

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band II.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

77 H.F.

Herr Baron v. Liebig legt vor:

„Weitere Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes von C. F. Schönbein.“

1) Nach welchem Verhältniss verbindet sich bei der langsamen Oxidation, welche unter der Mitwirkung des Wassers stattfindet, der Sauerstoff mit der oxidirbaren Materie und dem Wasser?

Wie man leicht einsieht, hat die experimentelle Beantwortung dieser Frage eine nicht ganz kleine Bedeutung für die Theorie aller langsamen Oxidationen, welche so viele organischen und unorganischen Materien unter der Mitwirkung des Wassers durch den freien gewöhnlichen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden und wobei meinen frühern Versuchen gemäss immer auch das Wasser oxidirt, d. h. Wasserstoffsuperoxid gebildet wird.

Die Thatsache, dass die Ozonide und Antozonide unter geeigneten Umständen nach einfachen Aequivalentverhältnissen gegenseitig sich desoxidiren, d. h. hierbei gleiche Mengen von $\oplus$ und $\ominus$ erforderlich sind, damit dieselben zu freiwerdendem O sich ausgleichen, z. B. $\text{HO} + \oplus$, $\text{MnO} + \ominus$ und SO_3 um in HO , MnO , SO_3 und 2O sich umzusetzen, liess mich schon längst vermuthen, dass bei demjenigen Vorgange, welchen ich mit dem Worte „chemische Polarisation des Sauerstoffes“ zu bezeichnen pflege und von dem ich annehme, dass er bei der langsamen Oxidation des Phosphors, vieler Metalle, der Pyrogallussäure und anderer organischen Materien stattfindet, der neutrale Sauerstoff (O) zu gleichen Theilen in $\oplus$ (Antozon) und $\ominus$ (Ozon) übergeführt werde und $\oplus$ mit HO zu Wasserstoffsuperoxid und $\ominus$ mit dem

Phosphor, den Metallen u. s. w. zu Phosphorsäure, Oxiden u. s. w. sich verbinde.

Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde folgen, dass z. B. beim Schütteln SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff auf ein Aequivalent Bleisulfates beziehungsweise Bleioxides auch ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides sich bilden müsste. Nichts scheint nun leichter zu sein, als die Ermittlung der Mengen Bleioxides und Wasserstoffsuperoxides, welche unter den erwähnten Umständen gleichzeitig neben einander gebildet werden; denn wendet man eine bestimmte Menge Wassers mit einem bekannten Schwefelsäuregehalt an, so lässt sich mit einer titrirten Kalilösung die Menge der zum gebildeten Bleioxide getretenen Schwefelsäure, somit die Menge des Oxides selbst bestimmen, und ebenso leicht kann auch der Betrag des in dem geschüttelten sauren Wasser vorhandenen Wasserstoffsuperoxides mit Hülfe einer titrirten Kalipermanganatlösung ($\text{KO}, \text{Mn}_2 \text{O}_7 = 5\text{HO}^\oplus$) gefunden werden.

Andererseits ist aber auch die leichte Zersetzbarkeit von HO_2 und namentlich die Thatsache wohl bekannt, dass dieses Superoxid durch viele Metalle, unter welchen das Blei selbst zu nennen ist, zerlegt wird, wesshalb ein Theil desselben während des Schüttelns des Bleiamalgames mit dem gesäuerten HO und O wieder zerstört werden muss, so dass es also eine chemische Unmöglichkeit ist, selbst unter den günstigsten Umständen auf ein Aequivalent Bleisulfates ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zu erhalten.

Einen sehr merklichen Einfluss auf die Menge des wieder zerstörten HO_2 übt selbstverständlich die Dauer des Schüttelns, das Verhältniss des hierbei angewendeten SO_3 -haltigen Wassers zu derjenigen des Bleiamalgames, ganz besonders aber das Verhältniss des Bleies zum Quecksilber im angewendeten Amalgam aus, wie auch der Grad der

Säuerung des Wassers und die Temperatur nicht ohne einigen Einfluss sind. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass je länger die Dauer des Schüttelns, je grösser die Menge des Amalgames im Verhältniss zu derjenigen des Wassers und je reicher das Amalgam an Blei, alles Uebrige sonst gleich, um so kleiner fällt im Verhältniss zum gebildeten Bleisulfate die Menge von Wasserstoffsuperoxid aus, welche man im gesäuerten Wasser noch vorfindet. Unter sonst gleichen Umständen erhält man daher bei kürzerem Schütteln verhältnissmässig mehr HO_2 , als diess bei längerem Schütteln der Fall ist; immer aber wird auf ein Aequivalent gebildeten Bleisulfates weniger als ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zum Vorschein kommen.

Da mir unter all den langsamen Oxidationen, bei welchen die Bildung von HO_2 sich nachweisen lässt, für die experimentelle Beantwortung der oben gestellten Frage diejenige am Geeignetsten erschien, welche das mit Quecksilber verquickte Blei beim Schütteln mit SO_3 -haltigem Wasser und reinem oder atmosphärischen Sauerstoff erleidet, so habe ich bis jetzt auch nur mit diesem Metalle Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir ausser Zweifel zu stellen scheinen, dass der bei der langsamen Oxidation des Bleies thätige Sauerstoff sich halbire, d. h. hievon ebensoviel von dem Metalle als vom Wasser aufgenommen werde.

Bevor ich im Einzelnen diese Ergebnisse mittheile, wird es am Orte sein, die Anstellungsweise meiner Versuche näher anzugeben. Was das bei denselben gebrauchte Amalgam betrifft, so enthielt dasselbe auf 200 Theile Quecksilbers nur einen Theil Bleies, welches Verhältniss ich nach zahlreichen Versuchen als dasjenige gefunden, bei dem man rücksichtlich des erhaltenen HO_2 das günstigste Ergebniss erhält; denn wendet man Amalgame an, die merklich reicher an Blei sind, so fallen in erwähnter Hinsicht die Ergebnisse um so ungünstiger aus, je mehr darin das genannte Metall

vorwaltet. Ein Amalgam z. B. mit 5% Bleigehalt gibt im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Bleisulfat, nicht viel mehr als die Hälfte HO_2 von derjenigen Menge, welche man unter sonst völlig gleichen Umständen mit einem nur 0,5%haltigen Amalgam erhält.

Das zu meinen Versuchen dienende Wasser enthielt $\frac{1}{500} \text{SO}_3, \text{HO}$, von welchem auf 200 Gramme des erwähnten Amalgames je auf einmal 100 Gramme angewendet und beide Flüssigkeiten in einer Zweilitergrossen Flasche mit reinem Sauerstoffgas zusammengeschüttelt wurden. Nachdem auf diese Weise nacheinander 300 Gramme des besagten Wassers gleichlang mit dem Amalgam und Sauerstoff behandelt und durch Filtration von dem gebildeten Bleisulfate getrennt waren, dienten 100 Gramme dieser Flüssigkeit zur Bestimmung der noch darin enthaltenen freien Schwefelsäure, was mittelst Sättigung durch eine verdünnte Kalilösung geschah, welche so titirt war, dass ein Gramm derselben ein Milligramm des ersten Schwefelsäurehydrates neutralisirte. Da 100 Gramme des sauren Wassers ursprünglich 200 Milligr. SO_3, HO enthalten, also zu ihrer Sättigung 200 Gramme der titirten Kalilösung erheischen, bei dem Schütteln der Flüssigkeit mit dem Amalgam und Sauerstoff aber ein Theil der Säure mit dem unter diesen Umständen sich bildenden Bleioxide zu einem unlöslichen Salze zusammentritt, so werden 100 Gramme des geschüttelten sauren Wassers zur Sättigung nicht mehr 200 Gramme der besagten Kalilösung erfordern und wird aus dem übrig bleibenden Reste derselben die Menge der beim Versuche gebundenen Schwefelsäure, somit auch diejenige des gebildeten Bleisulfates oder die Menge des vom Blei aufgenommenen Sauerstoffes sich ergeben. Wären also z. B. zur Sättigung der 100 Gramme des geschüttelten sauren Wassers nur noch 151 Gramme der titirten Kalilösung erforderlich, so entsprechen die übrig bleibenden 49 Gramme eben so vielen Milligrammen SO_3, HO

welche sich mit Bleioxid verbunden und woraus folgte, dass während des Schüttelns 103,7 Milligramme Bleies mit 8 Milligrammen Sauerstoffes sich vereinigt hätten.

Andere 100 Gramme desgleichen mit dem Amalgame geschüttelten Wassers wurden zur Bestimmung der Menge des darin vorhandenen Wasserstoffsuperoxides verwendet, also zur Ermittlung des Sauerstoffes, welche während der Oxidation des Bleies mit dem Wasser in chemische Verbindung getreten, zu welchem Behufe ich mich einer Kalipermanganatlösung bediente, die so titirt war, dass ein Gramm derselben ein Milligramm Θ enthielt, d. h. durch ein Milligramm Θ entfärbt wurde, oder was das Gleiche ist, dass 8 Gramme der entfärbten Permanganatlösung 17 Milligrammen Wasserstoffsuperoxides entsprachen, in welchen 8 Milligramme Θ enthalten sind. ¹⁾ Würden nun in einem Versuche durch 100 Gramme des mit Bleiamalgam und O geschüttelten sauren Wassers 8 Gramme der titirten Permanganatlösung vollständig entfärbt, so ergäbe sich hieraus, dass in diesem Wasser 17 Milligramme HO_2 oder 8 Milligramme Θ enthalten gewesen wären, folglich gleich viel Sauerstoff mit dem Blei und Wasser sich vereinigt hätte. Beifügen will ich noch, dass dem besagten Wasser, bevor ich es mittelst der Permanganatlösung auf seinen HO_2 -Gehalt prüfte, noch einige Tropfen Schwefelsäure zugegossen wurden, weil dadurch die Reduction der Uebermangansäure zu Oxidul rasch und vollständigst bewerkstelliget wird.

