

63. A. Bach: Ueber die Herstammung des Wasserstoffhyperoxyds der atmosphärischen Luft und der atmosphärischen Niederschläge.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In seiner kürzlich veröffentlichten Mittheilung über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen¹⁾ berührt Em. Schöne die Frage über die Herstammung desselben und äussert sich in dem Sinne, dass die Oxydation verschiedener flüchtiger, organischer, von Pflanzen ausgehauchter Substanzen unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung eine der Quellen des Wasserstoffhyperoxyds der Luft sein möge. Seine Annahme begründet er darauf, dass das Sonnenlicht die *conditio sine qua non* des Vorkommens des Hyperoxyds zu sein scheint, und dass das Jahresmaximum desselben auf die Sommermonate (Juli) fällt, also mit der vollen Entwicklung der Pflanzen coincidirt.

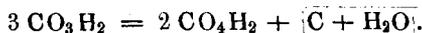
Ohne dieser Annahme, sowie einigen anderen, die früher geäussert wurden, näher zu treten, erlaube ich mir die von Em. Schöne festgestellten Thatsachen zu benutzen, um dieser Erscheinung eine andere Erklärung zu geben.

In zwei im vergangenen Jahre veröffentlichten Mittheilungen²⁾ stellte ich für den chemischen Vorgang der Zersetzung der Kohlensäure durch die Sonnenstrahlung eine neue Hypothese auf, die ein deutliches Licht auf das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft wirft.

Verschiedene Aufschlüsse, die hier nicht der Ort ist zu ermitteln, führten mich zu der Ansicht, dass, analog mit der schwefligen Säure, die bekanntlich durch die Sonnenstrahlung nach der Gleichung:



zersetzt wird, die Kohlensäure (das Hydrat, und nicht das Anhydrid: in Gegenwart von Wasser wird ein Theil des Kohlensäureanhydrids gebunden) unter denselben Bedingungen eine Zersetzung erleidet im Sinne der Gleichung:



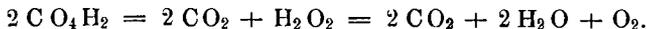
Die Gruppe $\boxed{\text{C} + \text{H}_2\text{O}} = \text{CH}_2\text{O}$ ist offenbar der Formaldehyd. Was die Verbindung CO_4H_2 , welche der Schwefelsäure SO_4H_2 analog

¹⁾ Diese Berichte 26, 3011.

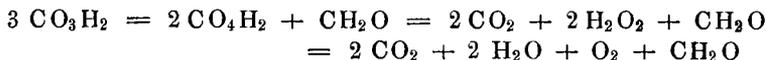
²⁾ Contribution à l'étude des phénomènes chimiques de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. *Compt. rend.* 116, 1145; — Recherches sur le mécanisme chimique de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. *Moniteur Scientifique*, septembre 1893, pp. 669—685.

ist, betrifft, so stellt sie nichts anderes dar als das Ueberkohlen- säureanhydrid CO_3 (anhydride percarbonique) entspricht.

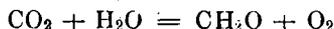
Schon die Zusammensetzung der Ueberkohlen- säure selbst lässt voraussehen, dass dieselbe äusserst leicht zersetzbar sein muss, und zwar unter Regenerirung von Kohlen- säureanhydrid und Ausscheidung von Wasser und Sauerstoff, sehr wahrscheinlich auch unter Bildung von Sauerstoffhyperoxyd als Zwischenproduct:



Sämmtliche Reactionen:



ergeben ein Resultat, das mit der berühmten Baeyer'schen Gleichung:



völlig übereinstimmt. Von den drei Molekülen CO_3H_2 , die an der Hauptreaction theilhaftig sind, erleiden zwei eine Art intramoleculare Oxydation durch zwei Sauerstoffatome des dritten, das dadurch zum Formaldehyd reducirt wird. Die so entstandene Ueberkohlen- säure zersetzt sich weiter, wie oben angegeben ist.

Ich kann hier weder die Folgerungen, welche aus der Analogie zwischen der Zersetzung der beiden Säuren SO_3H_2 und CO_3H_2 zu ziehen sind, noch die Versuche, durch welche ich die Zersetzung der Kohlen- säure durch Sonnenstrahlung in einen oxydirenden und einen reducirenden Körper festgestellt habe, anführen.

Es sei mir indessen gestattet, auf den Versuch, welcher die Bildung des Formaldehyds als Zersetzungproductes der Kohlen- säure unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung bespricht, kurz hinzudeuten.

