

174. Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber das in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen vorkommende Wasserstoffhyperoxyd ¹⁾.

[Im Auszuge aus dem am 30. Januar 1894 in der chemischen Fachsection der k. ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Budapest gehaltenen Vortrage.]

(Eingegangen am 30. März.)

Hr. Em. Schöne würdigte einer eingehenden Kritik jene meine, im *Bulletin de la société chimique de Paris*, 3^{ième} serie, T. Z. 1889, erschienenen Arbeiten, die sich einerseits darauf bezogen, zu ermitteln, welche Nebenproducte sich bei rascher Verbrennung — insbesondere bei einer solchen in offenen Gefässen und an der Luft — bilden, andererseits aber, ob in der Luft Ozon und Wasserstoffhyperoxyd vorhanden sind?

Auf jene Stellen seiner Kritik, die meine Kenntniss und die gewissenhafte Anwendung der einschlägigen Literatur in Zweifel ziehen, kann ich nur soviel bemerken, dass ich jene literarischen Daten, die mit meinen Arbeiten im engeren Zusammenhange standen, sehr wohl kannte und auch treu citirte; dagegen liess ich jene Daten weg, welche weder die Bildung des Ozons und des Wasserstoffhyperoxydes, noch aber die Art der Reactionen auf dieselben von neuer Seite beleuchten, weil ich keine literarische Datensammlung, sondern gewissen gemeingültigen Thatsachen gegenüber meine eigenen Erfahrungen veröffentlichen wollte.

Als Reagens für Ozon benutzte ich Thallohydroxyd und die Lösung von Benzolsulfosäure- α -azonaphtylamin. Beide Reagentien sind unter den von mir beschriebenen Umständen unbedingt verlässlich.

Ich halte weder Jodkalium - Stärke - Eisensulfat, noch Guajak-Diastase für ein unanfechtbares Reagens zur Nachweisung von Wasserstoffhyperoxyd. Wenn es sich darum handelt, das in der Luft oder im Regenwasser enthaltene Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, muss das Reagens unbedingt charakteristisch sein. Ein solches ist Titansäure, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und in zweiter Reihe Chromsäure - Aether.

Wir können zwar, wenn wir mit diesen Reagentien in der Luft oder im Regenwasser Wasserstoffhyperoxyd nicht vorfinden, darauf schliessen, dass die Menge desselben geringer ist, als mit einem dieser Reagentien nachweisbar ist, doch können wir weder mit Jodkalium-

¹⁾ Antwort auf den in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft — Jahrgang 1893, Seite 3011—3027 — erschienenen Artikel des Hrn. Em. Schöne.

Stärke-Eisenvitriol, noch mit Guajak-Diastase entscheiden, ob Wasserstoffhyperoxyd auch thatsächlich vorhanden ist, weil in jedem Falle sowohl in der Luft, als auch im Regenwasser oxydirungsfähige Substanzen vorhanden sind, welche, wie wir annehmen können, am Ende als salpetrige Säure wirken, und die auch aus sehr verdünnter Jodkaliumlösung, selbst in Gegenwart von Eisensulfat, Jod ausscheiden, und, wie ich beschrieben habe, auch die Färbung der Guajak-Diastase hervorrufen.

Hr. Em. Schöne hält bei den Reactionen mit Guajak-Diastase die freie Lauge, ferner das Ammoniak von schädlichem Einflusse. Ein Grund mehr, an der Güte dieses Reagens zu zweifeln, weil die Rolle des im Regenwasser, bestenfalls als Hydrocarbonat vorhandenen Ammoniaks bisher noch nicht untersucht ist.

Die störende Wirkung der salpetrigen Säure habe ich, auf That-sachen gestützt, ausgesprochen. Die Meinung des Hrn. Em. Schöne ist, dass in der Luft und im Regenwasser keine freie salpetrige Säure vorhanden sei. Meines Wissens hat Niemand bewiesen, dass die salpetrige Säure in der Luft oder im Regenwasser nur in Form von Nitrit anwesend sein kann. Wie ich schon im Jahre 1889¹⁾ aus meinen, im Interesse der Klärung dieser Frage angestellten Versuchen gefolgert habe, muss ich auch auf Grund meiner in letzter Zeit gemachten Erfahrungen²⁾ erklären, dass in der Luft ein Oxydationsproduct des Stickstoffs, u. z. das Stickstoffperoxyd, als constanter Bestandtheil vorkommt, welches die Ursache verschiedener oxydirender Wirkungen ist.