Kaum wird es noch der Bemerkung bedürfen, dass die bei meinen Versuchen gebrauchten Probeflüssigkeiten mit

1) Ist chemisch reines Kalipermanganat zur Hand, so erhält man eine solche titirte Flüssigkeit am Einfachsten durch Auflösen von 1,582 Grammen dieses Salzes (0,400 Gramm Θ enthaltend) in 398,418 Grammen Wassers, in welcher Weise ich mir meine titirte Lösung bereitete.

möglichst grosser Genauigkeit titirt waren und auch die Sättigung des geschüttelten sauren Wassers durch Kalilösung mit äusserster Sorgfalt ausgeführt wurde. Erst nachdem eine Viertelstunde lang gelbes Curcuma- und blaues Lakmuspapier in der Flüssigkeit unverändert gelegen hatten, wurde dieselbe als neutralisirt betrachtet.

Es ist bereits bemerkt worden, dass das Verhältniss der Menge des gebildeten Bleisulfates zu derjenigen des Wasserstoffsuperoxides unter sonst gleichen Umständen verschieden ausfalle, je nachdem das SO_3 -haltige Wasser kürzere oder längere Zeit mit Bleiamalgam und Sauerstoff zusammen geschüttelt werde und zwar so, dass dieses Verhältniss zu Gunsten des Bleisalzes mit der Dauer des Schüttelns wachse. Will man daher im Verhältniss zum gleichzeitig gebildeten Sulfate möglichst viel Wasserstoffsuperoxid erhalten, so darf das Schütteln nicht länger dauern, als bis so viel PbO, SO_3 und HO_2 gebildet ist, damit die Mengen dieser Verbindungen mit den vorhin erwähnten Mitteln noch genau sich bestimmen lassen.

Als Mittel aus einer grossen Anzahl von Versuchen, bei welchen lebhaftes Schütteln 10 Sekunden lang dauerte, ergab sich, dass die Menge des vom Blei aufgenommenen Sauerstoffes zu der mit dem Wasser verbundenen Menge wie 100:95 sich verhielt, ja in einzelnen Fällen stellte sich das Verhältniss wie 100:98. Ob bei diesen Versuchen reiner oder atmosphärischer Sauerstoff angewendet wurde, übte auf das erwähnte Verhältniss keinen merklichen Einfluss aus, wobei es sich jedoch von selbst versteht, dass, alles Uebrige sonst gleich, mit reinem Sauerstoff mehr Bleisulfat und Wasserstoffsuperoxid erhalten wurde als bei Anwendung atmosphärischer Luft, wie diess aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Versuche, bei welchen das Schütteln 20 Sekunden lang dauerte, gaben im Mittel das Verhältniss von 100:80, bei 30 Sekunden langem Schütteln dasjenige von

100:69 und bei 100 Sekunden lang dauerndem Schütteln des Verhältniss von 100:54. Einige der Daten, aus welchen diese Verhältnisse berechnet wurden, sind folgende. Bei der ersten Versuchsreihe und Anwendung atmosphärischen Sauerstoffes erforderten 100 Grammen des geschüttelten sauren Wassers (ursprünglich 200 Milligramme SO_3, HO enthaltend) 191 Gramme der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus erhellt, dass während des Schüttelns 9 Milligramme Schwefelsäurehydrates verschwanden, d. h. an das unter diesen Umständen gebildete Bleioxid getreten waren, welche Säuremenge 1,46 Milligramme Sauerstoffes voraussetzt, die sich mit dem Blei verbunden; denn $49 (\text{SO}_3, \text{HO}) : 8 (\text{O}) = 9 (\text{SO}_3, \text{HO}) : 1,46 (\text{O})$. 100 Gramme desgleichen Wassers vermochten 1,39 Gramme der titrirten Kalipermanganatlösung zu entfärben 1,39 Milligrammen Sauerstoffes entsprechend, welche mit Wasser zu HO_2 verbunden waren. Es verhielt sich somit die Menge des mit dem Blei zusammengetretenen Sauerstoffes zu derjenigen des gleichen Elementes, welche mit dem Wasser vergesellschaftet war, wie 146:139 oder wie 100:95,2.

Wurde anstatt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas angewendet, alles Uebrige sonst gleich, so erforderten 100 Gramme des sauren geschüttelten Wassers nur 169 Gramme der titrirten Kalilösung zur Sättigung, woraus abzunehmen, dass besagte 100 Gramm Wassers 31 Milligramme SO_3, HO verloren hatten, welche vollen 5 Milligrammen Sauerstoffes entsprechen, die sich mit Blei zu Oxid verbunden. 100 Gramme des gleichen Wassers vermochten 4,76 Gramme der Permanganatlösung zu entfärben, woraus erhellt, dass 4,76 Milligramme Sauerstoffes zum Wasser getreten waren und somit die Menge des bei diesen Versuchen mit dem Blei verbundenen Sauerstoffes zu derjenigen, welche sich mit Wasser vereinigt vorfand, wie 50:47 oder wie 100:94 sich verhielt und ich

will nicht unerwähnt lassen, dass auch bei mehreren dieser Versuche ein Verhältniss von 100:97—98 sich ergab.

Schüttelt man mit Bleiamalgam und Sauerstoff das gesäuerte Wasser so lange zusammen, bis dasselbe das blaue Lakmuspapier nur noch schwach zu röthen vermag, so wird in dieser Flüssigkeit zwar eine sehr merkliche Menge von HO_2 enthalten, selbstverständlich aber im Verhältniss zu derjenigen des gleichzeitig gebildeten Bleisulfates eine kleine sein und wird mit dem Schütteln bis zum völligen Verschwinden der freien Schwefelsäure fortgefahren, so finden sich in dem Wasser kaum noch nachweisbare Spuren von Wasserstoffsuperoxid vor, so schnell wird dasselbe zerstört, wenn es nicht mehr unter dem schützenden Einflusse freier Schwefelsäure steht. Und beifügen will ich hier noch die Bemerkung, dass in dem Augenblicke, wo die letzte Spur freier Säure verschwindet, das bishin milchig gebliebene Aussehen des Wassers in ein Aschgraues übergeht.

Wenn nun aus obigen Thatsachen erhellt, dass bei 10 Sekunden langem Schütteln die vom Blei und Wasser gleichzeitig aufgenommenen Sauerstoffmengen wie 100:95 sich verhalten, ja nicht selten ein Verhältniss von 100:97 erzielt wird, diese Mengen somit nicht weit von der Gleichheit sich entfernen, und wenn es ferner Thatsache ist, dass dieses Verhältniss für das Wasserstoffsuperoxid um so ungünstiger ausfällt, je länger das Schütteln gedauert, so glaube ich hieraus schliessen zu dürfen, dass in dem Augenblicke der Oxidation der an ihr betheiligte Sauerstoff genau sich halbire, d. h. die eine Hälfte desselben mit dem Blei zu Oxid, die andere Hälfte mit dem Wasser zu Superoxid sich verbinde, so dass auf ein Aequivalent der einen Verbindung auch ein Aequivalent der andern gebildet würde.²⁾

2) In einer der nachstehenden Mittheilungen „Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei“ werde ich zu zeigen suchen, dass

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxides kann es aber nicht Anders sein, als dass ein Theil desselben bei fortgesetztem Schütteln wieder zerstört werde und zwar hievon verhältnissmässig um so mehr, je reicher das gesäuerte Wasser an HO_2 wird und das Amalgam an Blei ist. Desshalb ist es, wie schon bemerkt, eine chemische Unmöglichkeit, auf ein Aequivalent Bleisulfates ein volles Aequivalent Wasserstoffsuperoxides zu erhalten, wie günstig sonst auch die Umstände sein mögen, unter welchen diese Verbindungen gebildet werden. Wäre es möglich, die kleine Menge von Schwefelsäure genau zu bestimmen, welche in der ersten Sekunde des Schüttelns gebunden wird, und ebenso die Menge des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxides, so würde sich ohne Zweifel eine so vollkommene Aequivalenz herausstellen, als eine solche auf dem Wege des Versuches nur immer ermittelt werden kann. Darf aber angenommen werden, dass bei der beschriebenen Oxidation des Bleies der Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile, so sind wir wohl zu der Vermuthung berechtigt, dass eine solche Halbirung des Sauerstoffes auch bei allen übrigen langsamen Oxidationen Platz greife, deren Stattfinden von der Anwesenheit des Wassers bedingt ist, und dass es immer nur Nebenumstände seien, auf der leichten Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxides beruhend, wesshalb eine solche Halbirung nicht stattzufinden scheint. Wenn wir z. B. im Blute, wo doch sicherlich Oxidationen der erwähnten Art vor sich gehen, kein Wasserstoffsuperoxid nachzuweisen vermögen, so folgt hieraus noch nicht, dass dort Keines gebildet werde; denn wir wissen jetzt, dass die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade das Ver-

vor der Bildung des Bleisulfates oder Bleioxides noch ein anderer chemischer Vorgang stattfinde, dessen Besprechung jedoch hier noch nicht am Orte wäre.

mögen besitzen, schon fertig gebildetes HO_2 zu zerstören, welche Wirkung sie selbstverständlich auch auf das während der Respiration erzeugte Wasserstoffsuperoxid hervorbringen müssten.

