

loses Wasser austreiben lassen. Diese beiden und noch einige kleinere Hindernisse lassen zur Zeit noch jeden Versuch, eine rationelle Classification der anorganischen Verbindungen vollständig durchzuführen, auf weniger als halbem Wege scheitern. Es ist zunächst nothwendig, das vorhandene Beobachtungsmaterial kritisch neu zu bearbeiten, besonders auch diejenigen anorganischen Verbindungen aufzusuchen, welche weder in das dualistisch-electrochemische, noch in das typische System hineinpassen, und keinen ihrer Bestandtheile, wie werthlos er auch scheinen möge, zu vernachlässigen oder zu ignoriren.

Im hiesigen Laboratorium werden in diesem Sinne gegenwärtig die Chloride und Oxychloride des Schwefels und des Molybdänes bearbeitet, hoffentlich in nächster Zeit auch noch die einiger anderer Elemente. Aber die Kräfte eines einzigen Laboratoriums sind gering, und nur wenige Laboratorien schenken gegenwärtig der anorganischen Chemie besondere Aufmerksamkeit. Dem fast überwältigenden Material gegenüber, das reiche Ausbeute verspricht, wäre es ohne Zweifel im Interesse der gleichförmigen Entwicklung der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn sich wieder mehr Kräfte als bisher der Bearbeitung der anorganischen Chemie zuwenden wollten.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums, 3. Febr. 1873.

36. H. Fudakowski: Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen.

(Eingegangen am 10. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Kohlenwasserstoffe des Erdöls, und zwar die flüchtigsten Theile desselben, die das Petroleumbenzin oder das Benzin des Handels bilden [Siedep. über 30° C., steigend bis 100° C. und darüber, — Spec. Gew. 0,67—0,68 bei 22° C.], bieten ein neues, für die Richtigkeit der von Schönbein aufgestellten Lehre sprechendes Beispiel.

Wird Benzin in einem geräumigen, nur zum kleinen Theil damit gefüllten Gefäß, unter häufigem Oeffnen und Schütteln einige Tage bei Sommertemperatur der Einwirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt, so wirkt es oxydirend und die darüber stehende Luft giebt Ozonreactionen. Im diffusen Tageslicht, ja sogar in einem dunklen Raum und bei niedriger Temperatur, erlangt es auch diese Eigenschaft, allein es bedarf dann einer viel längeren Zeit. Die langsame Verdunstung scheint also dabei die Hauptrolle zu spielen.

Dieses activgewordene Benzin wirkt oxydirend:

Schüttelt man es einige Minuten mit einer reinen Jodkaliumlösung, so wird diese gelb, und es lässt sich in derselben mit Schwefelkohlen-

stoff oder Stärkekleister leicht Jod nachweisen, während das Benzin durch das darin gelöste Jod rosenroth gefärbt erscheint.

Mit Jodkaliumstärkekleister imprägnirte Papierstreifen werden in wenigen Minuten gebräunt und erscheinen beim nachfolgenden Anfeuchten gebläut, wenn man sie bei Zimmertemperatur in dem Dampf des activgewordenen Benzins aufhängt.

Es zerstört Indigo, wenn man es mit einer verdünnten Lösung desselben schüttelt.

Es bläut Guajakinctur: damit imprägnirte, in seinem Dampf aufgehängte Papierstreifen. Der Einfluss des porösen Papiers — worauf man schon bei dieser Ozonreaction aufmerksam gemacht hatte — lässt sich hier vollständig ausschliessen. Diese Färbung des Guajakharzes, beruht auf Oxydation desselben, wie es auch H. Struve in seiner Arbeit über die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallssäure nachgewiesen hat.

Es entfärbt langsam — beim Schütteln mit demselben — verdünnte wässrige Lackmuslösung und alkoholische Cyaninlösung.

Optisch wirksame Farbstoffe, die bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel ihre Eigenschaft, Absorptionsbänder zu geben, leicht einbüßen, werden durch activgewordenes Benzin ähnlich verändert. So verhält sich z. B., in neutraler oder schwach saurer Lösung, ein Derivat des Bilirubins der Galle: das im Harn auftretende Urobilin, das in verdünnter Lösung bei den genannten Einwirkungen seine Farbe verändert, rein gelb wird, und die Eigenschaft verliert, ein Absorptionsband bei der Frauenhofer'schen Linie F zu geben.

Schüttelt man solches activgewordenes Benzin mit Wasser aus, so giebt dieses noch neutral reagirende Wasser folgende Reactionen, die auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hinweisen: Mit Jodkaliumstärkekleister und einer Spur reinen schwefelsauren Eisenoxyduls zusammengebracht, bildet es Jodstärke.

Es entfärbt vollkommen verdünnte Indigolösung, sobald man einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung hinzugiebt. Es giebt auch andere, ebenfalls von Schönbein¹⁾ für Wasserstoffsuperoxyd angegebene Reactionen: durch eine alkoholische Cyaninlösung gebläut, wird es vollkommen entfärbt, sobald man etwas von einer wässrigen Auflösung getrockneter Blutkörper hinzufügt.

Ist das Benzin nur schwach activ geworden, so bekommt man nur die erste von den genannten — bekanntlich die empfindlichste Reaction für Wasserstoffsuperoxyd.

