XXXVII.

Beitrag zur Kenntniss des Verwesungsprocesses.

Von

H. Karsten.

(A. d. Monatsber. d. köngl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.
Januar 1860.)

I.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf trockne stickstofffreie organische Körper.

Seither hält man nach Berzelius's, Liebig's, Boussingault's und anderer ausgezeichneten Chemiker Angabe die stickstofffreien organischen Verbindungen im vollkommen reinen Zustande und bei Ausschluss der Feuchtigkeit für unveränderlich; nur unter Mitwirkung eines stickstoffhaltigen Körpers, eines sogenannten Gährungserregers sollen sie dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes unterliegen.

Meine Beobachtungen über die Umbildung der Cellulose in Wachs, Harz, Gummi u. s. w. führten mich darauf, das Verhalten dieser und ähnlicher Körper gegen Sauerstoff zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke setzte ich die organischen Substanzen einem anhaltenden und langsamen Strome getrockneter und von Kohlensäure gereinigter atmosphärischer Luft bei verschiedenen Temperaturgraden aus oder schloss sie auch in graduirte Glasröhren mit atmosphärischer Luft und mit Sauerstoffgas über Quecksilber ein und liess sie längere Zeit mit diesem Gase in Berührung. Bei letzteren Experimenten veränderte sich während drei Monaten das Luftvolumen nicht bemerkbar, in welcher Zeit bei einer zwischen 2 bis 8° R. schwankenden Tem-

peratur (vom 26. Nov. bis 26. Febr. in einem ungeheizten Zimmer) sich aus einem eine Drachme wiegenden Stücke Zucker in 95 C.C. Sauerstoff 5 C.C. Kohlensäure gebildet hatte. Ebenso hatte sich in atmosphärischer Luft aus angefeuchtetem reinen Zucker, so wie aus trockenem Zucker, aus Terpentinöl, Leinöl, Kork, aus trockenem und feuchtem Holze nach einigen Monaten Kohlensäure gebildet.

Um die Luft, welche ich über die organischen Substanzen streichen liess, von Kohlensäure und Wassergas zu reinigen, legte ich vor das Gefäss, welches dieselben enthielt, mehrere fusslange Chlorcalciumröhren und vor diese ein Rohr mit trockenem Aetzkali, vor welchem ein mit concentrirter Aetzkalilösung gefüllter Kugelapparat sich befand, durch welche Lösung die Luft zuerst gewaschen und von Kohlensäure befreit wurde, um dann durch das trockne Aetzkali und die langen Chlorcalciumröhren langsam geleitet zu werden, bevor sie mit den im Wasserbade getrockneten organischen Substanzen in Berührung kam.

Amylum, Gummi arabicum, Wachs, Zucker, Kolophonium liessen immer eine nicht unbedeutende Entwicklung von Kohlensäure erkennen, wenn die so vorbereitete und über diese Substanzen geleitete Luft durch Kalkwasser geführt wurde; es zeigte sich bei einer Temperatur über 12° R. mehr oder weniger bald der Niederschlag von wasserfreiem kohlensauren Kalke in dem Glasrohre an der Eintrittsstelle der Luft in das Kalkwasser und nach längerem Durchleiten dieser Luft zeigten sich auch Krystalle von kohlensaurem Kalke mit Krystallwasser in der übrigen im Kugelapparate, wie er zu organischen Analysen benutzt wird, enthaltenen Kalklösung.

Bei einer Temperatur unter 10° tritt bei dieser Operation keine Trübung des Kalkwassers ein und es bildet sich nicht der Absatz von wasserfreiem kohlensauren Kalke an den Wänden des Glasrohres in der Nähe der Eintrittsstelle der Luft in die Kalklösung; statt dieser Er-

scheinung zeigen sich, nachdem einige Zeit die über die organischen Substanzen gestrichene Luft von dem Kalkwasser gewaschen wurde, an den Wänden des Kugelapparates, so weit dieselben von Kalklösung bedeckt sind, kleine primatische Krystalle von wasserhaltigem, kohlensauren Kalke, die in der Flüssigkeit erhitzt in kleine Rhomboëder von wasserfreiem kohlensauren Kalk zerfallen. Durch Alkohol konnten diese Krystalle gewaschen werden ohne ihre Form zu ändern, sie würden daher als das von Gmelin als drei Atome Wasser enthaltend beschriebene Hydrat von kohlensaurem Kalke zu betrachten sein.