Welchen Einfluss Nebenumstände auf das in Rede stehende Verhältniss ausüben, mag man aus folgenden Angaben ersehen. Wie oben erwähnt, verhielt sich bei 30 Sekunden langem Schütteln des SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam u. s. w. der mit dem Blei verbundene Sauerstoff zu demjenigen, welcher an Wasser gebunden angetroffen wurde, wie 100:69. Fügte man nun dem gesäuerten Wasser vor dem Schütteln mit dem Amalgam u. s. w. einiges Kohlenpulver zu, alles Uebrige sonst gleich, so ergab sich ein Verhältniss wie 100:29, obwohl in beiden Fällen die Mengen der verschwundenen Schwefelsäure merklich gleich waren. Bei Anwendung einer etwas grössern Menge von Kohle, alles Uebrige ebenfalls wieder gleich, enthielt das geschüttelte und abfiltrirte saure Wasser gar kein Wasserstoffsuperoxid mehr. Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass bei Gegenwart von Kohle ebenso wie bei Abwesenheit dieser Materie HO_2 gebildet wurde; da aber bekanntlich die Kohle diese Verbindung in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzt, so muss dieselbe eine solche zersetzende Wirkung auch auf das unter den letzt-erwähnten Umständen sich bildende Wasserstoffsuperoxid hervorbringen, und insofern das Platin noch kräftiger als die Kohle zerlegend auf HO_2 einwirkt, versteht es sich von selbst, dass die Anwesenheit einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge Platinmohres in dem SO_3 -haltigen Wasser das Auftreten von HO_2 ebenfalls gänzlich verhindern würde.

Ein Beispiel ähnlicher Art ist Folgendes. Bekanntlich bilden sich nach meinen Versuchen beim Schütteln einer alkalisirten Lösung von Pyrogallussäure mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft merkliche Mengen von Wasser-

stoffsuperoxid. Löst man z. B. nur 25 Milligramme der genannten Säure in 50 Grammen Wassers auf, denen etwa ein Gramm mässig starker Kalilösung zugefügt wird und schüttelt man das Gemisch eine Minute lang mit atmosphärischen Sauerstoff zusammen, so wird dasselbe, nachdem es mit verdünnter SO_3 übersäuert und dann mit einem gleichen Raumtheil Aethers nebst einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt worden, diesen Aether merklich stark lasurblau färben, welche Reaction die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von HO_2 anzeigt. Dieselbe Menge von Pyrogallussäure in 50 Grammen kalihaltigen Wassers gelöst, welches vorher durch entfasertes Blut stark geröthet worden, liefert bei sonst gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, in welcher sich mittelst Aethers und Chromsäure kein HO_2 mehr nachweisen lässt, obwohl nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dass auch unter diesen Umständen die Pyrogallussäure gerade so rasch wie ohne die Blutkörperchen durch den atmosphärischen Sauerstoff oxidirt und dabei HO_2 gebildet werde. Wie man aber leicht einsieht, kann bei diesem Vorgang aus dem gleichen Grunde kein Wasserstoffsuperoxid auftreten, wesshalb diese Verbindung beim Schütteln des SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Kohle oder Platinmohr nicht zum Vorschein kommt und da nach meinen Beobachtungen das in dem entfaserten Blut enthaltene Eiweiss nicht katalysirend auf HO_2 einwirkt, so sind es die Blutkörperchen, welche das unter den erwähnten Umständen entstehende Wasserstoffsuperoxid nach Massgabe seiner Bildung auch wieder zerstören. Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet seien, welchen gleich dem Platin, der Kohle und den Blutkörperchen das Vermögen zukommt, das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen. Wenn nun organische Substanzen bei Gegenwart derartiger Materien in Berührung mit atmosphärischem

Sauerstoff und Wasser die langsame Oxidation erleiden und unter diesen Umständen auch HO_2 gebildet wird, so begreift sich leicht, dass dieses Superoxid je nach Umständen sofort entweder gänzlich oder doch theilweise wieder zerstört werden muss, gerade so, wie Diess mit dem Wasserstoffsuperoxide geschieht, welches, beim Schütteln SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff bei Anwesenheit von Kohle oder der Blut- und Kalk-haltigen Pyrogallussäure mit atmosphärischer Luft gebildet wird. Scheint nun auch bei der Respiration des Blutes, der Verwesung vieler organischen Materien und den in feuchter Luft stattfindenden Oxidation unorganischer Substanzen kein Wasserstoffsuperoxid erzeugt zu werden, so kommt diess nicht davon her, dass bei den erwähnten Vorgängen überhaupt kein Solches entstehe, sondern hat nach meinem Dafürhalten seinen Grund in Nebenumständen, ähnlich Denen, welche vorhin bezeichnet wurden.

Nach diesen Erörterungen wird es wohl kaum noch der Bemerkung bedürfen, dass ich die oben besprochenen Thatsachen zu Gunsten der von mir wiederholt geäußerten Ansicht zu deuten geneigt bin, gemäss welcher der Sauerstoff in zwei einander entgegengesetzt thätigen Zuständen und in einem Neutralen zu bestehen vermag und diese Zustände in einander sich überführen lassen, obwohl ich immer noch nicht wage, irgend welche Vermuthung über den nächsten Grund dieser Zustände und ihrer Veränderung auszusprechen. Worauf dieselben aber auch immer beruhen mögen, so viel scheint mir doch jetzt schon gewiss zu sein, dass sie bei allen, scheinbar durch den gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxidationen und namentlich bei denjenigen eine massgebende Rolle spielen, welche so viele Materien unorganischer und organischer Art in Berührung mit atmosphärischer Luft und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wie uns hievon die Ver-

wesung organischer Stoffe und die Respiration der Thiere die grossartigsten Beispiele liefern, gegen welche alle übrigen auf der Erde stattfindenden Oxidationsvorgänge als klein und unbedeutend erscheinen. Ehe man die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes kannte, musste man annehmen, dass dieser Grundstoff so wie er in der Atmosphäre vorhanden ist, auf die oxidirbaren Materien sich werfe, ohne vorher selbst irgend welche Veränderung erleiden zu müssen. Die in neuerer und neuester Zeit ermittelten Thatsachen scheinen mir aber zu der Annahme zu berechtigen, dass dieser Sauerstoff als solcher keine Oxidationswirkungen hervorzubringen vermöge und bevor er diess zu thun befähiget ist, erst diejenige Veränderung erleiden müsse, in Folge deren er in zwei einander entgegengesetzt thätige Hälften gleichsam sich spaltet, oder, wie ich mich gern weniger hypothetisch ausdrücke, chemisch polarisirt wird.

Beziehen wir nun diese Annahme zunächst auf die Erscheinungen der Verwesung und thierischen Respiration, so lässt sie uns als nächste Ursache dieser weitgreifenden chemischen Vorgänge eben die Spaltung oder Polarisation des atmosphärischen Sauerstoffes erscheinen, eingeleitet einerseits durch das vorhandene Wasser, andererseits durch das oxidirbare Material unorganischer und organischer Substanzen, zwischen welchen Materien im Augenblicke der eintretenden Oxidation der polarisirte Sauerstoff sich theilt, in gleicher Weise wie Diess obigen Angaben gemäss beim Zusammenwirken von Bleiamalgam, SO_3 -haltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff, oder um ein noch einfacheres Beispiel zu wählen, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht.

2) Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Thallium.

Das Thallium, obwohl erst seit Kurzem aufgefunden und spärlichst in der Natur angetroffen, ist von den Entdeckern desselben und einigen andern Chemikern doch schon ziemlich genau erforscht und das, was wir bereits von ihm wissen, lässt es uns als einen der merkwürdigsten metallischen Körper erscheinen.

Gewisse Eigenschaften, welche das Thallium einerseits mit dem Blei, andererseits mit den alkalischen Metallen gemein hat, liessen mich vermuthen, dass auch sein Verhalten zum Sauerstoff manches Eigenthümliche zeigen dürfte und desshalb wünschen, einige Oxidationsverhältnisse dieses Metalles durch eigene Versuche kennen zu lernen. Herr Kuhlmann aus Lille hat mich durch die Uebersendung einigen Thalliums in den Stand gesetzt, die gewünschten Untersuchungen auszuführen und ich benütze diesen Anlass gerne, demselben für seine so verbindliche Freigebigkeit meinen besten Dank öffentlich zu bezeugen.

