinungen bilden, während das salpetrigsaure Ammoniak, als ein Salz, sich leichter ferneren Zersetzungs-Einflüssen entzieht. Können wir deswegen bei irgend einer Verbrennung in der atmosphärischen Luft auch nur die Gegenwart dieses letzteren Körpers nachweisen, so berechtigt uns schon diese Thatsache zur Annahme einer gleichzeitigen Bildung der anderen beiden Körper. Dieses giebt uns dann auch den Schlüssel an die Hand, um den anderen Körpern fernerhin nachzuforschen, oder nur um uns von ihrem vorübergehenden Auftreten durch resultirende Wirkungen, die sich der Beobachtung nicht weiter entziehen, zu überzeugen.

Von besonderem Interesse war es, das Auftreten dieser 3 Körper in dem Verbrennungsprocess, den wir die Athmung der Thiere, der Menschen nennen, zu verfolgen.

Bei der Respiration tritt die atmosphärische Luft in die Lungen, verrichtet dort einen bestimmten Effect, eine Verbrennung, und wird dann wieder ausgeathmet. Wie sind nun in diesem Process die genannten 3 Körper nachzuweisen?

Eine Antwort finden wir zuerst in der physiologisch-chemischen Studie von Dr. A. Schmidt *) «Ueber das Ozon im Blute» und dann noch schlagender in der Thatsache, dass man im Speichel und noch besser in der ausgeathmeten Luft immer Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak nachweisen kann.

Der Versuch, um sich hiervon zu überzeugen, ist nicht schwer auszuführen.

Man hat nur nöthig, während einiger Augenblicke in ein grosses Becherglas, dessen Wände mit etwas Wasser befeuchtet sind, hineinzathmen. Spült man später diese Flüssigkeit in einen Probircylinder hinein, so kann man in diesem Wasser mit Hülfe von Jodkaliumstärke und verdünnter Schwefelsäure sogleich die deutlichste Reaction auf salpetrige Säure erhalten, während die Gegenwart des Ammoniaks mit Hülfe der Nessler'schen Reaction augenblicklich dargelegt werden kann.

Aus verschiedenen qualitativen Versuchen glaube ich schon folgern zu können, dass die Bildung und Ausscheidung von salpetrigsaurem Ammoniak durch die Respiration am Morgen vor der Mahlzeit eine viel

*) Dr. A. Schmidt, Ueber Ozon im Blute. Dorpat 1862.

schwächere ist, als nach der Mahlzeit. Dieses steht auch im Einklange mit den Respirations-Erscheinungen überhaupt.

Die Thatsache der Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak bei der Respiration scheint mir neu zu sein, denn so viel ich hier nachschlagen und überhaupt in Erfahrung bringen konnte, ist sie bisher nicht beobachtet worden.

Nach dieser Mittheilung wäre dann dem Stickstoff der atmosphärischen Luft keine passive Rolle im Respirationsprocess zuzuschreiben. Dieses steht freilich im Widerspruch mit den Versuchen von Regnault und Reiset.

Gestützt auf das Vorkommen des salpetrigsauren Ammoniaks im Speichel müssen wir ein momentanes Vorhandensein desselben im Magensaft annehmen und können alsdann dieser Verbindung eine bestimmte Rolle in der Verdauung nicht absprechen. Der Magensaft besitzt fast immer eine saure Reaction. Bei Gegenwart einer Säure, ausser Kohlensäure, zersetzt sich das salpetrigsaure Ammoniak und demnach muss eine solche Zersetzung im Magensaft erfolgen. Die freie salpetrige Säure muss dann gleich als kräftiges Oxydationsmittel wirken und hierdurch verschiedene Substanzen des Mageninhaltes in einen solchen Zustand überführen, dass sie leicht resorbirt werden können.

Der directe Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds bei der Respiration ist mir bisher noch nicht gelungen und bleibt fernerem Versuchen überlassen. Nur glaube ich hier daran erinnern zu müssen, dass Schönbein schon das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds im Harn *) in einzelnen Fällen durch Reactions-Erscheinungen dargelegt hat. Diese Versuche verlangen aber eine neue Prüfung und Erweiterung.

Die Transspiration der Flüssigkeiten als Hilfsmittel für die Wissenschaft und Technik.

Von

J. Löwenthal.

Anfangs dieses Jahres studirte ich die Arbeit von Th. Graham: »Ueber die Beziehungen zwischen der Transspiration tropfbarer Flüssigkeiten und der chemischen Zusammensetzung**).«

*) Journ. f. prakt. Chemie. 1864. 92, S. 152.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123. 90.