Zu einer kaltgesättigten und filtrirten Uranacetatlösung²⁾ wurde 1 pCt. reines und frisch destillirtes Diäthylanilin zugesetzt, das Gemisch in drei Erlenmeyer'sche Kolben vertheilt und starkem Sonnenlichte ausgesetzt. Der erste Kolben (a) wurde gut verschlossen und als Zeuge bewahrt; durch die zwei anderen (b und c), von denen der letzte in graues Papier eingehüllt war, wurde ein Strom von gut gereinigtem Kohlen- säureanhydrid geleitet. Nach 20—25 stündiger intensiver Belichtung zeigte der Inhalt des Kolbens b (Einwirkung der Strahlung und der Kohlen- säure) eine intensive blauviolette Färbung, während c (Einwirkung von CO_2 unter Lichtabschluss) unverändert

¹⁾ Ann. de Chimie et de Phys. 1878, t. 5, p. 17.

²⁾ Die Gründe, aus welchen ich dieses Salz angewendet, sowie die Versuche, welche ich mit denselben angestellt habe, sind ausführlich in dem experimentellen Theile meiner zweiten Mittheilung angegeben. *Moniteur Scientifique*, 1893, pp. 676—685.

blieb (hellgelber Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Uranacetat und Diäthylanilin) und a eine braune harzartige Masse und eine gelbe Flüssigkeit enthielt; in keinem dieser zwei Kolben war die mindeste Spur einer blauen oder violetten Färbung wahrnehmbar. Die blauviolette Färbung in b war also durch die combinirte Einwirkung der Sonnenstrahlung und der Kohlensäure, d. h. durch die Zersetzungsproducte der letzteren, hervorgerufen.

Da, wie Noelting ausführlich gezeigt hatte, das Diäthylanilin selbst durch Oxydation keinen Formaldehyd, also keinen violetten Farbstoff liefert, und andererseits nur der Formaldehyd im Stande ist, sich mit dem Diäthylanilin zu einer Leucobase resp. zu einem violetten Farbstoffe zu combiniren, so ist es klar, dass in meinem Falle die Kohlensäure durch die Sonnenstrahlung in Formaldehyd und in einen oxydirenden Körper, der die gebildete Leucobase (Hexäthyl-triamido-triphenyl-methan) in einen violetten Farbstoff überführte, zersetzt wurde. Im Sinne meiner Hypothese könnte dieser oxydirende Körper nur die Ueberkohlensäure oder ihr Zersetzungsproduct, das Wasserstoffhyperoxyd, sein.

Nun, wenn diese Hypothese, wie ich es glaube, richtig ist, so bekommt der Ursprung des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft eine ganz einfache Erklärung. Das Wasserstoffhyperoxyd stammt von der Reduction resp. Hyperoxydation der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung und der nachträglichen Zersetzung der gebildeten Ueberkohlensäure her. Die Bedingungen, die Em. Schöne für das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft erörterte, sind auch für die Zersetzung der Kohlensäure gültig. Je intensiver die Belichtung ist, je länger sie dauert, desto mehr Kohlensäure zersetzt sich und desto mehr Wasserstoffhyperoxyd wird in der Luft gefunden. Es ist ja möglich, dass die Fähigkeit einiger organischer Substanzen, Wasserstoff unter Belichtung zu liefern, auf die Anwesenheit und Zersetzung von Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Wenigstens wurde dieser Factor bis jetzt ganz ausser Acht gelassen.

Unzersetzte Ueberkohlensäure muss, wenn sie überhaupt als solche existiren kann, voraussichtlich dieselben Reactionen wie das Wasserstoffhyperoxyd geben, und die beiden Körper sind daher leicht zu verwechseln, wie es wahrscheinlich auch mit dem Ueberkohlensäureanhydrid und dem Ozon der Fall ist. Was das Reductionsproduct der Kohlensäure, den Formaldehyd, betrifft, so muss er allem Nachweise in der Atmosphäre entzogen werden, erstens, weil es für diesen Nachweis keine genügend empfindliche Reaction giebt, und zweitens, weil er in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, sich mit vielen Körpern, und namentlich mit Ammoniak, zu verbinden.

Gegen meine Erklärung des Vorkommens des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft kann indessen ein anscheinend wichtiger Einwand vorgebracht werden. Wenn meine Hypothese richtig ist, warum geht die Zersetzung der Kohlensäure in der Luft nicht in grossen Mengen vor sich, warum sind nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd in der Luft auffindbar?