Die Ergebnisse meiner Versuche, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmachen, sind so ausgefallen, dass sie wohl von Seite der Chemiker einige Beachtung verdienen dürften, insofern sie uns mit Thatsachen bekannt machen, welche, wie ich glaube, nicht ohne allgemeineres Interesse und desshalb auch geeignet sind, manche andere schon bekannte, den Sauerstoff betreffende Vorgänge für uns verständlicher zu machen, als sie es bisher gewesen.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxidiren vermag, so auch nicht das Thallium, welches, wie lange man es unter den erwähnten Umständen in gewöhnlichem Sauerstoff verweilen lässt, des Gänzlichen unverändert bleibt. Anders verhält

sich der ozonisirte Sauerstoff (O) gegen das Metall, welches er rasch zu braunem Oxid (TlO_2) oxidirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen, in stark ozonisirte Luft eingeführt, unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht. Führt man mit einem Thalliumstück drückend über weisses Papier hin, so dass daran einiges Metall haften bleibt, so bräunt sich die beschriebene Stelle in ozonisirter Luft beinahe augenblicklich, aus welchen Angaben erhellt, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxidirbares Metall sich verhält. Ich darf hier jedoch nicht unerwähnt lassen, dass selbst der ozonisirte Sauerstoff, falls er vollkommen wasserfrei ist, kaum merklich oxidirend auf das Thallium einwirkt, wie ich diess früher auch schon vom Silber und Blei gezeigt habe und noch Weiteres über den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons in einer eigenen Abhandlung späterhin mittheilen werde.

Eben so leicht wie mit dem Thallium selbst verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit dessen Oxidul (TlO) zu dem braunen Oxide (TlO_2), wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wässrige Lösung des Oxidules Letztere sofort stark sich bräunend trübt in Folge der Bildung und Ausscheidung von TlO_2 und kaum ist nöthig noch beizufügen, dass unter diesen Umständen das Ozon gänzlich verschwindet. Die einfachste Art der Anstellung dieses Versuches besteht darin, Streifen weissen Filtrirpapieres, mit gelöstem Thalliumoxidul getränkt, in eine Ozonatmosphäre einzuführen, in welcher dieselben augenblicklich auf das Augenfälligste gebräunt werden, wesshalb auch mit TlO -behaftetes Papier als sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxidules als sogenannte sympathetische Dinte dienen kann.

Gleich dem freien — wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxidul durch den ozonisirten Sauerstoff

zu TlO_3 oxidirt, obwohl merklich langsamer als die reine Basis, wie man diess schon aus dem Umstande abnehmen kann, dass ein mit der Lösung des Carbonates getränkter Papierstreifen in einer Ozonatmosphäre nur sehr langsam sich bräunt. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Oxidul scheint das Ozon nicht oxidirend einzuwirken.

Auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium, als dessen Oxidul zu TlO_3 zu oxidiren, woher es kommt, dass die wässrigen Lösungen dieser Säure oder ihrer Salze durch Metall und Oxidul entfärbt werden unter Bildung von MnO_2 und TlO_3 . Da schon kleine Mengen besagter Säure oder ihrer Salze verhältnissmässig sehr grosse Quantitäten Wassers noch merklich stark röthen, so werden solche verdünnte Lösungen auch durch äusserst kleine Mengen Thalliumoxidules unter bräunlicher Trübung augenblicklich entfärbt und kaum ist nöthig beizufügen, dass seiner Unlöslichkeit halber das Metall langsamer als sein Oxidul diese Wirkung hervorbringe. Wie die Uebermangansäure oxidiren auch die gelösten Hypochlorite Metall und Oxidul zu TlO_3 mit dem Unterschiede jedoch, dass sie etwas langsamer wirken, als diess die genannte Säure thut. Wenn erwähntermaassen der freie ozonisirte Sauerstoff nur das an CO_2 , nicht aber das an stärkere Säuren z. B. SO_3 gebundene TlO zu TlO_3 oxidirt, vermögen dagegen aus allen Thalliumsalzen die Permanganate das braune Oxid zu fällen, dem natürlich immer das durch die Reduction der Uebermangansäure entstandene MnO_2 beigemischt ist. Die Superoxide des Thalliums (TlO_3) und Wasserstoffes reduciren sich gegenseitig unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche Thatsache zeigt, dass das Erstere ein Ozonid ist³⁾; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass

3) Bekanntlich vermag auch das in mancher andern Beziehung

hierbei ausser TlO auch noch in geringer Menge ein Oxid zum Vorschein kommt, welches wie das TlO_3 in Wasser unlöslich ist, gelb aussieht, gegen HO_2 für sich allein gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläut, welche das basische Oxidul nicht hervorbringt und die deutlichst zeigt, dass das fragliche Oxid mehr Sauerstoff enthält als TlO . Wie dasselbe zusammengesetzt ist, habe ich wegen der Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materiales noch nicht ermitteln können, möglicher Weise könnte es Tl_2Cl_3 entsprechen, also Tl_2O_3 sein. Am Einfachsten lässt sich dieses Verhalten von TlO_3 zu HO_2 in folgender Weise zeigen. Man lässt einen mit Thalliumoxidullösung getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres erst in einer starken Ozonatmosphäre sich stark bräunen und übergiesst ihn dann mit Wasserstoffsuperoxid, durch welches er unter noch sichtlicher Gasentwicklung ziemlich rasch gebleicht wird. Führt man das so beschaffene und mit Wasser ausgewaschene Papier in ungesäuerten Jodkaliumkleister ein, so färbt sich dasselbe sofort blau in Folge der kleinen Menge des noch in ihm enthaltenen gelben Thalliumoxid, von dem vorhin die Rede gewesen.

Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet das Verhalten des Thalliums zum Wasserstoffsuperoxid dar, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Ein Stückchen des Metalles von glänzender Oberfläche in HO_2 eingeführt, behält auf einige Augenblicke sein metallisches Aussehen bei, wie es anfänglich auch nicht im Mindesten zersetzend auf das Superoxid einwirkt; bald bedeckt sich jedoch das Metall

dem Thallium ähnliche Kalium mit 3 Aequivalent Sauerstoffes zu einem Superoxid sich zu verbinden, welches jedoch durch seinen antozonidischen Charakter stark von TlO_3 abweicht, was auf eine grosse zwischen beiden Metallen bestehende Verschiedenheit hinzu-
deuten scheint.

mit einer tiefbraunen Hülle und ist letztere bemerklich geworden, so treten an ihr Gasbläschen auf, welche bei der geringsten Bewegung sich losreissen und braune Flocken in die Höhe führen, wodurch die Gasentbindung durch die ganze Flüssigkeit verbreitet wird. Das entbundene Gas, die braune Hülle und die aufsteigenden Flocken sind nichts Anderes als gewöhnlicher Sauerstoff und Thalliumoxid, durch welches Letztere allein und nicht durch das Metall selbst die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides bewerkstelliget wird. Da mit dieser Zersetzung auch diejenige des entstandenen TlO_3 Hand in Hand geht, d. h. dieses Oxid bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 dem grössten Theile nach zu TlO reducirt wird, so löst sich Letzteres in dem vorhandenen Wasser auf, ihm desshalb die Eigenschaft ertheilend, das Curcumapapier zu bräunen, aus gelöstem Jodkalium gelbes Jodthallium zu fällen u. s. w. Versteht sich von selbst, dass auch unter diesen Umständen in kleiner Menge das schon erwähnte unlösliche gelbe Oxid entsteht, welches den angesäuerten Kleister zu bläuen vermag.

Was das gelöste Thalliumoxidul betrifft, so lässt es sich mit Wasserstoffsuperoxid vermischen, ohne dass das braune Oxid entstünde oder Sauerstoffgas entbunden würde. Ich bewahre eine solche Mischung schon mehrere Wochen lang auf und finde, dass dieselbe immer noch auf TlO und HO_2 reagirt. Es ist desshalb aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass das metallische Thallium vom Wasserstoffsuperoxid unmittelbar zu TlO_3 oxidirt und das unter diesen Umständen zum Vorschein kommende TlO auf mittelbarem Wege, d. h. erst dadurch gebildet werde, dass die Superoxide des Thalliums und Wasserstoffes gegenseitig sich reduciren; denn da TlO gegen HO_2 erwähntermassen gleichgültig sich verhält, so kann das im Wasserstoffsuperoxid aus metallischem Thallium entstehende TlO_3 nicht durch die

Bildung von TlO hindurch gegangen, d. h. auf eine sekundäre Weise entstanden, sondern muss auf einmal gebildet worden sein.