Wenn wir eine 1 procentige reine Jodkaliumlösung im Dunkeln an der Luft stehen lassen, scheidet sich in einer gewissen Zeit Jod aus. Wir können nun, indem wir Stärke hinzufügen und die Blaufärbung durch Erwärmen verschwinden machen, mit Griess'schem Reagens die für die salpetrige Säure charakteristische rosenrothe Färbung hervorrufen. (Die Stärkelösung darf für sich mit dem Griess'schen Reagens keine Färbung geben, und dürfen im Locale keine Schwefeldioxyddämpfe vorhanden sein.) Woher also diese Reaction, wenn nicht von der in der Luft anwesenden salpetrigen Säure, respective von jenem Oxydationsproducte, welches auf das Jodkalium ebenso wirkt, als ob frei salpetrige Säure vorhanden wäre?

Es ändert an der Sache nichts, wenn wir annehmen, dass sich mit der Jodkaliumlösung das in der Luft schwebende Ammoniumnitrit gemengt hat, denn zu gleicher Zeit gelangte auch Kohlensäure in die Lösung, welche letztere das Freiwerden der salpetrigen Säure bewirkt.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris, 3^{ème} serie, T. 2, p. 381.

²⁾ Quantitative Bestimmung der bei Verbrennung an der Luft sich bildenden stickstoffhaltigen Nebenproducte.

Wenn wir reine Jodkaliumlösung mit Stärke, Kaliumnitrit und mit kohlen säurehaltigem Wasser mengen, so tritt die Reaction, wenn auch die salpetrige Säure nur im Verhältnisse von $\frac{1}{1\,000\,000}$ tel vorhanden ist, schon nach 60—80 Minuten ein. Es ist demnach natürlich, dass Hr. Em. Schöne, der mit kohlen säurehaltigem Regenwasser experimentirte, in welchem er das Vorhandensein von normalem Ammoniumnitrit voraussetzte, in 6—8 Stunden eine Färbung fand. Davon will ich gar nicht sprechen, dass die auf die Natur der verdünnten Salzlösungen bezüglichen Studien jener Voraussetzung des Hrn. Em. Schöne, als ob im Regenwasser normales Ammoniumnitrit vorhanden sein müsste, durchaus widersprechen.

Nach dem Gesagten wird es leicht zu beurtheilen sein, welchen Werth man jenem Verfahren wird beimessen können, durch welches der Ozongehalt der Luft und der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Luft und des Regenwassers bestimmt wurden. Jene Resultate ergaben zweifellos, dass die Luft irgend eine oxydirende Substanz enthielt; nachdem nun das Oxydationsproduct des Stickstoffs in der Luft constant vorkommt, werden wir dieses auch unanfechtbar nachweisen können, Ozon aber und Wasserstoffhyperoxyd suchen wir nur, finden sie jedoch nicht mit genügender Sicherheit, und Jene, die sie gefunden, haben die Entfernung der störenden Stickstoffoxydationsproducte nie versucht, folglich ist es klar, dass es unmöglich ist, von dem Ozon- und Wasserstoffhyperoxydgehalte der Luft mit Bestimmtheit zu sprechen.

Ich habe versucht, in der Luft, nach Entfernung der Stickstoffoxydationsproducte, Ozon sowie Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen. Diese meine Versuche habe ich nach gründlichem Studium der Eigenschaften des Ozons und Wasserstoffhyperoxyds ausgeführt. Auf Grund dieses Studiums basirte ich die Zusammenstellung des Apparates. Jedermann kann sich überzeugen, dass in einer 4 procentigen, nitritfreien Natronlauge sehr verdünntes Wasserstoffhyperoxyd weder in der Wärme, noch in der Kälte, weder in einem, noch in mehreren Tagen sich zersetzt, und dass wir das Wasserstoffhyperoxyd in dem von der Natronlauge abdestillirten Wasser auch mit Titansäure nachweisen können. Es war also meine Voraussetzung gerechtfertigt, nach welcher, wenn in der Luft Wasserstoffhyperoxyd vorhanden und dieses im Verhältnisse zu den die Nitrite bildenden Stickstoffoxydationsproducten im Ueberschusse ist, auch dann noch ein Theil in der Natronlauge unverändert zurückbleibt, wenn ein Theil zur Oxydation des Nitrits verbraucht wurde. Wenn das Wasserstoffhyperoxyd, zum Nitrite verglichen, nicht im Ueberschusse ist, kann man es im Regenwasser auch nicht nachweisen.