Wie ich es in meiner zweiten, oben erwähnten Mittheilung ausführlich angedeutet habe, sind zur Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung zweierlei Bedingungen wesentlich nöthig: erstens, ein Medium, welches für bestimmte Strahlungen empfindlich ist, dieselben aufnimmt und deren Energie zu chemischer Wirkung benützt; zweitens, die Anwesenheit von Substanzen, die die Zersetzungsproducte der Kohlensäure — wenn auch nur um leicht zersetzbare Zwischenproducte zu bilden — fixiren und damit die Reaction im entgegengesetzten Sinne (Verbrennung des Formaldehyds zu Kohlensäure) verhindern. Obgleich die chlorophyllhaltigen Pflanzen als ein prächtiger Apparat zu relativ rascher Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung anzusehen sind, so sind doch in der Natur, ausserhalb der Pflanzen, nur sehr selten und in beschränktem Maasse die Bedingungen vereinigt, die einer wahrnehmbaren Zersetzung der Kohlensäure in der Luft günstig sind. Es liegt daher — von meiner Hypothese ausgehend — nichts sonderbares darin, dass Wasserstoffhyperoxyd nur in allerkleinsten Mengen in der Atmosphäre vorkommt. Dazu kommt noch, dass das gebildete Wasserstoffhyperoxyd durch das Sonnenlicht und auch von einer Menge von Körpern, die sich theils in der Luft befinden, zersetzt wird.

Zum Schlusse möchte ich Einiges über die Versuche, die ich behufs Darstellung des Natriumsalzes der Ueberkohlensäure angestellt habe, mittheilen.

Von der Annahme ausgehend, dass bei der Zersetzung des Baryumbioxyds durch Kohlensäure sich zuerst die Ueberkohlensäure bildet, die sich dann in Kohlensäureanhydrid und Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, leite ich einen Kohlensäurestrom durch einen Wasser und Baryumbioxyd enthaltenden, in Eis gestellten Kolben. Nach 1- bis 2 stündiger Einwirkung wird die Flüssigkeit in einen gut abgekühlten Scheidetrichter abgegossen, mit stark abgekühltem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wird durch ein mit Eis umgebenes Filter in ein in Eis eingestelltes Kölbchen rasch filtrirt und vorsichtig mit abgekühlter alkoholischer Sodalösung versetzt. Es scheidet sich dabei ein in feinen perlmutterartigen Blättchen krystallisirender Körper aus, der Kohlensäure und oxydirenden Sauerstoff enthält und sich auf Zusatz von Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Leider war es mir bisher unmöglich, eine genaue Analyse dieses Körpers auszuführen. Schon beim Abfiltriren des Aether-Alkohols zersetzt

sich der Körper unter Gasentwicklung und bleibt, nach dem Absaugen der Flüssigkeit, als eine poröse, schneeweiße Masse von Natriumcarbonat auf dem Filter zurück.

Ob dieser Körper das überkohlen-saure Natrium oder nur ein mit Natriumcarbonat gemischtes Natriumhyperoxyd ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Paris, den 20. December 1893.

64. O. Doebner: Ueber das flüchtige Oel der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 29. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Saft der Vogelbeeren, der Früchte von *Sorbus aucuparia*, entwickelt sich neben der Aepfelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von stechendem Geruch, das »Vogelbeeröl«, welches im Jahre 1859 von A. W. Hofmann¹⁾ zuerst untersucht wurde. Dieser Forscher wies nach, dass das Vogelbeeröl aus einer in reinem Zustande bei 221° siedenden schwachen Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_2$ und dem spec. Gew. 1.068 bei 15° besteht, welche er Parasorbinsäure nannte.

Hofmann machte die interessante Beobachtung, dass diese ölige Säure, deren nähere Untersuchung durch ihren wenig ausgeprägten sauren Charakter und die amorphe Beschaffenheit ihrer Salze erschwert wurde, beim Erwärmen mit Aetzkalkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure in eine krystallinische, wohlcharakterisirte Säure von gleicher Zusammensetzung, die Sorbinsäure, übergeht, deren Salze, Chlorid, Amid und Aethylester beschrieben wurden. Die Sorbinsäure ist später Gegenstand eingehender Untersuchungen von Fittig und Barringer²⁾, sowie Kachel und Fittig³⁾ gewesen, welche ihre Umwandlung in Hydrosorbinsäure, Dibrom- und Tetrabromcapronsäure u. a. kennen lehrten. Durch die vor wenigen Jahren von mir mitgetheilte⁴⁾ Beobachtung, dass die Sorbinsäure durch Oxydation mit Permanganatlösung bei niederer Temperatur sich in Traubensäure und Acetaldehyd spaltet, konnte ich die Structurformel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : COOH$ für dieselbe begründen, eine Formel,

1) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

2) Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

3) Kachel und Fittig, Ann. d. Chem. 168, 276; 200, 42.

4) Doebner, diese Berichte 23, 2376.