Wird die Luft, die den organischen Körper umgiebt, nicht erneuert, so wird sie durch fortschreitende Oxydation desselben continuirlich reicher an Kohlensäure. Deshalb erhält man beim Beginn eines neuen Versuches aus demselben organischen Körper, in gleicher Zeit, stets grössere Mengen von Kohlensäure, als später wenn erst die den organischen Körper umgebende Atmosphäre verdrängt und durch neue Luft ersetzt wurde.

Bei den Experimenten, die ich mit dem Rohrzucker als einem einfachen Kohlenhydrate, und sicher reinen Körper, am häufigsten wiederholte, wurde nicht nur auf Kohlensäure-Bildung, sondern auch auf die Entstehung von Wasser bei dieser Oxydation Rücksicht genommen, indem ich die über den Zucker geleitete, vorher wohl getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft, zuerst über Chlorcalcium und dann durch Aetzkalklösung streichen liess.

Nach der Beendigung eines jeden Versuches wurden die engen Mündungsröhren des Gefässes, worin sich der Zucker befand, sogleich verschlossen, um eine mögliche Absorption von Gasen aus der Atmosphäre zu verhüten.

Stets zeigte sich bei diesen Versuchen mit dem Zucker auch eine Gewichtsvermehrung des Chlorcalciums, doch wurde trotz aller Modificationen in der Manipulation und Zusammenstellung des Apparats kein constantes Ver-

hältniss zwischen Kohlensäure und Wasser aufgefunden; nur das ergab sich, dass sowohl Kohlensäure als auch Wasser aus dem Zucker durch Einwirkung des Sauerstoffes sich entwickelt.

Durch Schätzung der Menge des mehr oder weniger deutlich krystallisirten kohlensauren Kalkes, der sich bei diesen Operationen in dem Kalkwasser bildete, wurde die relative Oxydationsfähigkeit der untersuchten Substanzen so bestimmt, wie sie der Reihe nach oben p. 226 angeführt sind. Amylum gab die geringste, Kolophonium die grösste Menge Kohlensäure. Auch bei Abschluss des Lichtes und bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte ging der Process ohne bemerkbare Aenderung vor sich.

Wegen der ungleichartigen Absonderung des kohlensauren Kalkes, aus dem Kalkwasser bei verschiedenen Temperaturen, lässt sich der Unterschied der Einwirkung des Sauerstoffes auf die organische Substanz bei verschiedener Temperatur nicht gut abschätzen; es wird diess durch Wägungen zu ermitteln sein.

Bedient man sich statt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft der durch Phosphor ozonisirten Luft, so ist die Wirkung ersichtlich vermehrt; die gebildete Kohlensäure beträgt etwa das Vierfache der durch ein gleiches Volumen nicht ozonisirter Luft.

Der während eines Jahres zu vielen wiederholten Versuchen benutzte Rohrzucker hatte keine Veränderung erlitten und verhielt sich nach dieser andauernden Oxydation dem reinen Zucker in seinen chemischen Eigenschaften ganz gleich.

Diese Ergebnisse beweisen, dass nicht nur die zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körper von dem Sauerstoffe der Luft oxydirt werden, sondern auch die einfachen Kohlenhydrate und andere stickstofffreie organische Körper, wenn gleich langsam, doch bei Erneuerung der Luft fortdauernd, in ununterbrochener Zersetzung begriffen sind: dass sie zu den einfachen Oxydationsproducten zu

Kohlensäure und *Wasser* mit dem Sauerstoffe sich verbinden.

Weder die Gegenwart von Wasser, noch ein gewisser Temperaturzustand, noch ein Verwesungserreger sind nothwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprocess organischer Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehen wir also die stickstofffreien organischen Körper durch die Berührung des Sauerstoffs der Atmosphäre dieselben Producte bilden, welche als Endproducte des Verbrennungsprocesses, bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge des Sauerstoffs auf die gleichen organischen Körper, bei sehr erhöhter Temperatur, erzeugt werden.

