XIX.

Ueber einige Erscheinungen der Oxydation und Reduction.

Von

Fr. Kuhlmann.

(Compt. rend. 1855. t. XLI., (No. 13.) p. 470 u. (No. 15.) p. 538.)

Bei der Wiederholung der neuerlich von Schönbein gemachten Versuche, habe ich im Laboratorium Liebig's einige neue Beobachtungen gemacht.

Neue Bildung der Schwefelsäure.

Wenn Terpenthinöl einige Tage der Luft ausgesetzt war und dasselbe mit wässriger schweflicher Säure in Berührung gebracht wird, so erwärmt sich die Mischung bedeutend, die Temperatur desselben steigt bis 50° und selbst noch höher. Der Geruch nach schweflicher Säure verschwindet bald, während der des gewöhnlichen Terpenthinöls hervortritt. Bei dieser Reaction, welche wie es scheint, durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen befördert wird, bildet sich Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs aus dem ozonisirten Terpenthinöl.

Lässt man in einem feucht gehaltenen Ballon, der Dampf von ozonisirtem Oel enthält, einen Strom von schweflicher Säure treten, so verschwindet sie allmählich. Lässt man ferner ein Gemisch aus wässriger schweflicher Säure und ozonisirtem Terpenthinöl an der Luft sich concentriren, so verkohlt die sich bildende Schwefelsäure das Oel, ohne dass es nöthig wäre, die Temperatur des Gemisches zu erhöhen.

Das ozonisirte Terpenthinöl zeigt dieselbe oxydirende Eigenschaft auch gegen unterschwefligsaure Salze, gegen arsenige Säure etc.

Eigenthümliche Reactionen der ätherischen Oele in der Malerei.

Die ätherischen Oele äussern besonders unter dem Einfluss der Wärme und des Lichtes ein reducirendes Ver-

mögen, welches sich langsam auf Bleiweiss und die gefärbten Oxyde äussert. Die der Verharzung fähigen Oele besitzen aber auch vorübergehend eine andere entgegengesetzte Eigenschaft, welche Beachtung verdient in Bezug auf die Veränderungen, welche die Oelmalereien erleiden. Diese bestehen darin, dass sie an der Luft Sauerstoff absorbiren. Hieraus folgt, dass diese Oele im Augenblicke ihrer Anwendung eine oxydirende Einwirkung äussern können, vermöge deren sie die vegetabilischen Farben zerstören und gewisse Mineralfarben verändern können. Folgende Thatsachen mögen dies beweisen.

Erhitzt man Bleiglätte mit lufthaltigem Terpenthinöl, so bildet sich Bleisuperoxyd.

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur lufthaltiges Terpenthinöl mit den Oxydulhydraten von Eisen, Zinn oder Mangan, so gehen diese in eine höhere Oxydationsstufe über. Bei Anwendung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich ein Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Der durch Ferrocyankalium in einer Eisenoxydullösung entstandene weisse Niederschlag wird unter denselben Verhältnissen augenblicklich intensiv blau.

Durch schweflige Säure entfärbte blaue und rothe Blumen färben sich wieder in Berührung mit lufthaltigem Terpenthinöl. Frisch destillirtes Terpenthinöl zeigt keine oxydirenden Eigenschaften.

Es ist also bei Mischung der verschiedenen in der Oelmalerei angewandten Farben ausser der an und für sich dadurch bewirkten Farbeveränderung auch die durch den oxydirenden Einfluss des Terpenthinöls hervorbrachte zu beachten.

Allgemeine Betrachtungen.

In allen den bezeichneten Reactionen verhält sich das Terpenthinöl, und im Allgemeinen alle ätherischen Oele, welche fähig sind, Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren, wie ein oxydirendes Mittel, dessen oxydirende Kraft hinlänglich charakterisirt ist durch die bedeutende Temperaturerhöhung, welche bei Berührung des lufthaltigen Ter-

penthinöls mit einer Auflösung von schwefliger Säure eintritt.