Da das Thallium wie auch dessen Oxidul vom ozonirten Sauerstoff rasch zu TlO_3 oxidirt wird, das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxides dagegen vollkommen unthätig gegen TlO sich verhält, so erfährt man hieraus, dass besagter Sauerstoff nicht in demjenigen Zustande sich befindet, in dem er sein muss, damit er mit TlO zu TlO_3 sich zu verbinden vermöge. Nach meiner Annahme ist $\text{HO}_2 = \text{HO} + \Theta$ und $\text{TlO}_3 = \text{TlO} + 2\Theta$ und da erfahrungsgemäss das Thallium und dessen Oxidul nur durch Θ zu TlO_3 oxidirt werden kann, so muss ich annehmen, dass dem Metalle, nicht aber dem Oxidule das Vermögen zukomme, das Θ des Wasserstoffsuperoxides in Θ umzukehren und eben dadurch seine eigene Oxidation einzuleiten. Auf eine Anzahl ähnlicher Thatsachen mich stützend, habe ich schon früher darzuthun versucht, dass unter dem Berührungseinflusse gewisser Materien die eine Sauerstoffmodification in eine andere und namentlich das Θ des Wasserstoffsuperoxides in Θ übergeführt werden könne, wesshalb ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die betreffenden Abhandlungen verweisen will. Wird ein Amalgam, welches 0,5% Thalliums enthält, mit SO_3 -haltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff nur wenige Minuten lang zusammen geschüttelt, so erweist sich die saure Flüssigkeit schon so HO_2 -haltig, dass dieselbe mit dem gleichen Raumtheile Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung geschüttelt, den Aether deutlichst lasurblau färbt, welche Reaction das Vorhandensein einer schon merklichen Menge Wasserstoffsuperoxides anzeigt, die unter den erwähnten Umständen gebildet worden. Selbstverständlich entsteht aber auch zugleich schwefelsaures Thalliumoxidul, welches sich in dem vorhandenen Wasser löst, wie diess der gelbe Niederschlag

von Jodthallium beweist, welcher beim Zufügen gelösten Jodkaliums erhalten wird. Hieraus erhellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff zum Thallium gerade so wie zum Blei sich verhält, wie es auch höchst wahrscheinlich ist, dass unter den erwähnten Umständen auf ein Aequivalent Thalliumsulfates ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides auftrete, also auch in diesem Falle der oxidirende Sauerstoff zwischen dem Metall und Wasser sich gleich theile.

Beim Schütteln des erwähnten Amalgames mit reinem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas wird kein Wasserstoffsuperoxid, sondern nur Thalliumoxidul erhalten, welches in dem vorhandenen Wasser sich löst; lässt man dagegen das Amalgam, mit einer sehr dünnen Schichte Wassers bedeckt, längere Zeit mit O ruhig zusammen stehen, so bildet sich zwar auch TlO , es treten jedoch auch braune Schüppchen auf, welche im Wasser unlöslich sind, durch HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas zu löslichem Oxidul und dem oben erwähnten gelben Oxid reducirt werden, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen und in jeder weitem Beziehung wie TlO_3 sich verhalten. Da der gewöhnliche Sauerstoff gleichgültig gegen das gelöste Thalliumoxidul sich verhält, d. h. unfähig ist, dasselbe zu TlO_3 zu oxidiren, so kann auch das Thalliumoxid, welches bei der Einwirkung des wasserhaltigen O auf das Thallium allmählig sich bildet, nicht so entstehen, dass das Metall erst zu TlO und dieses durch weitere Sauerstoffaufnahme zu TlO_3 oxidirt würde.

Wie ich glaube, lassen sich alle die erwähnten, durch den gewöhnlichen Sauerstoff auf das Thallium hervorgebrachten Oxidationswirkungen kaum Anders als durch folgende Annahmen erklären.

Kömmt Thallium und Wasser in Berührung mit neutralem Sauerstoff zu stehen, so werden auf ein Aequivalent Metalles und drei Aequivalente Wassers sechs Aequivalente

O zu drei $\oplus$ und drei $\ominus$ chemisch polarisirt, welche Ersteren mit Wasser zu 3HO_2 , die Letztern mit Tl zu TlO_3 sich verbinden. Bei der oben erwähnten Gegensätzlichkeit dieser Oxide wirken sie aber unmittelbar nach ihrer Bildung gegenseitig desoxidirend auf einander ein und da zur Reduction des TlO_3 zu TlO zwei Aequivalente Wasserstoffsuperoxides erforderlich sind, so bleibt von den drei Aequivalenten des gebildeten HO_2 noch Eines übrig und es müssen somit auf fünf Aequivalente des in dieser Weise oxidirten Metalles eben so viele Aequivalente HO_2 übrig bleiben. Da nun obigen Angaben gemäss beim Zusammentreffen des Thalliums mit Wasserstoffsuperoxid rasch TlO_3 sich bildet, so wird noch ein sechstes Aequivalent dieses Metalles durch drei Aequivalente HO_2 oxidirt, Letzteres jedoch sofort wieder durch die noch übrigen zwei Aequivalente Wasserstoffsuperoxides zu TlO reducirt werden, so dass also kein HO_2 übrig bleiben kann und es das Aussehen haben muss, als ob unter den erwähnten Umständen nichts Anderes geschehen wäre, als dass gleiche Aequivalente von Metall und Sauerstoff sich unmittelbar zu Thalliumoxidul verbunden hätten.

Diesen Annahmen gemäss würden somit durch fünf Aequivalente Thalliums und fünfzehn Aequivalente Wassers dreissig Aequivalente neutralen Sauerstoffes in Anspruch genommen, obgleich von dieser Sauerstoffmenge schliesslich nur sechs Aequivalente mit dem Metalle vereinigt bleiben, während die übrigen 24 in Mitleidenschaft gezogenen Sauerstoffaequivalente abwechselnd als $\oplus$ und $\ominus$ gebunden und im O-Zustande wieder in Freiheit gesetzt würden. Es werden indessen diese Vorgänge nur dann völlig so stattfinden können, wenn das amalgamirte Thallium mit reinem Wasser und O geschüttelt wird, weil das unter solchen Umständen sich bildende Thalliumoxid im Augenblicke seiner Entstehung mit der zu seiner Reduction nothwendigen Menge von

Wasserstoffsuperoxid in Wechselwirkung gesetzt wird. Lässt man dagegen das besagte Amalgam mit Wasser und neutralem Sauerstoffe ruhig mit einander in Berührung stehen, so sind, wie man leicht einsieht, diese Umstände so, dass kleine Mengen des ursprünglich gebildeten Thalliumoxides der reducirenden Einwirkung des gleichzeitig entstandenen Wasserstoffsuperoxides entgegen können.

Wird das Amalgam mit SO_3 -haltigem Wasser und O geschüttelt, so finden natürlich auch unter diesen Umständen die gleichen Vorgänge statt, wie in den beiden andern Fällen, mit dem Unterschiede jedoch, dass das hierbei sekundär entstandene Thalliumoxidul mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildet und überdiess noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt. Es werden nemlich auch in dem vorliegenden Fall auf ein Aequivalent Metalles und drei Aequivalente Wassers sechs Aequivalente neutralen Sauerstoffes in drei $\oplus$ und drei $\ominus$ übergeführt, d. h. 3HO_2 und TiO_3 gebildet und zur Reduction des Letztern 2HO_2 verbraucht, während das übrig bleibende dritte Aequivalent Wasserstoffsuperoxides (wenigstens ein Theil desselben) aus dem gleichen Grunde der Zersetzung entgeht, wesshalb ein Gleiches beim Schütteln SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschieht.

Derartige Vorstellungen über den Hergang der Sache mögen manchem Chemiker auf den ersten Blick sonderbar und künstlich genug vorkommen gegenüber den Ansichten, welche man bisher über derartige Oxidationsvorgänge hatte, und gemäss welchen man z. B. die Bildung des Thalliumoxidules in wasserhaltigem Sauerstoff als eine ganz einfache und ursprüngliche Verbindung dieses Elementes mit dem Metalle betrachtet. Meinem Dafürhalten nach liegt aber bereits mehr als nur eine Thatsache vor, welche zu dem Schlusse berechtigt, dass das Endergebniss der Einwirkung des Sauerstoffes auf eine oxidirbare Materie nicht der einzige

Vorgang sei, welcher zwischen beiden Körpern stattgefunden, sondern dass demselben noch anderweitige stoffliche Veränderungen vorausgegangen und die Bildung der zuletzt erhaltenen Sauerstoffverbindung, um bildlich zu reden, nur der Abschluss eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dramas sei, welche Acte bisher nur desshalb unbeachtet geblieben sind, weil dieselben in der Regel so rasch aufeinander folgen, dass sie der Zeit nach in einen Einzigen zusammen zu fallen scheinen. Wie man sehen wird, bespricht die nachstehende Mittheilung „Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei“ eine Reihe von Thatsachen, denen völlig ähnlich, von welchen soeben die Rede gewesen, wesshalb ich auch nicht umhin kann, sie in gleicher Weise zu deuten. Die Annahme, dass jede chemische Verbindung oder Trennung zweier oder mehrerer Stoffe mit- oder voneinander in Wirklichkeit ein „Processus“ und nicht ein blosses urplötzliches Aneinanderlagern oder Auseinanderreissen ihrer kleinsten Theilchen sei, sondern die an diesen Vorgängen betheiligten Urstoffe selbst gewisse Zustandsveränderungen erleiden, bevor ihre Verbindung oder Trennung vollendet ist, hat mich namentlich bei meinen Untersuchungen über die Oxidations- und Desoxidationsvorgänge geleitet und ich bereue es nicht, dabei von einer solchen ungewöhnlichen Voraussetzung ausgegangen zu sein, da ich ihr die Ermittlung von Thatsachen verdanke, welche ich ohne sie sicherlich nicht gefunden hätte und denen wohl auch nicht alle theoretische Bedeutung abgesprochen werden dürfte. Ich gedenke daher auch fernerhin meine chemischen Forschungen von diesem Standpunkte aus fortzusetzen, nicht ohne die Hoffnung, noch den einen und andern Fund zu thun zur Vermehrung des thatsächlichen Materiales der Wissenschaft sowohl als auch zur Erweiterung unserer dermalen noch so geringen Einsicht in den Zusammenhang der

chemischen Erscheinungen, insbesondere Derer, welche sich auf den Centrankörper der Chemie beziehen.

