

bei dem obigen Versuche, bei dem der Gehalt der den Kalk umgebenden Atmosphäre an Kohlensäureanhydrid vielleicht nicht ganz constant war, Schwankungen im Kohlensäuregehalte des entstandenen Carbonates hervortraten. Offenbar befindet sich das Calciumcarbonat bei der Schmelztemperatur des Zinks schon innerhalb der Dissociationsgrenzen, aber die vollständige Zersetzung des Salzes wird auch bei Entfernung der frei werdenden Kohlensäure bei dieser Temperatur verhindert durch die Gegenwart von überschüssigem Aetzkalk.

Diese Versuche über die Wirkung von Säureanhydriden auf wasserfreie Oxyde werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Karlsruhe, im Juli 1879.

389. F. Hoppe-Seyler: Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Jeder Versuch zur Erklärung der Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen fordert mit Nothwendigkeit die Annahme einer ergiebigen Quelle der Activirung des Sauerstoffs innerhalb der Organismen. Ausgehend von dieser unumgänglichen Hypothese habe ich zunächst unter etwas einfacheren Verhältnissen, wie sie bei der Fäulniss auftreten, Aufschlüsse zu finden gesucht und mich bald überzeugt, dass die Bildung von freiem Wasserstoffgas nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, dass dagegen bei Zutritt von Sauerstoff zu faulenden Flüssigkeiten nicht allein der nascirende Wasserstoff oxydirt wird, sondern auch energische Oxydationsprocesse eintreten. Die einfachste Erklärung dieser Thatsache war die Annahme, dass der nascirende Wasserstoff, indem er selbst mit Sauerstoff in Verbindung tritt, die Erregung eines oder mehrerer anderer Sauerstoffatome hervorrufe ¹⁾. Es war nun ausserdem zu schliessen, dass, wenn dies bei den Fäulnissprocessen der Fall sei, auch überall, wo Wasserstoff bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff frei wird, die Activirung des Sauerstoffs erfolgen müsse. Um hierüber Gewissheit zu erhalten und zugleich die Möglichkeit anderer Erklärungen auszuschliessen, wandte ich mich an die leicht zersetzliche, von Graham entdeckte und vorzüglich untersuchte Verbindung von Palladium mit Wasserstoff, die man durch Elektrolyse oder durch Erwärmen von Palladiumblech in einem Strome von reinem Wasserstoffgas leicht erhält. Graham hat bereits die energische reducirende Wirkung des mit Wasserstoff beladenen Palladiums beschrieben; ich habe nicht nöthig anzuführen, dass ich seine Angaben in meinen Versuchen bestätigt fand, nur möchte

¹⁾ vergl. Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 12, S. 1.

ich hervorheben, dass ein reichlich mit Wasserstoff beladenes Blech in atm. Luft oder Wasser gebracht zunächst schnell, allmählig immer langsamer Wasserstoff verliert, einen Theil aber viele Monate zurückhält und dass die reducirende Wirkung des Bleches mit der Geschwindigkeit des Wasserstoffverlustes in geradem Verhältniss zu stehn scheint. In demselben Verhältniss fand ich die Einwirkung des Blechs auf indifferenten Sauerstoff. Aus Graham's Versuchen ist bekannt, dass Palladium bei gewöhnlicher Temperatur kein Sauerstoffgas aufnimmt und man kann sich leicht davon überzeugen, dass ein ausgeglühtes Blech in ein abgeschlossenes Sauerstoffvolumen gebracht dasselbe nicht ändert. Der Sauerstoff wird auch durch das Metall nicht activ gemacht, während ein mit Wasserstoff genügend beladenes Blech, in Sauerstoffgas eingeführt, nicht allein schnell Wasser bildet, sondern die energischsten Oxydationen daneben auszuführen im Stande ist. Durch den am Blech frei werdenden Wasserstoff wird bei Gegenwart von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft Indigolösung gelbgefärbt und zerstört, neutrale Lösung von Jodkalium und Amylum in wenigen Minuten dunkelblau gefärbt, dann allmählig das Amylum zerstört, Ammoniak wird in salpetrigsaures Ammoniak verwandelt. Interessant ist die Erscheinung der Reduction und Oxydation in übereinander stehenden Schichten, wenn ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech von genügender Länge in einem Probirglase in sehr verdünnte Indigolösung gestellt wird; nach einiger Zeit ist die Lösung unten durch Reduction entfärbt, oben durch Oxydation gelbgefärbt, in der Mitte unverändert blau; später verschwindet die Mittelschicht. Die Geschwindigkeit des Eintretens dieser Erscheinungen hängt von der Sättigung des Blechs mit Wasserstoff ab. Auch im besten Falle erfordern aber alle diese Reactionen viel Zeit.