In möglichst kurzer Zeit wird durch letzteren gewaltsamen Process dasselbe Resultat erreicht, welches die Natur in beständigem, aber für uns kaum merklichem Wirken, gewöhnlich in langen Zeiträumen ausführt. Die organischen Substanzen können Jahrtausende hindurch der Zerstörung widerstehen, wenn sie vor erneuertem Sauerstoffzutritte geschützt sind. Desshalb finden wir in den ägyptischen Gräbern Stoffe noch wohl erhalten vor, die an freier Luft längst zerstört sein würden: desshalb können Speisen, nach Appert's Methode behandelt, unverändert aufbewahrt werden: desshalb erhalten sich in trockner Luft die gleichen organischen Körper länger und vollkommener als bei wechselnder Berührung mit Wasser.

II.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf reinen trocknen Kohlenstoff.

Um die von Liebig angeregte Frage zu entscheiden, ob der Wasserstoff oder der Kohlenstoff der organischen Substanz bei der Verwesung mit dem Sauerstoff sich verbinde, ob das Wasser oder die Kohlensäure, welche beide als Producte der Verwesung auftreten, aus den Bestandtheilen des organischen Körpers stammen, unterwarf ich derselben Operation, die ich mit den

organischen Körpern anstellte, auch reinen Kohlenstoff.

Zu diesem Zwecke glühte ich wiederholt in einem verkitteten Tiegel eine Portion Kienruss drei Stunden hindurch in stärkster Rothglühhitze und brachte denselben noch warm in Glasgefässe, die sogleich wohl verschlossen und einerseits mit gefüllten Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten verbunden wurden, um die durch sie eintretende Luft von Kohlensäure zu reinigen und zu trocknen — und welche andererseits mit einem Kugelapparate, der Kalkwasser enthielt, verbunden wurden, um durch dieses die von Wasser und Kohlensäure befreite, dann über die geglühte trockne Kohle geleitete Luft von neuem zu waschen und auf Kohlensäure zu prüfen. — Das Ergebniss dieses Versuches war, dass auch *reiner* fein vertheilter *Kohlenstoff* in trockner Luft mit dem Sauerstoffe derselben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbindet und zwar in nicht ganz unbedeutender Menge.

Um nicht etwa durch adhäreirende Kohlensäure getäuscht zu werden, setzte ich längere Zeit hindurch diese Operation fort, täglich das vorgelegte Kalkwasser wechselnd, bis ich mich von dem beständig gleichmässigen Erscheinen, also von der gleichmässig fortdauernden Bildung von Kohlensäure überzeuete.

Da demnach der Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Kohlenstoff zu Kohlensäure sich verbindet, ebenso wie er dieselbe aus den organischen Kohlenhydraten und kohlenstoff- und wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugt: so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dass auch bei letzterem Prozesse die Kohlensäurebildung durch Oxydation des in den organischen Körpern enthaltenen Kohlenstoffes vor sich geht, während der Wasserstoff der Substanz mit dem Sauerstoff derselben als Wasser ausgeschieden wird.

III.

**Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffes auf
flüssige und in Wasser vertheilte
Kohlenhydrate.**

In Wasser gekochtes Amylum sowohl, als auch reiner Rohrzucker der in kochendem, destillirten Wasser aufgelöst wurde, gaben bei der gleichen Behandlung, wie sie oben von den trocknen Substanzen beschrieben, eine grosse Menge Kohlensäure und zwar beide dieselbe viel reichlicher als die trocknen Substanzen.

Da der rückständige Zucker auch hier nach acht-tägiger Behandlung (später treten fremde Zersetzungserscheinungen begleitet von Schimmelvegetationen ein) keine andern Zersetzungsproducte erkennen liess, so ist man anzunehmen genöthigt, dass auch unter diesen Verhältnissen der Zucker zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, eben so wie im trocknen Zustande, dass auch hier der Kohlenstoff der Substanz es ist, der zunächst sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet, während der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der organischen Substanz als Wasser ausgeschieden wird.

Eine Vermehrung der zurückbleibenden Substanz an Kohlenstoff, wie Mulder und Liebig dieses annahmen, findet nicht statt und die von Letzterem aufgestellte Theorie der Diamantbildung durch Krystallisation rückständig bleibenden Kohlenstoffes bei der Verwesung von Kohlenhydraten wird demnach durch den Versuch nicht bestätigt.