

**123. Ed. Schaer: Bemerkungen zur Mittheilung von H. Fudakowsky, „Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen.“<sup>1)</sup>**

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Die in genanntem Aufsätze vorgeführten interessanten Thatsachen, die ich nach eigenen Versuchen ebenfalls bestätigen kann, veranlassen mich ihrer theoretischen Wichtigkeit halber zu einigen ergänzenden Notizen. Es schliessen sich jene Mittheilungen unmittelbar den Schönbein'schen Untersuchungen über die langsame Oxydation der ätherischen Oele an, und es muss hierbei erwähnt werden, dass in den bezüglichen trefflichen Arbeiten Schönbein's nicht allein die beiden Klassen der sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Oele, sondern auch eine Reihe anderweitiger Kohlenwasserstoffe berücksichtigt wurde. Zu diesen letztern gehören u. a. auch das amerikanische Petroleum und das Steinkohlenbenzol, welche beide Materien, wie dies Schönbein in mehreren Arbeiten<sup>2)</sup> schon im Jahre 1866 nachwies, mit dem Terpentinöl und den damit isomeren ätherischen Oelen die Eigenschaft theilen, — aus belichteter atmosphärischer Luft (weit langsamer in der Dunkelheit) namhafte Mengen von Sauerstoff aufzunehmen, unter Bildung von Ameisensäure und ihrer Homologen durch Oxydation, wohl auch durch molekulare Umlagerungen, zu „verharzen,“ hierbei aber einen Theil des absorbirten Sauerstoffs in einem eigenthümlich-thätigen Zustande, — doch von Ozon abweichend — längere Zeit zurückzuhalten, während dagegen die über dem Oele stehende Luft, während der Dauer der Belichtung, die Reaction des Ozons zeigt. Versuche mit reinem Benzol aus Benzoësäure sind meines Wissens von Schönbein nicht angestellt worden, und es bilden daher die oben erwähnten Beobachtungen über das „Activwerden“ des Petroleumbenzins und des reinen Benzols eine willkommene Bestätigung und Erweiterung der von Schönbein über das Petroleum und Benzol gesammelten Erfahrungen. — Ich will hier noch erwähnen, dass nicht allein die Insolation begünstigend auf die langsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe und die dabei stattfindende Ozonisirung des Sauerstoffs einwirkt, sondern auch die Wärme, innerhalb gewisser Temperaturgränzen, denselben beschleunigenden Einfluss auszuüben vermag. Im Jahre 1866<sup>3)</sup> habe ich gelegentlich einer Versuchsreihe zur Bestätigung der Schönbein'schen Untersuchungen „über den Antozongehalt der Harze“ nachgewiesen, dass bei sorgfältiger, vor directem Lichte geschützter Destillation eines Gemenges von Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 106.

<sup>2)</sup> Erdm. J. f. pr. Chem. XCVIII, 257; C, 469. CII, 145. Sitzgsber. d. Münchener Akad. 1866. II, 42; 487.

<sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1866. S. 347 u. f.

mit Terpentinöl, Wachholderöl, Citronenöl und anderen Terebenen in einem relativ grossen Luftvolum sowohl das Destillat, als der Destillationsrückstand in seiner wässrigen Schicht sehr deutliche Reactionen auf Wasserstoffsperoxyd zeigt, während das übergegangene aufschwimmende Oel sich in seinen chemischen Eigenschaften so darstellt, als ob es einige Zeit hindurch beleuchtetem Sauerstoff ausgesetzt gewesen wäre.

In ähnlicher Weise verhalten sich manche sauerstoffhaltige ätherische Oele und, wie ich nach neuern Versuchen gleich hinzusetzen will, auch die durch fractionirte Destillation gesonderten Kohlenwasserstoffe des Petroleums, sowie das aus Steinkohlentheer erhaltene Benzol mit seinen nächstverwandten Homologen. Da aber, wie schon Schönbein gelegentlich des Petroleums und Benzols bemerkt, diese Substanzen in weit weniger auffallendem Grade als die eben genannten ätherischen Oel das Activwerden des Sauerstoffs bewirken, so ist es zuweilen nothwendig, dieselben nicht nur in einem grössern Luftvolum, sondern mehrmals nacheinander der Destillation bei mässiger Temperatur zu unterwerfen, um ein Produkt zu erhalten, das die Reaction des Wasserstoffsperoxyds zeigt. Wird eine solche Destillation bei ätherischen Oelen mit hohem Siedepunkte, wie Terpentinöl, ohne Gegenwart von Wasser, vorgenommen, so tritt bei dem Contacte mit der Luft des Destillationsgefässes ohne Zweifel ebenfalls Ozonisirung des Sauerstoffs ein, doch nur so lange, als die höhere Temperatur des Siedepunktes nicht erreicht ist, bei welcher, wie längst bekannt, der active Sauerstoff wieder in den gewöhnlichen Zustand übergeht, diejenigen Moleküle ausgenommen, die entweder nach der neuern Theorie der Dissociationsphänomene sich der Zersetzung entziehen oder aber sich innig, d. h. ihrer ganzen Valenz nach mit Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen. Selbstverständlich lässt sich der eben erwähnte Einfluss der Wärme auf die langsame Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ebenso deutlich, ja noch besser beobachten, wenn statt der Destillation in möglichst grossen Gefässen die Erwärmung in einem constanten Luftstrome vorgenommen wird. —