Nachtrag zur voranstehenden Mittheilung.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Lösung von Thalliumoxidul, so bildet sich sofort braunes Thalliumoxid, in Folge dessen die Flüssigkeit stark getrübt wird, bei weiterer Einführung von Chlor verschwindet jedoch das Oxid wieder und wird die Lösung wieder vollkommen klar und farblos, woher es auch kommt, dass mit gelöstem TlO getränkte Papierstreifen in einer Chloratmosphäre sich erst bräunen und dann wieder weiss werden. Da aus der wieder farblos gewordenen Lösung die Alkalien braunes Thalliumoxid niederschlagen, so ist wahrscheinlich, dass unter den erwähnten Umständen 3TlO und 2Cl zunächst in 2TlCl und TlO_3 sich umsetzen und bei weiterer Einwirkung von Chlor diese beiden Thalliumverbindungen in Thalliumchlorid übergeführt werden. Aehnlich dem Chlor wirkt auch das Brom auf die Thalliumoxidullösung ein.

Die Lösungen der Thalliumoxidsalze z. B. des Sulfates wie auch diejenigen des Chlorides und Bromides bläuen selbst in höchst verdünntem Zustande den Jodkaliumkleister auf das Tiefste, scheiden also Jod aus dem Jodkalium aus ohne Zweifel so, dass z. B. TlO_3 , 3SO_3 und 3KJ in $\text{TlJ} + 3 \text{KO}_3\text{SO}_3 + 2 \text{J}$ oder TlCl_3 und 3KJ in $\text{TlJ} + 3 \text{KCl} + 2 \text{J}$ sich umsetzen.

Zu erwähnen ist noch, dass das Thalliumoxid SO_2 rasch zu SO_3 oxidirt, wie diess schon aus der Thatsache abzunehmen ist, dass durch Ozon gebräunte TlO -haltige Papierstreifen in SO_2 -Gas eingeführt, beinahe augenblicklich weiss werden.

3) Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Blei.

Bekanntlich verbindet sich nach meinen Versuchen der ozonisirte Sauerstoff mit dem Blei unmittelbar zum braunen Superoxid, obwohl merklich langsamer als mit dem Thallium und zwar thut er diess in seinem gebundenen wie im freien Zustande, wie er z. B. in den Permanganaten und Hypochloriten enthalten ist, in welchen Θ -haltigen gelösten Salzen polirtes Blei allmählig gerade so mit einer Hülle von PbO_2 sich überzieht, wie diess mit dem gleichen Metall in einer Ozonatmosphäre geschieht.

Aehnlich dem metallischen Blei wird auch dessen basisches Oxid durch freien ozonisirten Sauerstoff nach und nach zu PbO_2 oxidirt, welche Oxidation selbst ein Theil der Basis des Bleiessigs erleidet, wie ich diess schon vor Jahren gezeigt habe. Eine solche Wirkung bringt auch der in den Permanganaten und Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff auf freies und gebundenes Bleioxid hervor, wesshalb die Lösungen der ersten Salze mit Bleioxidhydrat geschüttelt oder beim Vermischen derselben mit gelöstem neutralen oder basisch-essigsauren Bleioxid entfärbt werden.

Was das Verhalten des Bleies zum Wasserstoffsuperoxid betrifft, so wird angenommen, dass dieses Metall in schwachem Grade das Vermögen besitze, HO_2 zu katalysiren, ohne dabei selbst oxidirt zu werden. Meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben Folgendes gezeigt. Polirtes Bleiblech mit HO_2 in Berührung gesetzt, wirkt anfänglich nicht merklich auf das Superoxid ein, nach kurzer Zeit sieht man jedoch die Oberfläche des Metalles sich schwach bräunen und dann mit Gasbläschen sich bedecken. Nach längerem Zusammenstehen des Bleies mit HO_2 hört die Zersetzung des Letztern gänzlich auf und ist nun die Oberfläche des Metalles mit einer dünnen gelblichen

Oxidhülle überzogen, welche, obwohl gleichgültig gegen HO_2 sich verhaltend, dennoch den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Da bekanntlich das basische Oxid diese Wirkung nicht hervorbringt, so muss das fragliche Oxid mehr Sauerstoff als PbO enthalten, welche Thatsache es mir wahrscheinlich macht, dass wie dem Thallium so auch dem Blei das Vermögen zukomme, das Θ des Wasserstoffs-superoxides erst in Θ umzukehren, um sich mit Diesem zu Bleisuperoxid zu verbinden, welches dann ähnlich dem Thalliumoxid durch weiteres HO_2 unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffes zu dem vorhin erwähnten, dem angesäuerten Jodkaliumkleister bläuenden Oxide reducirt wird. Hieraus würde somit folgen, dass das Blei als solches das Wasserstoffsuperoxid nicht zu katalysiren vermöchte, sondern dass diese Zersetzung durch das ozonidische Bleisuperoxid bewerkstelliget würde, welches anfänglich das Metall mit HO_2 erzeugt. Ich will bei diesem Anlasse nicht unbemerkt lassen, dass nach meinen Erfahrungen die Annahme irrig ist, nach welcher PbO_2 durch HO_2 vollständig zu PbO reducirt würde, was nur unter der Mitwirkung einer Säure geschieht, welche mit dem Bleioxid ein lösliches Salz bildet, denn wirkt HO_2 für sich allein auf PbO_2 ein, so erhält man immer ein Oxid, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich noch auf das Tiefste bläut, wie lange man die genannten Superoxide aufeinander wirken lassen mag.

Wenn obigen Angaben gemäss das Thalliumoxidul unverändert neben HO_2 bestehen kann, so verhält sich in dieser Beziehung das entsprechende Bleioxid wesentlich anders. Wird nemlich das Hydrat desselben mit HO_2 übergossen, so färbt es sich bald bräunlich in Folge gebildeten Bleisuperoxides und augenblicklich entsteht PbO_2 , wenn man in das Gemisch einer Bleisalzlösung und Wasserstoffsuperoxid gelöstes Kali tröpfelt, wie aus der sofort eintretenden

Bräunung der Flüssigkeit erhellt. Eben so wandelt nach meinen frühern Versuchen HO_2 einen Theil der Basis des Bleiessigs augenblicklich in Bleisuperoxid um und in allen diesen Fällen fängt, falls ein Ueberschuss von HO_2 vorhanden ist, das gebildete PbO_2 sofort an, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, wobei selbstverständlich beide Superoxide einen Theil ihres Sauerstoffes verlieren, ohne dass aber PbO_2 wieder gänzlich zu PbO reducirt würde, wie daraus erhellt, dass das entstandene und gegen HO_2 vollkommen gleichgültig sich verhaltende Bleioxid immer noch die Eigenschaft besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was beweist, dass es mehr Sauerstoff als PbO enthalte. Kaum wird es nöthig sein, noch ausdrücklich zu bemerken, dass alle Beisalze, die unlöslichen nicht ausgenommen, augenblicklich sich bräunen, wenn sie erst mit HO_2 und dann mit Kalilösung übergossen werden, ein Verhalten, an dem sich noch sehr kleine Mengen eines Bleisalzes erkennen lassen.

Thenard gibt an, dass auch das wasserfreie Bleioxid (Massicot) das Wasserstoffsuperoxid zerlege, war aber der irrigen Ansicht, dass hierbei PbO unverändert bleibe. Nach meinen Beobachtungen wirkt allerdings dieses Oxid anfänglich ziemlich lebhaft zersetzend auf HO_2 ein, es hört jedoch diese Wirksamkeit nach einiger Zeit gänzlich auf, wie viel unzersetztes HO_2 auch noch vorhanden sein mag, welche Unthätigkeit beweist, dass die Oberfläche des Massicots eine Veränderung erlitten habe. Legt man ein so verändertes und vorher mit Wasser abgspültes Stück Bleioxides in angesäuerten Jodkaliumkleister, so färbt sich dieser tiefblau, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxid gebildet wird, welches bei Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Kalium des Jodsalzes abgeben und deshalb Jod ausscheiden kann. Ich ziehe desshalb aus diesen Thatsachen den Schluss, dass auch das wasserfreie PbO

durch HO erst zu PbO_2 werde und dieses Superoxid es sei, welches das Wasserstoffsuperoxid zerlegt, dass also das wasserfreie Bleioxid gleich seinem Hydrate zu HO_2 sich verhalte.

Was das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zum Blei bei Anwesenheit von Wasser betrifft (trockener ist vollkommen gleichgültig gegen das Metall), so werden nachstehende Angaben zeigen, dass dasselbe bis jetzt nicht ganz richtig aufgefasst worden ist. Bekanntlich wird angenommen, dass bei Abwesenheit von Kohlensäure unter den erwähnten Umständen reines Bleioxidhydrat gebildet werde; da ich aber aus mehr als einem Grunde an der Richtigkeit einer solchen Annahme zweifeln musste, so sah ich mich veranlasst über diesen Gegenstand eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse meine Zweifel vollkommen rechtfertigten und bemerkt sei hier noch, dass das zu diesen Versuchen dienende Blei aus einer Bleizuckerlösung durch Zink abgeschieden und vor dem Gebrauche sorgfältigst mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde.