Die zur Zurückhaltung der Stickstoffoxydationsproducte und des Ammoniaks dienenden Lösungen würden den Nachweis des Ozons

auch nicht verhindert haben. Bei der Ausführung meiner Vorstudien berechtigten mich jene Versuche der HHrn. Pless und Pierre zur Hoffnung für die Möglichkeit des Nachweises von Ozon, nach welchen in 1000 ccm Luft im Durchschnitt 1 ccm Ozon enthalten ist. Bei einem solchen Ozongehalte der Luft ist mit demselben Apparate, mit Lösungsmitteln von derselben Qualität und Quantität, die Ozonreaction nie ausgeblieben. Ich habe zu dem Erfolge der Nachweisbarkeit von Ozon nie Vertrauen gehabt, weil ich es, eben auf Grund der Daten des Hrn. Schöne, für unmöglich hielt, dass das Wasserstoffhyperoxyd bei so riesiger Verdünnung nachweisbar sei; aber wenn ich bei Ausführung des Experimentes das Wasserstoffhyperoxyd irgendwo finden konnte, so war dies nur in der Natronlauge möglich, wo es, verdichtet, zurückbleiben konnte.

Zu meinem Leidwesen fand ich bei meinen zwei, in dieser Richtung angestellten Versuchen weder Ozon noch Wasserstoffhyperoxyd, dagegen konnte ich jedesmal salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak nachweisen.

Im Jahre 1889 ¹⁾ sagte ich, nachdem ich über eine exacte Methode zur Bestimmung geringer Mengen von salpetriger Säure und Salpetersäure nicht verfügte, nur nach Schätzung, dass in der 4 procentrigen Natronlauge verhältnissmässig mehr Salpetersäure enthalten war, als salpetrige Säure. Ich hätte gern sagen können, dass die Salpetersäure sich auf Kosten des Ozons oder Wasserstoffhyperoxyds gebildet hätte. Ich bedurfte aber dieser, auf Hypothese beruhenden Erklärung nicht. Erstens deshalb nicht, weil ich weiss, dass in einer, ein Milliontel salpetrige Säure, NO_2 , enthaltenden Kaliumnitritlösung schon nach einem Monate keine salpetrige Säure vorhanden ist: infolge Umwandlung des Nitrites zu Nitrat; zweitens, weil ich in der Luft auf die Oxydationsproducte des Stickstoffes gefolgert habe, und diese, mögen sie als Stickstoffdioxyd, N_2O_2 , oder als Stickstoffperoxyd, N_2O_4 , vorhanden sein, wandeln sich in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser der Hauptmenge nach in Salpetersäure um.

Ich konnte ferner durch diese Experimente feststellen, dass die in der Luft vorhandenen Stickstoffoxydationsproducte durch die Absorptionsflüssigkeiten nicht vollständig zurückgehalten wurden, weil erstere durch letztere durchgehend, auch auf die zum Ozonnachweise angebrachten Reagentien, unter diesen auf die Jodkaliumlösung wirkten, denn ich habe in dieser Lösung die salpetrige Säure gefunden.

Wenn wir in Betracht ziehen, dass ich mit Jodkaliumlösung nur auf das in Spuren vorkommende Ozon zu reagiren hatte, musste ich es für ausgeschlossen halten, dass das, vom Ozon stammende Kalium-

¹⁾ Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissenschaften, Wien 1856, S. 232.

hydrat, im freien Zustande verbleiben könne. Deshalb säuerte ich die 1 procentige Jodkaliumlösung mit sehr verdünnter Phosphorsäure nur so viel an, dass die blaue Farbe des Lakmuspapiers eine schwach röthliche Färbung annahm.

Es kann sich Jedermann leicht überzeugen, dass, wenn man durch eine so verdünnte Jodkaliumlösung, von Stickstoffoxydationsproducten befreite Luft durchleitet, die Farbe der Lösung nach Tagen, ja nach Wochen sich nicht verändert, ein Beweis, dass der Sauerstoff allein aus so verdünnter Jodwasserstoffsäure kein Jod ausscheidet.

Die Untersuchung der bei rascher Verbrennung sich bildenden Producte beruhigte mich nicht bezüglich dessen, dass die rasche Verbrennung eine in Betracht zu ziehende Quelle des Ozon- oder Wasserstoffhyperoxydgehaltes der Luft sein könne. In dieser Hinsicht überzeugten mich auch die Argumente des Hrn. Schöne nicht. Auch den Zusammenhang der Wasserstoffhyperoxydbildung mit der Vegetation, kann ich nicht anerkennen, ja es findet sich sogar unter den Bemerkungen des Hrn. Schöne eine, die für meine Auffassung zeugt. Nach dieser bildet sich bei Gewitterzeit mit Blitz nicht Ozon, sondern Oxydationsproducte des Stickstoffes, weshalb jene meine Voraussetzung falsch sei, nach welcher, als ich zum Zwecke des Nachweises von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der Luft, experimentirte, die Gewitterzeit mit Blitz zur Ozonbildung günstig gewesen wäre. Diese Bemerkung reducirt jene alte, eingewurzelte Auffassung, wonach zur Zeit des Blitzens in der Luft das meiste Ozon enthalten wäre, auf ihren wahren Werth und giebt auch dem Umstande, dass meine Reactionen auf Ozon negative Resultate lieferten, eine annehmbare Ursache.