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen betrifft, auf deren Erklärung auch H. Fudakowsky in seinem Aufsätze noch zurückkommt, so hat bekanntlich Schönbein in dem charakteristischen Verhalten der ätherischen Oele zum Sauerstoff eine Hauptstütze seiner Lehre von der „Polarisation“ des Sauerstoffs bei der langsamen Oxydation erkannt, wie denn überhaupt diese Theorie, obwohl verschiedener Auffassung fähig, in den an neuen Thatsachen so reichen Forschungen Schönbein's die mannigfachste experimentelle Bestätigung erfahren hat. Es ist hier nicht der Ort, die Annahme des „Ozons“ und „Antozons“ sowohl in freiem Zustande als besonders in den sich gegenseitig desoxydirenden „Ozoniden“ und „Antozoniden“ näher zu

erörtern, obwohl diese Frage, durch mehrere neuere Untersuchungen scheinbar erledigt, noch eine durchaus offene genannt werden muss, insofern für uns jene Ausdrücke nicht nur leere Namen für ganz hypothetische Körper sind, sondern einfache, kurze Bezeichnungen für mehrere deutlich zu unterscheidende Zustände des Sauerstoffs.

Soll das eigenthümliche Verhalten der Terebene und der dem Benzol verwandten Kohlenwasserstoffe gegen den Sauerstoff im Sinne Schönbein's, zugleich im Lichte der neuen physikalischen Chemie aufgefasst werden, so müsste es, im Einklang mit den theoretischen Andeutungen von Fudakowsky, etwa folgendermaassen formulirt werden.

„Eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, insbesondere die ätherischen Oele aus der Gruppe der Terebene vermögen bei ihrer langsamen Verbrennung — zumal unter Mithülfe des Lichtes und der Wärme — den Sauerstoff in charakteristischer Weise zu verändern. Die zweiatomigen Sauerstoff-Moleküle werden gespalten, und von den so freiwerdenden Sauerstoffatomen bilden die einen mit weiteren Sauerstoff-Molekülen unter Verdichtung freies Ozon, in Form dreiatomiger Sauerstoff-Moleküle, während andere an die kleinsten Kohlenwasserstofftheilchen sich in einer Art anlagern, die uns vor der Hand noch gänzlich unbekannt bleibt, jedenfalls aber einer besondern activen Modification des Sauerstoffs entspricht. Das gebildete Ozon wird von dem ätherischen Oele zunächst physikalisch absorbirt, um darnach sofort zur eigentlichen Oxydation unter Bildung saurer Produkte zu dienen; der andere Antheil activen Sauerstoffs dagegen, der, wenn eine Vermuthung statt-haft scheint, an den Kohlenwasserstoff entweder der Struktur des Wasserstoffsperoxydes analog, oder aber als einzelnes Atom halb physikalisch, halb chemisch gebunden ist, verhält sich dem Oele gegenüber anscheinend indifferent und vermag lange Zeit, ja bis zum vollständigen Austrocknen zu sprödem Harze <sup>1)</sup> in übertragbar-activen Zustände jene lockere Verbindung mit der organischen Substanz zu bilden, welche Schönbein als „organisches Antozonid“ bezeichnete, weil sie, dem Wasserstoffsperoxyd durchaus analog, die Reaktionen des Ozons erst unter Mitwirkung gewisser Stoffe (der sogen. Ozonüberträger) manifestirt. Nichtsdestoweniger wirkt auch dieser im „activgewordenen“ Kohlenwasserstoff als „Antozon“ festgehaltene Sauerstoff, wenn auch langsam, oxydirend auf denselben ein, wie daraus hervorgeht, dass der Gehalt an „Antozon“, der nach Schönbein sich bis auf 5 Proc. des betreffenden Oeles steigern lässt, allmählig, besonders unter dem Einfluss höherer Temperatur sich um das fünf- bis zehnfache vermindert.“

Von besonderer Wichtigkeit für die Deutung dieser Verhältnisse

---

<sup>1)</sup> Erdm. J. f. prakt. Chem. XCIX, 19.

und den Schönbein'schen Annahmen keineswegs ungünstig ist die Thatsache, dass beim Durchleiten ozonhaltiger Luft durch einen noch unveränderten Kohlenwasserstoff (z. B. Benzin) derselbe zunächst nicht „activ“ wird und, wie ich als weiteres bedeutsames Factum noch hinzufügen will, auch bei Gegenwart von Wasser, während dieser Zeit kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Offenbar wird in diesem Falle, wie Fudakowsky es andeutet, das Ozon-Molekül unter Abgabe eines direct oxydirend wirkenden O-Atom's zerlegt, und das in der Flüssigkeit zurückbleibende gewöhnliche Sauerstoffmolekül unterliegt später derselben Veränderung, wie der Sauerstoff, der durch Schütteln atmosphärische Luft mit dem Kohlenwasserstoff von letzterem absorbirt wird, oder auf irgend eine Art in denselben gelangt.