Wird in diesem Zustande das Metall mit reinem Sauerstoffgas und Wasser in einer verschlossenen Flasche so lange zusammengeschüttelt, bis die Flüssigkeit milchig geworden, was schon nach wenigen Minuten der Fall ist, so vermag dieselbe den mit Essigsäure oder SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister in kurzer Zeit zu bläuen, welche Reaction um so augenfälliger und rascher auftritt, je länger die besagten Materien zusammengeschüttelt worden und ich darf nicht unterlassen, hier noch ausdrücklich zu bemerken, dass nur im Anfange des Schüttelns das hierbei gebildete Oxid rein weiss erscheint, bei längerem Schütteln aber merklich stark gelb wird, in welchem Zustande es den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Da diese Färbung von dem reinen basischen Oxide nicht hervorgebracht wird, so kann auch die fragliche Materie nicht

reines Bleioxidhydrat sein, sondern muss mehr Sauerstoff als PbO enthalten. Wie man sieht, verhält sich dieses Oxid gleich demjenigen, welches bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides auf das freie basische Oxid oder auf einen Theil der im Bleiessig enthaltenen Basis, oder beim Zusammenstehen des metallischen Bleies mit HO_2 entsteht, welche sämmtliche Oxide man wohl als PbO mit kleinen Mengen Bleisuperoxides verbunden betrachten darf.

Es fragt sich nun, wie bei der gleichzeitigen Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffes und Wassers auf metallisches Blei das fragliche PbO_2 -haltige Oxid sich bilde. Auf den ersten Blick möchte man zu der Annahme geneigt sein, dass zuerst Bleioxidhydrat entstehe und dann ein kleiner Theil desselben durch weitere Sauerstoffaufnahme zu PbO_2 oxidirt werde. Dass die Sache nicht so sich verhalte, geht schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass das Bleioxidhydrat, wie es z. B. aus einer Bleizuckerlösung mittelst Kali u. s. w. erhalten wird, weder sich gelb färbt, noch die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wie lange man auch das feuchte Hydrat mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammen stehen lassen mag.

Nachdem ich bei einem Versuche in zwei litergrossen Flaschen einen ganzen Monat lang: in dem einen Gefäss kleine Mengen Bleioxidhydrates, in dem Andern fein zertheiltes Blei in Berührung mit Sauerstoffgas und Wasser hatte stehen lassen unter jeweiligem Schütteln, fand ich das Hydrat noch weiss und unfähig, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, wogegen das während dieser Zeit aus dem metallischen Blei gebildete Oxid ziemlich stark gelb gefärbt war, den besagten Kleister auf das Tiefste bläute und mit Essigsäure behandelt, wenn auch eine verhältnissmässig sehr kleine doch noch merkliche Menge von PbO_2 zurück liess. Ich muss jedoch bemerken, dass nur der im

Dunkeln gehaltene Sauerstoff diese chemische Gleichgültigkeit gegen das Bleioxidhydrat zeigt, der besonnete dagegen dasselbe schon im Laufe weniger Tage deutlich gelb färbt, in welchem Zustande das Oxid selbstverständlich auch das Vermögen besitzt, den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste zu bläuen u. s. w. Es ist diess eine der vielen Thatsachen, welche zeigen, dass das Licht chemisch bethätigend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirkt, d. h. ihm eine ozonartige Wirksamkeit verleiht. Kaum ist nothwendig, noch ausdrücklichest zu bemerken, dass bei der Einwirkung des wasserhaltigen Sauerstoffes auf metallisches Blei auch in gänzlicher Dunkelheit ein PbO_2 -haltiges Oxid gebildet wird, wovon ich mich durch vielfache Versuche zur Genüge überzeugt habe.

Wollen wir von der Bildungsweise dieses Oxides eine richtige Vorstellung gewinnen, so müssen nach meinem Dafürhalten folgende Thatsachen in Betracht gezogen werden: 1) dass das Blei und dessen basisches Oxid nur durch den ozonisirten Sauerstoff zu PbO_2 oxidirt werden; 2) dass obigen Angaben gemäss das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides unter dem Berührungseinflusse des Bleies und seines basischen Oxides in $\ominus$ übergeführt und desshalb das Eine und das Andere erst zu PbO_2 oxidirt, dieses Superoxid jedoch in Folge der Einwirkung weiteren Wasserstoffsuperoxides zu PbO_2 -haltigem Oxide reducirt werde; 3) dass blosses Wasser mit reinem oder amalgamirtem Blei und Sauerstoffgas geschüttelt, keine nachweisbare Menge von HO_2 enthalte und 4) dass beim Schütteln SO_3 -haltigen Wassers mit Bleiamalgam und Sauerstoffgas merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxid auftreten, welche frühern Angaben zufolge dem gleichzeitig gebildeten Bleisulfate d. h. Bleioxide als Aequivalent betrachtet werden dürfen.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die in allen diesen Fällen erfolgende Oxidation des Bleies auf die

gleiche Weise statt finde und dabei Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, wesshalb sich fragen lässt, wie es komme, dass in dem einen Falle HO_2 auftrete und im Andern nicht. Wie ich glaube, verhält sich die Sache folgendermassen. Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Bleies und Wassers auf den neutralen Sauerstoff wird, wie diess bei Anwendung des Thalliums geschieht, O zu Θ und Θ polarisirt und wie das isolirte Θ (Ozon) mit dem Blei unmittelbar zu PbO_2 sich verbindet, so wird auch das unter diesen Umständen auftretende Θ mit dem Metalle zu ozonidischem Bleisuperoxid und das complementäre Θ (Antozon) mit Wasser zu antozonidischem Wasserstoffsuperoxid zusammen treten. Und da die Bildung von PbO_2 zwei Aequivalente Θ erfordert, so muss man annehmen, dass unter den erwähnten Umständen vier Aequivalente neutralen Sauerstoffes zu 2 Θ und 2 Θ polarisirt und daher auf ein Aequivalent PbO_2 zwei Aequivalente HO_2 gebildet werden. Weil nun aber PbO_2 als Ozonid neben dem antozonidischen HO_2 nicht zu bestehen vermag, so wird Ersteres durch ein Aequivalent des Letztern (bis auf wenige Spuren) zu PbO reducirt und bleibt desshalb (nahezu) ein Aequivalent HO_2 übrig. Auf drei Aequivalente Bleies, in angegebener Weise oxidirt, blieben somit drei Aequivalente HO_2 übrig, da aber, wie vorhin erwähnt, das metallische Blei das Vermögen besitzt, das Θ des HO_2 in Θ umzukehren, um mit demselben zu PbO_2 sich zu verbinden, so oxidirt sich noch ein viertes Aequivalent Bleies durch 2 Aequivalente HO_2 erst zu PbO_2 , welches durch das dritte noch vorhandene HO_2 wieder (dem grössten Theile nach) zu PbO reducirt wird, wesshalb unter diesen Umständen auch keine merkliche Menge von Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommen kann.

Die Spuren von PbO_2 , welche sich in den auf diese Weise gebildeten vier Aequivalenten Bleioxides noch vorfinden, sind es nun eben, welche mir nicht blos darauf

hinzu deuten, sondern genügend zu beweisen scheinen, dass das fragliche Oxid auf eine sekundäre Weise, d. h. aus dem ursprünglich entstandenen Bleisuperoxid unter dem reducirenden Einflusse des gleichzeitig gebildeten Wasserstoffsuperoxides hervorgegangen sei.

Selbstverständlich finden die gleichen Vorgänge auch bei Anwendung SO_3 -haltigen Wassers und amalgamirten Bleies statt, mit dem grossen Unterschiede jedoch, dass unter diesen Umständen auf ein Aequivalent gebildeten Bleioxides auch ein Aequivalent Wasserstoffsuperoxides auftritt, wie diess in einer voranstehenden Mittheilung angegeben ist, wenn nach meiner Annahme auch ein Aequivalent Bleies und zwei Aequivalente Wassers vier Aequivalente neutralen Sauerstoffes sich chemisch polarisiren, so werden die in Folge hievon auftretenden 2 Θ ebenfalls erst mit Pb zu PbO_2 sich verbinden, welches Superoxid jedoch durch ein Aequivalent HO_2 zu PbO reducirt wird, mit der vorhandenen Schwefelsäure ein Sulfat bildend. Was das übrig bleibende zweite Aequivalent von HO_2 betrifft, so wird dasselbe gegen die zersetzende Einwirkung des noch vorhandenen metallischen Bleies theils durch das mit ihm vergesellschaftete Quecksilber, theils durch die noch vorhandene freie Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad geschützt, wie ein solcher schützender Einfluss aus der That- sache erhellt, dass HO_2 - und SO_3 -haltiges Wasser mit Blei- amalgam längere Zeit zusammengeschüttelt werden muss, bis alles Wasserstoffsuperoxid völlig verschwunden ist, unter welchen Umständen sich natürlich ebenfalls Bleisulfat bildet. Wurden z. B. 150 Gramme SO_3 -haltigen Wassers, denen nur 12 Milligr. HO_2 beigemischt waren, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft mit 200 Grammen Blei- amalgames, das 5% Pb enthielt, eine halbe Stunde lang zusammengeschüttelt, so fanden sich doch noch 7 Milligr. HO_2 in dem so behandelten Wasser vor und es musste

dasselbe mehrere Tage hindurch mit dem Amalgam in Berührung bleiben, bevor die letzte noch nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxid verschwunden war, während bei Abwesenheit von Schwefelsäure diese kleine Menge von HO_2 rasch zersetzt wurde.