Doch muss ich an dieser Stelle die Aufmerksamkeit des Herrn Schöne auf einen Umstand lenken. Nach seinen Bestimmungen enthält die Luft im Juli mehr oxydirende Substanzen als im Januar. Ob man wohl daraus folgern kann, dass der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Luft mit der Ueppigkeit der Vegetation wachse? Nach meiner Ansicht könnte und müsste man aus den Versuchen mit Jodkaliumstärkeisensulfat-Reactionen auf die Vermehrung der Stickstoffoxydationsproducte schliessen, eben weil die Sommermonate die eigentliche Zeit der Gewitter sind, und weil zur Zeit der Hitze die Stickstoffoxydationsproducte in der Luft sich vermehren.

Alle Umstände zusammengefasst, kann ich also, ohne für meine Versuche Unfehlbarkeit reclamiren zu wollen, behaupten, dass die Luft oxydirende Substanzen enthalte, welche ich im Jahre 1889 einfach Oxydationsproducte des Stickstoffes nannte, die ich aber jetzt, auf Grund meiner seitherigen Erfahrungen für Stickstoffhyperoxyd halte; da aber in mir Zweifel aufgestiegen sind, ob jene Reactionen, durch welche in der Luft Ozon und Wasserstoffhyperoxyd und in

den atmosphärischen Niederschlägen Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen wurde, auch unbedingt verlässlich sind, halte ich es nicht für eine bewiesene Thatsache, dass Ozon und Wasserstoffhyperoxyd Bestandtheile der Luft bilden.

Soviel zur Klärung der Ideen; auf die, als nicht zum Wesen der Sache gehörigen persönlichen Bemerkungen des Hrn. Schöne, habe ich keine Erwiderung.

175. E. Salkowski: Notiz über das Hefegummi¹⁾.

(Eingegangen am 22. März.)

Hr. Prof. A. Herzfeldt hat die Freundlichkeit gehabt, mich auf eine mir unbekannt gebliebene, unter seiner Leitung ausgeführte Arbeit von Fr. Hessenland über das Hefegummi aufmerksam zu machen. Dieses im beiderseitigen Interesse bedauerliche Uebersehen findet darin wohl eine hinreichende Erklärung, dass sich die Arbeit von Hessenland nicht in einer rein chemischen, sondern theilweise industriellen Zeitschrift findet, welche allerdings auch chemische Arbeiten enthält, nämlich in der »Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie etc.« 1892, S. 671, und weder in den »Berichten«, noch in dem auch die Mikroorganismen berücksichtigenden Maly'schen Jahresbericht für Thierchemie referirt worden ist. Es scheint mir, dass mich unter diesen Umständen kein Vorwurf trifft. Ebenso ist es andererseits leicht erklärlich, dass Hessenland meine, gelegentlich in einem Vortrage gemachten und in Du Bois-Reymond's Archiv f. Physiol. 1890, S. 455 abgedruckten, kurzen Angaben über diesen Gegenstand nicht berücksichtigt hat. Ich bin weit entfernt, daraus H. einen Vorwurf zu machen, möchte aber doch bemerken, dass schon in diesen kurzen Angaben das Hefegummi durch die Art der Darstellung und seine Eigenschaften soweit charakterisirt ist, dass es leicht wiedererkannt werden kann.

Was die Sache betrifft, so kann ich auch nach Durchlesen der Arbeit von Hessenland, die mir Herr Herzfeldt freundlichst zugänglich gemacht hat, meine Mittheilung in Heft 4 der Berichte nicht für überflüssig erachten und finde auch keine Veranlassung, dieselbe in irgend einem Punkt zu berichtigen oder zu modificiren. — Abgesehen von kleinen Differenzen in den beiderseitigen Angaben, auf welche ich hier nicht eingehen möchte, besteht auffallender Weise keine Uebereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung des Hefegummis. H. giebt für dasselbe die Formel $C_6H_{10}O_5$ an, ich dagegen

¹⁾ Vergl. Diese Berichte 27, 499.