Wäre nun aber in dem sogenannten activen Terpentinöl oder Benzin nur eine Art (mehr oder weniger gebundenen) activen Sauerstoffs zugegen, und wäre die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd lediglich aufzufassen als eine die Oxydation organischer Substanz durch „Ozon“ begleitende Oxydation des Wassers durch „Ozon“, wie dies in neuester Zeit manche Chemiker annehmen, so müsste offenbar bei der directen Behandlung besagter Kohlenwasserstoffe durch den auf chemischem Wege erhaltenen ozonhaltigen Sauerstoff jene „active“ Verbindung sich mit besonderer Leichtigkeit bilden und bei Zufügen von Wasser Wasserstoffsuperoxyd in entsprechender Menge entstehen. Nach Fudakowsky's Versuchen, die sich mit übereinstimmendem Erfolge, und noch auffallender bei der Klasse der Terebene ausführen lassen, ist dies aber nicht der Fall, sondern das dem Luftstrom beigemengte Ozon verschwindet unter Bildung saurerer Produkte, und das „Activ-Werden“ sowie die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt in der gleichen Zeitdauer und in derselben Weise, als wenn die organische Substanz von vornherein unter dem Berührungseinflusse gewöhnlichen Sauerstoffs stände.

Ueberdiess lässt sich nicht nur nach frühern Versuchen<sup>1)</sup> der von den sauerstofffreien ätherischen Oelen aufgenommene übertragbare Sauerstoff durch Behandlung mit Ozoniden, wie Kaliumpermanganat, Kaliumferrat und Bleihyperoxyd, (auch wässriges Chlor und Brom) unter Sauerstoffentwicklung aus denselben entfernen (während Baryumhyperoxyd und die sogenannten „Antozonide“ sich indifferent verhalten), sondern ich habe vor einigen Jahren<sup>2)</sup> auch noch die merkwürdige Beobachtung mitgetheilt, dass ätherische Oele, die neben einer namhaften Quantität Sauerstoff im „Antozon-Zustande“ noch physikalisch-absorbirtes Ozon enthalten und demnach mit Guajaklösung, Indigotinktur und Jodkaliumkleister schon directe

<sup>1)</sup> Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1866, 347 u. f.

<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1869, 243 u. f.

Ozonreactionen geben, welche aber beim Zufügen von „Ozonüberträgern“ (wie Hämatoglobin, Diastase, Eisenoxydul, Platinmohr) sich sofort bedeutend verstärken, beim Schütteln mit angesäuertem Wasser ein höchst sonderbares Verhalten zeigen. Unter diesen Umständen geht nämlich der eine Sauerstoffantheil (das „Antozon“ Schönbein's) unter Bildung von  $H^2 O^2$  auf das Wasser über, und wenn diese Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis das Wasser keine Wasserstoffsperoxyd-Reaktion mehr zeigt, vermag das abgetrennte Oel immerhin noch die obengenannten Reactionen unmittelbar hervorzu- bringen, jedoch ohne dass nun dieselben durch Diastase, resp. durch Malzauszug noch irgendwie verstärkt würden, mit anderen Worten, das „Antozon“ ist an das Wasser getreten, das „Ozon“ im Oele zurückgeblieben. Wenn aber, wie es allerdings einfacher zu lehren wäre, Ozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsperoxyd zu verbinden vermöchte, so müsste bei der Behandlung eines „activ-gewordenen“ Terebens mit Wasser doch wohl derjenige Sauerstoff mit Vorliebe an letzteres übergehen, der, am lockersten gebunden, die Reactionen des freien Ozons zeigt, und wir müssen daher schliessen, dass bei der langsamen Oxydation der Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff sich in zwei active Modificationen spaltet, von denen die eine (das „Antozon“ Schönbein's) durch die leichte Uebertragbarkeit auf Wasser (nebenbei durch eine auffallende Indifferenz gegen die organische Substanz) charakterisirt ist, während die andere, das „Ozon“, diese Eigenschaft höchst wahrscheinlich nur nach dem Uebergange in den „Antozonzustand“ erlangt.

Es darf vielleicht angenommen werden, dass, wie es auch Schönbein mannigfach äussert, diese Differenzirung des Sauerstoffs bei allen langsamen Verbrennungen, d. h. bei Einwirkung von Luft und Wasser auf organische und unorganische Materien stattfindet, wenn auch selbstverständlich diese Annahme die oft vertheidigte und ebenso oft bekämpfte Existenz freien Antozons noch keineswegs präjudicirt. — Zürich, im März 1873.

#### 124. H. Hübner und P. Hässelbarth; Ueber Bromtoluolabkömmlinge, als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole.

(Eingegangen am 26. März.)

Zur Abrundung der vielen zerstreut veröffentlichten Untersuchungen über die Stellung des Bromatoms zum Methyl in den Bromtoluolen waren noch folgende Versuche auszuführen, die wir hier ganz kurz andeuten wollen <sup>1)</sup> und an dieselben eine Bemerkung anschliessen,

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darlegung dieser sämtlichen Verhältnisse wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.