Es würde sich gewiss der Mühe lohnen, zu untersuchen, ob diese oxydirende Eigenschaft nicht auch gewissen anderen Oelen eigen ist, und wenn dies der Fall ist, ob dadurch nicht die in den Türkischrothfärbereien und den Appreturanstalten für wollene Stoffe so häufig beobachtete Selbstentzündung ölhaltiger Gewebe erklärt werden könnte.

Von besonderem Interesse möchte es sein, die Einwirkung des Terpenthinöldampfes auf die fauligen Miasmen zu untersuchen und zu constatiren, ob dadurch nicht die in der Luft vertheilten Miasmen verbrannt und zerstört werden können.

Wenn sich der Sauerstoff wirklich in gewissen Flüssigkeiten so auflösen kann, ohne sich mit denselben zu verbinden, so ist man genöthigt anzunehmen, dass er da, wo er sich entwickelt, seine Einwirkung auf die von ihm berührten Körper im flüssigen Zustande äussert, ehe er in den gasförmigen Zustand übergeht. Zeigen sich dieselben Umstände nicht bei allen chemischen Reactionen, wo wir in unserer Vorstellung die Gase *in statu nascenti* einwirken lassen?

Man würde zu untersuchen haben, ob andere Körper mit dem Terpenthinöl die Eigenschaft theilen, Sauerstoff aufzunehmen, den sie in verschiedenen Reactionen wieder abgeben. So zeigt die Lösung des Sauerstoffs im Blute bei der Respiration und seine spätere Assimilation eine grosse Analogie mit den beschriebenen Erscheinungen. Man würde zu untersuchen haben, welchen Einfluss das Einathmen einer mit Terpenthinöldampf gemengten Luft in neugestrichenen Räumen hat. Andererseits ist bekannt, wie wenig ein Wasser, das nicht lufthaltig ist, sich für die Ernährung eignet.

Wenn durch irgend eine Manipulation der vom Oele absorbirte Sauerstoff demselben entzogen wird, z. B. zur Entfärbung einer schwefelsauren Indigolösung benutzt worden ist, so absorbirt das Oel auf's neue Sauerstoff und man ist dadurch im Stande, mit einer und derselben Menge

Oel nach und nach auf eine sehr grosse Menge Farbstoff wirken zu können, wie dies auch bei der Einwirkung des ozonisirten Oels auf schweflige Säure der Fall ist. Dabei erleidet jedoch auch das Terpenthinöl Veränderungen, welche weiter untersucht werden müssen.

Lässt man in der Kälte durch eine schwefelsaure Indigolösung einen langsamen Strom Sauerstoffgas gehen, während man die Lösung fortwährend mit frisch destillirtem Terpenthinöl schüttelt, so tritt nach kurzer Zeit Entfärbung des Indigo ein. In Berührung mit der Luft und ohne directe Einwirkung der Sonnenstrahlen erlangt man dies Resultat erst nach mehreren Tagen.

Lakmustinktur, welche durch eine saure Auflösung von unterschweifligsaurem Zinkoxyd entfärbt worden ist, nimmt in Berührung mit ozonisirtem Oel eine rothe Farbe an und erlangt nach Sättigung der freien Säure ihre ursprüngliche blaue Farbe wieder.

Das Citronenöl und andere verharzbare oder säuerungs-fähige aetherische Oele wirken wie das Terpenthinöl. Das Bittermandelöl besitzt die oxydirenden und entfärbenden Eigenschaften im höchsten Grade.

Ich untersuchte auch das Verhalten des Nussöls, des fetten Oels, welches bekanntlich die grösste Menge Sauerstoff absorhirt. Dasselbe Verhalten scheinen mir in höherem oder geringerem Grade alle fetten Oele und Fette zu besitzen. Die Bestätigung dieser Thatsche würde eine ebenso einfache als leichte Erklärung an die Hand geben für die Vorgänge, welche beim Bleichen des Palmöles und des Wachses unter dem Einfluss oxydirender Körper stattfinden.

Das vermittelnd wirkende Fett würde den Sauerstoff auf die fette Materie übertragen, ehe er sich fest mit demselben verbunden hat.