Benzol mit dem Palladiumwasserstoff und etwas Wasser bei Luftzutritt geschüttelt und stehn gelassen wird allmählig unter Bildung verschiedener Körper oxydirt. Die Flüssigkeit, nach dieser Behandlung destillirt, lässt einen nicht flüchtigen, mit Aetzkali sich stark bräunenden Körper zurück; auch das Destillat färbt sich mit Aetzkali gelb. Destillirt man von dieser alkalischen Mischung das unzersetzte Benzol ab und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht ein wenig Phenol über, welches im Destillat durch Bromwasser in bekannter Weise erst milchig gefällt wird; die bald sich ausbildenden, seideglänzenden Krystalle zeigen die Eigenschaften des Tribromphenols, wurden aber nicht ganz rein gewonnen, die Analysen gaben 1 pCt. zu wenig Kohlenstoff, ebenso zu geringen Bromgehalt, etwas erhöhten Wasserstoffgehalt (1.6 pCt. statt der berechneten 0.9 pCt.). Chinon habe ich unter den Oxydationsprodukten des Benzols vergeblich nachzuweisen gesucht.

Toluol, mit etwas Wasser der Einwirkung eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechs und gleichzeitig der atm. Luft ausgesetzt, lieferte einen durch Bromwasser fällbaren, phenolartigen Körper (der Bromniederschlag verwandelte sich nicht in Krystalle), daneben entstand eine geringe Menge einer Säure, welche Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, kratzenden Geruch beim Erhitzen, Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Alkohol und in Aether der Benzoëssäure besaßen.

In einer weiten Glasröhre mit sehr gut eingeriebenen Glashähnen und Glasstopfen auf weiter Mündung wurde mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser eingebracht in eine sehr sauerstoffreiche Mischung von reinem Stickstoff und Sauerstoff. Durch das sorgfältig gereinigte Rohr, dessen Hähne und Stopfen ohne Fett vortrefflich schlossen, wurde Sauerstoff schon längere Zeit vor Einbringen des Blechs aus einem Glasgasometer eingeleitet und vor dem Eintreten in das Rohr mehrfach mit reiner concentrirten Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen. Die nach einem oder zwei Tagen der Einwirkung entleerte geringe Wasserquantität zeigte keine Einwirkung auf neutrale mit Amylum versetzte Jodkaliumlösung, sehr baldige Blaufärbung nach Ansäuern mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Dieser Versuch ist mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt und scheint zu ergeben, dass durch den mittelst nascirenden Wasserstoff activirten Sauerstoff selbst Stickstoff zu salpetrig-saurem Ammoniak in geringer Quantität übergeführt werden kann. Ich hatte dies Resultat nicht erwartet und kann meine Zweifel noch jetzt schwer überwinden, werde auch den Versuch mit allen Vorsichtsmaassregeln noch öfter wiederholen, auch mit anderen Reagentien die Entscheidung zu finden suchen.

Nach den geschilderten Resultaten, von denen ich einen Theil bereits früher publicirt habe ¹⁾, war nicht allein anzunehmen, dass der nascirende Wasserstoff (natürlich nur am Orte, wo er als Atom aus einer Verbindung gelöst wird) stets unter allen Verhältnissen die Fähigkeit habe, Sauerstoff in Activität zu versetzen, wenn er ihm begegnet, ehe er mit andern Atomen in Verbindung getreten ist, sondern dass auch andere Stoffe, welche mit Begierde den indifferenten Sauerstoff sich anzueignen vermögen, dieselbe Einwirkung ausüben. Vom Phosphor ist dies seit Schönbeins Untersuchungen bekannt; nur hatte man den Zusammenhang der Ozonbildung u. s. w. mit der Oxydation des Phosphors nicht erkannt. Eine sehr interessante derartige Beobachtung hat mir mein Freund Hr. E. Baumann mitgetheilt. Er fand, dass eine Lösung von Pyrogallussäure mit Aetzkali beim Schütteln mit Luft alsbald Ammoniak zu salpetriger Säure oxydirt.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. II, S. 22.