Bleibt das activgewordene Benzin lange Zeit mit einem grösseren Luftvolum in Berührung, so reagirt es, sowie sein Dampf, stark sauer. Schüttelt man es dann mit Wasser aus, so reagirt dasselbe stark

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie II. 1.

sauer, und setzt man salpetersaures Silber hinzu, so deutet die beim Erhitzen eintretende Reduction zu metallischem Silber auf Anwesenheit von Ameisensäure. Eine nähere Untersuchung des sauren Productes war wegen seiner geringen Menge bisher nicht möglich. Dieses saure Waschwasser giebt auch die beiden ersten oben angeführten, auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hinweisenden Reactionen.

Es wurde versucht, durch die Einwirkung von Ozon auf Benzin einige Aufklärung über die Natur des activen Körpers zu gewinnen, der in angegebener Weise in demselben entsteht. Aus übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure erhaltenes Ozon wurde über Chlorcalcium und darauf durch inactives Benzin durchgeleitet. Die Durchleitung konnte in einem gut ausprobirten Apparat stundenlang fortgesetzt werden, ohne in einer Jodkaliumlösung, die hinter dem das Benzin enthaltenden Gefäss aufgestellt wurde, gelbe Färbung hervorzurufen. Das so behandelte Benzin vermag nicht gleich aus einer Jodkaliumlösung freies Jod abzuscheiden. Schüttelt man es mit Wasser aus, so reagirt dieses sauer und giebt die oben genannte Reaction mit salpetersaurem Silber; es lässt sich aber in demselben kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Lässt man aber dieses Benzin, sogar bei niedriger Temperatur und im zerstreuten Licht, 24 Stunden stehen, so enthält es schon den activen, aus Jodkalium freies Jod abscheidenden Körper, und das damit geschüttelte Wasser giebt dem Wasserstoffsuperoxyd eigenthümliche Reactionen. Um das beschriebene Activwerden des Benzins, unter Mitwirkung des Ozons und ohne dieselbe, erklären zu können, wäre man geneigt zu vermuthen: dass das Benzin die Moleküle sowohl des activen als auch des gewöhnlichen Sauerstoffs zu zerlegen vermag, indem das Ozon zunächst durch ein Atom Sauerstoff oxydirend wirkt, und hinterher erst vielleicht das aus demselben austretende Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs einer Spaltung unterliegt, als deren Folge das Auftreten des activen Körpers im Benzin, als auch die langsame Oxydation desselben — beides auch ohne Mitwirkung von angeführtem Ozon — erscheinen. Ob diesen activen Körper im Benzin Ozon oder „atomistischer Sauerstoff“ O. Loew's¹⁾ — also Sauerstoff im Zustande freier Atome, wie er ihn im Terpentinöl vermuthet hat — bildet, das bleibt im undurchdringlichen Dunkel.

Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in dem mit dem activgewordenen Benzin geschüttelten Wasser, bietet einige Analogie mit den Erscheinungen, die von C. Engler und O. Nasse²⁾ bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung, — ferner neuerdings von Houzeau, sowie von A. und P. Thenard³⁾ bei der Oxydation des

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie. N. F. VI. 609.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV. 215.

³⁾ Diese Berichte V. 727 u. 828.

Indigo's und des Alkohols durch Ozon beobachtet wurden und neue Beweise für die Lehre beibringen: dass die Bildung von Wasserstoff-superoxyd bei verschiedenen Oxydationsprocessen statt findet.

Dass die Verdunstung bei der beschriebenen, langsamen Oxydation des Benzins eine bedeutende Rolle spielt, kann auch folgender einfache Versuch beweisen: lässt man Streifen von porösem und empfindlichem Lackmuspapier in inactives und actives aber noch nicht sauer reagirendes Benzin in der Weise eintauchen, dass dieselben aus den geschlossenen Gefässen herausragen, so bringt bald die Verdunstung an den herausragenden Enden der Streifen eine mehr oder minder intensive Röthung derselben hervor.

Reines, aus Benzoesäure dargestelltes, Benzol gewinnt auch beim Stehen in directem Sonnenlicht, bei Sommertemperatur der Luft, die Eigenschaft Jod aus einer Jodkaliumlösung abzuscheiden.

Der bei 80—100° C. siedende Theil des leichten Steinkohlentheeröls nimmt beim Stehen in directem Sonnenlicht, bei höherer Lufttemperatur, in kurzer Zeit eine gelbe Färbung an und giebt folgende Reactionen: entbläut Indigolösung; scheidet Jod aus einer Jodkaliumlösung ab und färbt sich dabei röthlich; sein Dampf bräunt in kurzer Zeit, bei Zimmertemperatur, Papierstreifen, die mit Jodkaliumstärkekleister imprägnirt sind und beim nachfolgenden Anfeuchten geläut erscheinen.

Weisses, krystallisirtes, mit etwas Wasser angerührtes Phenol, bringt auch langsam die letzte von den eben genannten Reactionen hervor. Je grösser das Volum der mit dem langsam verdampfenden Phenol in Berührung stehenden, wenn auch unbeweglichen Luft, desto schneller und intensiver tritt die Reaction auf. Dies mag auch wahrscheinlich mit der neuerdings von Wichelhaus nachgewiesenen²⁾, langsamen und theilweisen Oxydation des Phenols beim Rothwerden desselben zusammenhängen.

37. H. Hübner: Chloral und Acetonitril.

(Eingegangen am 12. Februar).

Die neueste Abhandlung von Baeyer, in dem letzten Heft der Berichte 1872, veranlasst mich, aus einer noch nicht beendeten Untersuchung eine kurze Mittheilung zu geben.

Baeyer hat Chloral, Benzol und Schwefelsäure gemischt und hat so eine Verbindung $C(C_6H_5)_2H.Cl_3$ erhalten.

²⁾ Diese Berichte V. 248.