Es giebt Kohlenwasserstoffe, welche den Sauerstoff nicht absorbiren. Das Benzin z. B. zeigt die beschriebenen Phänomene nicht, ausser vielleicht nach sehr langem Aussetzen an die Luft. Der Aether und die Alkohole dagegen besitzen in verschiedenem Grade die Eigenschaft,

Sauerstoff zu absorbiren. und dann auf Farbstoffe und oxydable Körper zu reagiren, bevor sie sich säuern.

Vorzüglich entfärbt der Aether die Indigolösung schnell und schlägt basisches schwefelsaures Eisenoxyd aus einer Eisenoxydullösung nieder. Bei letzterer Reaction findet nicht, wie das bei den ozonisirten ätherischen Oelen der Fall ist, eine Temperaturerhöhung statt.

Bei den Reductionen oxydirter Körper geht bisweilen dasselbe vor, wie wir dies bei der Oxydation beschrieben haben. Nur widersteht der Wasserstoff, der am häufigsten als Reductionsmittel auftritt, im freien Zustande viel besser jeder Auflösung. Seine Einwirkung zeigt sich jedoch um so energischer, wenn er mit irgend einem anderen brennbaren Körper verbunden ist. So wirkt das Sumpfgas und besonders das Schwefelwasserstoffgas auf Pflanzenfarben, indem es dieselben durch Desoxydation entfärbt und auf Metallsalze, welche es reducirt. Wenn Wasserstoffgas auf gewisse Metallsalze wirkt, so kann man annehmen, dass seine Einwirkung bedingt ist durch die Lösung in der Flüssigkeit. Ich habe jedoch gefunden, dass die Flüssigkeit, in welcher sich durch Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Zink Wasserstoffgas entwickelt, das Chlorsilber nicht reducirt. Es muss dazu entweder zwischen dem Zink und dem Chlorsilber eine directe Communication oder eine durch einen leitenden Körper vermittelte *intermediäre* Mittheilung stattfinden.

Ist dagegen das Metallsalz in Auflösung vorhanden, so geht die Reduction schnell vor sich und häufig tritt der reducirte Körper in Verbindung mit dem Wasserstoff, wie dies z. B. bei dem Schwefelwasserstoff, Arsenikwasserstoff etc, stattfindet.

Vielleicht muss man dem Schwefel unter den nachfolgenden Umständen eine analoge Wirkung beilegen, wie dem gelösten und noch nicht in feste Verbindung getretenen Sauerstoff- oder Wasserstoffgas. Bringt man nämlich Zink in Berührung mit wässriger schwefliger Säure, wobei nach der jetzt allgemein geltenden Ansicht sich schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd bildet, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, welche nach

und nach durch die Bildung von unlöslichem Schwefelzink verschwindet. So lange die Flüssigkeit eine gelbe Farbe besitzt, ist ihr entfärbendes Vermögen bedeutend grösser, als nach dem Absatze des Schwefelzinks.

Der Schwefel ist hier offenbar in einem intermediären Zustande zwischen Auflösung und fester Verbindung, in einem analogen Zustande vorhanden, wie der des Sauerstoffs in Terpenthinöl oder Aether.

Bei Einwirkung der Gase auf die Respiration der Thiere äussert, meiner Ansicht nach, die Löslichkeit desselben einen grossen Einfluss. So lässt sich auch die reizende Wirkung des Stickstoffoxyduls erklären, welches in grossen Mengen wie freier Sauerstoff wirkt.

Die giftige Eigenschaft des Kohlenoxydgases, besonders aber des Schwefelwasserstoffs erklärt sich durch die Löslichkeit dieser Gase. Sie ist, abgesehen von allen anderen giftigen Eigenschaften, davon abhängig, dass sie den von dem Blute absorbirten Sauerstoff entziehen.

XX.

Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, sowie Versuche über den Einfluss der Nitate auf die Vegetation der Pflanzen.

Von

G. Ville.

(*Compt. rend. t. XLI. 1855, (No. 22.) p. 938 u. (No. 23.) p. 987.*)

1. *Theil.* Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten. Das neue Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Stickstoffoxydgases, sich in Ammoniak zu verwandeln, wenn es mit überschüssigem Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas gemischt, durch eine nahe bis zur Rothglühhitze erhitzte und mit Natronkalk gefüllte Röhre geleitet wird.