Vom Natrium sind meines Wissens keine derartigen Wirkungen bekannt. Ich habe das Metall gleich auf eine harte Probe gestellt. Fein zerschnittene Natriumscheibchen wurden in offenen Flaschen mit mässig weiter Mündung mit der bei 65 bis 75° siedenden, mehrmals rectificirten Fraction des Petroläthers übergossen, so dass sie mit der Flüssigkeit befeuchtet der Luft zugänglich waren, dann unter öfterem Schütteln stehn gelassen, bis der Petroläther verdunstet war, mit neuer Portion dieser Fraction des Petroläthers in der Reibschale zusammengerieben, wieder in die Flasche gebracht u. s. w. bis das Natrium bis auf Spuren oxydirt war (es nimmt dies lange Zeit in Anspruch). Das weisse Pulver wurde vorsichtig unter Vermeidung der Entzündung kleiner Mengen sich noch entwickelnden Wasserstoffs in Wasser eingetragen und erst die alkalische Lösung zur Hälfte abdestillirt, dann der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und abermals destillirt. Mit den ersten Wassertropfen, welche aus der sauren Flüssigkeit überdestillirten gingen kleine Oeltropfen über. Das Destillat wurde mit Baryt gesättigt, zum Theil auch in das Kalksalz verwandelt. Das Vorhandensein der Capronsäure war nicht zweifelhaft aber die Quantität zu gering zur Analyse. Das gesammte Barytsalz der einen Darstellung gab die analytischen Werthe C 30.53; H 5.04; Ba 44.89. Für buttersaures Salz berechnet C 30.87; H 4.50; Ba 44.05. Dies Gemenge schien Essigsäure und Capronsäure, vielleicht auch Buttersäure zu enthalten. Auch höhere Glieder der Reihe der fetten Säuren, welche nicht mit dem Wasser bemerkbar überdestilliren, werden in geringer Menge gebildet. In den Krusten, mit welchen das Natrium sich beim Liegen unter Steinöl überzieht, sind wie ich mich überzeugt habe, recht wohl darstellbare Quantitäten höherer Glieder der Reihe der fetten Säuren enthalten, wie dies von vornherein zu erwarten war. Als Zwischenprodukte bei der Oxydation der Petrolkohlenwasserstoffe entstehn Alkohole, welche aus der alkalischen, wässrigen Lösung abdestillirt, durch chromsaures Kali und Schwefelsäure schnell zu Säuren oxydirt werden. Die Kohlenwasserstoffe selbst werden bekanntlich nur sehr langsam und schwierig durch chromsaures Salz und Schwefelsäure angegriffen. Ob bei den geschilderten Versuchen das Natrium selbst bei seiner Oxydation oder der nascirende Wasserstoff aus der Feuchtigkeit der Luft die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ausgeführt hat, habe ich nicht untersucht.

Alle diese geschilderten Oxydationen erfolgen langsam und die Produkte der Oxydation organischer Stoffe zeigen dieselbe unangenehme Erscheinung, wie bei der Anwendung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Braunstein; es treten gleich verschiedene Produkte neben einander auf und ein Theil scheint gleich bis zu Wasser und Kohlensäure oxydirt zu werden. Bei der Anwendung der letztgenannten Oxydationsmittel ist es eben auch der nascirende Sauer-

stoff, welcher einwirkt. Voraussichtlich wird sich kein Unterschied in der Wirkung erkennen lassen, mag man den durch nascirenden Wasserstoff activirten Sauerstoff oder Braunstein oder chromsaures Kali zur Oxydation verwenden, wenn nicht die übrigen begleitenden Verhältnisse Unterschiede hervorrufen.

390. F. Hoppe-Seyler: Ueber das Chlorophyll.

Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Aus Grasblättern, denen durch mehrtägige Behandlung mit Aether das Wachs entzogen ist, erhält man durch heissen Alkohol eine Lösung von zwei Farbstoffen, welche beide ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten werden. Der eine in Alkohol sehr schwer, auch in Aether nicht leicht lösliche Farbstoff scheidet sich bei mässiger Concentration in sehr schön grünlich weiss silberglänzenden vierseitigen meist verzogen quadratischen Tafeln aus, die im durchfallenden Lichte schön roth erscheinen, während der andere beim Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether oder heissem Alkohol in mikroskopischen gewundenen Nadeln und Blättchen von dunkelgrüner Farbe im auffallenden, brauner Farbe im durchfallenden Lichte erhalten wird. Die sehr schönen Krystalle des erstgenannten Körpers sind offenbar identisch mit der von Bougarel ¹⁾ unter dem Namen Erythrophyll bezeichneten Substanz, deren weitere Untersuchung derselbe sich vorbehalten hat. Ueber den anderen krystallisirten Farbstoff, welcher nach seinen Lichtabsorptionen in nächster Beziehung zum Chlorophyll der lebenden Pflanzen stehen muss, sind mir noch keine Angaben bekannt. Seine Krystalle haben die Consistenz von weichem Wachs, sind schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether oder Chloroform. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen zeigen sehr intensiv die bekannte, rothe Fluorescenz des Chlorophylls mit Licht von der Brechbarkeit des Spectralraumes zwischen den Linien B und C, im durchfallenden Lichte zeigt die spectroscopische Untersuchung den Hauptabsorptionsstreifen des Chlorophylls an der genannten Stelle des Spectrums, die Streifen im Gelb und Grün sind relativ ein wenig stärker als in frisch bereiteten Chlorophylllösungen. Die Absorption des Lichtes zwischen B und C im Spectrum ist so intensiv, dass dieser Absorptionsstreifen noch deutlich wahrgenommen wird, wenn die Lösung nur 1 mg Farbstoff im Liter Flüssigkeit enthält und bei zerstreuten Tageslicht mit einem Browning'schen

¹⁾ Arch. d. Pharmacie 1878. Bd. 10. S. 71.