Die Annahme, dass selbst bei Anwesenheit von SO_3 das Blei erst zu PbO_2 oxidirt werde, das heisst, die Bildung dieses Superoxides derjenigen des Sulfates beziehungsweise Bleioxides vorausgehe, erhält nach meinem Ermessen ihre Bestätigung durch die Thatsache, dass auch in dem unter diesen Umständen gebildeten Bleisulfate noch Spuren von PbO_2 sich vorfinden, wie daraus hervorgeht, dass besagtes Bleisalz den angesäuerten Jodkaliumkleister zwar etwas langsam aber doch noch merklich stark zu bläuen vermag, was natürlich das reine Sulfat nicht zu thun im Stande ist. Auch will ich hier nicht unerwähnt lassen, dass metallisches Blei, in SO_3 - und HO_2 -haltiges Wasser gelegt und von der atmosphärischen Luft völlig abgeschlossen, nach und nach mit einer Hülle von Bleisulfat sich überzieht, welche ebenfalls noch den angesäuerten Jodkaliumkleister bläut, eine Wirkung, die nur von Spuren noch vorhandenen Bleisuperoxides herrühren kann. Diese Thatsache scheint mir zu beweisen, dass selbst bei Gegenwart freier Schwefelsäure das Blei auch durch das Wasserstoffsuperoxid erst zu PbO_2 oxidirt und dann durch weiteres HO_2 zu PbO reducirt werde, um mit SO_3 zu Sulfat sich zu verbinden, welches seiner Unlöslichkeit halber kleine Mengen von PbO_2 einzuhüllen und desshalb vor der reducirenden Einwirkung des noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxides zu schützen vermag. Vergleicht man nun das Verhalten des Sauerstoffes zum Thallium mit demjenigen zum Blei, so kann man nicht umhin, zwischen beiden Metallen eine grosse Aehnlichkeit zu bemerken und ich hoffe,

bald zeigen zu können, dass auch noch andere Metalle in ganz ähnlichen Beziehungen zu jenem Elemente stehen.

4) Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Nickel.

Der freie ozonisirte Sauerstoff wirkt zwar langsam oxidirend auf das metallische Nickel ein, bildet jedoch mit demselben unmittelbar Nickelsuperoxid, wie daraus erhellt, dass ein Stück dieses Metalles in stark ozonisirter Luft aufgehangen, allmählig mit einem schwarzen Ueberzug sich bedeckt, welcher mit HCl übergossen, unter Bildung von Chlornickel Chlor entbindet, den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut, mit Wasserstoffsuperoxid eine lebhaft Sauerstoffgasentwicklung verursacht, indem es aus Schwarz sofort in Lichtgrün und mit SO_2 , ebenfalls unter rascher Entfärbung, im Nickelsulfat übergeht.

In gleicher Weise verhält sich auch der in den Hypochloriten gebundene ozonisirte Sauerstoff zum Nickel, welches in der wässrigen Lösung eines solchen Salzes rasch mit einer schwarzen Hülle von Superoxid sich überzieht. Wie das Metall selbst wird auch dessen basisches Oxid durch den freien ozonisirten Sauerstoff in Ni_2O_3 übergeführt, was schon daraus abzunehmen ist, dass das grüne feuchte Nickeloxidulhydrat auf einen Streifen weissen Papiere aufgetragen, in stark ozonisirter Luft rasch schwarz wird, in welchem Zustande es alle Reactionen des Superoxides hervorbringt. Dass die gelösten Hypochlorite das Nickeloxidulhydrat zu Ni_2O_3 oxidiren, ist eine längst bekannte Thatsache.

Schon Thenard beobachtete, dass das Wasserstoffsuperoxid vom Nickel langsam zerlegt werde und nahm an, dass hierbei das Metall keine Oxidation erleide, worin er sich jedoch täuschte, wie diess nachstehende Angaben zeigen

werden. Beim Einführen glänzender Nickelstücke (ich wendete bei meinen Versuchen Würfel von 4''' Seite mit polirten Flächen an) in Wasserstoffsuperoxid kommen nach einigen Minuten Sauerstoffbläschen an der Oberfläche des Metalles zum Vorschein, welche jedoch nur spärlich auftreten und nach längerer Zeit gänzlich aufhören zu erscheinen, auch wenn noch unzersetztes HO_2 vorhanden ist. Die Beschaffenheit der Oberfläche der gegen dieses Superoxid unthätig gewordenen Metallwürfel scheint zwar kaum verändert zu sein, welcher Umstand wohl Thenard zu der erwähnten Annahme veranlasst hat; nichts destoweniger sind aber dieselben mit einer äusserst dünnen Hülle eines Oxides überzogen, welches den angesäuerten Jodkaliumkleister noch deutlichst zu bläuen vermag; denn legt man die besagten Würfel in den erwähnten Kleister, so färben sie sich sofort blau, was beweist, dass das fragliche Oxid mehr Sauerstoff als das Nickeloxidul enthält.

Dass das Wasserstoffsuperoxid auch vom Nickeloxidulhydrat zersetzt werde, ist ebenfalls schon von Thenard bemerkt worden und eben so die Thatsache, dass Letzteres hierbei sich lichter grün färbe, wesshalb der französische Chemiker vermuthete, dass besagtes Hydrat unter diesen Umständen eine chemische Veränderung erleide, d. h. einigen Sauerstoff aufnehme. Die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche lassen die Vermuthung Thenard's als vollkommen begründet erscheinen; denn behandelt man das apfelgrüne Hydrat hinreichend lange mit HO_2 , so wird dasselbe nicht nur sofort viel blasser, als es ursprünglich gewesen, sondern büsst auch des Gänzlichen sein Vermögen ein, zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, obwohl es noch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Reaction das reine Oxidul selbstverständlich nicht hervorbringen kann. Das fragliche Oxid enthält demnach mehr Sauerstoff als das Nickeloxidul.

Wird feuchtes Nickelsuperoxid, wie es z. B. bei der Einwirkung gelöster Hypochlorite oder ozonisirter Luft auf das metallische Nickel sich bildet, mit Wasserstoffsuperoxid übergoßen, so tritt in Folge der gegenseitigen Zersetzung beider Superoxide eine stürmische Entbindung von Sauerstoffgas ein und wird bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge von HO_2 das schwarze Ni_2O_3 beinahe augenblicklich zu einem lichtgrünen Oxide reducirt, welches gegen HO_2 völlig gleichgültig sich verhält, aber auch noch den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen vermag, was beweist, dass es sauerstoffreicher als das Nickeloxidul ist und höchst wahrscheinlich macht, dass das fragliche Oxid das gleiche sei, welches bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf das Nickeloxidulhydrat gebildet wird, das Eine durch Verlust das Andere durch Aufnahme von Sauerstoff. Vom Nickel wird angenommen, dass es bei gewöhnlicher Temperatur durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht einmal bei Anwesenheit von Wasser oxidirt werde, eine Annahme, die ich für unbegründet halten muss. Bringt man Nickelwürfel von rein metallischer Oberfläche in gleichzeitige Berührung mit Wasser und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, so überziehen sie sich sehr langsam mit einer äusserst dünnen grünlichen Hülle und übergiesst man so beschaffene Würfel mit etwas angesäuerten Jodkaliumkleister, so färbt sich deren Oberfläche sofort blau, woraus erhellt, dass das Metall von einem Oxid umhüllt ist, welches sich gerade so verhält, wie die Oxide, welche bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf NiO und Ni_2O_3 entstehen. Aus dieser Thatsache erhellt somit, dass entgegen der allgemeinen Annahme das Nickel unter den erwähnten Umständen oxidirt wird, wenn diess auch sehr langsam geschieht.

Rascher erfolgt die Bildung eines solchen Oxides bei Anwendung SO_3 -haltigen anstatt reinen Wassers, wie aus

der Thatsache zu ersehen ist, dass dünner und schwach durch SO_3 angesäuerter Jodkaliumkleister mit Nickelwürfeln und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, in kurzer Zeit auf das Augenfälligste sich bläut, welche Reaction kaum anders als durch die Annahme zu erklären ist, dass unter den erwähnten Umständen ein Oxid gebildet werde, welches bei Anwesenheit einer Säure an das Kalium des Jodsalzes Sauerstoff abgibt und desshalb Jod ausscheidet. Beifügen will ich noch, dass auch das feuchte Nickeloxidhydrat, wenn mit gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, bald die Eigenschaft erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, was zu beweisen scheint, dass unter diesen Umständen kleine Mengen von Ni_2O_3 gebildet werden.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Verhalten des Sauerstoffes zum Nickel demjenigen zum Blei sehr ähnlich ist, wesshalb ich auch geneigt sein muss, die am erstern Metalle stattfindenden Oxidationsvorgänge eben so wie diejenigen zu deuten, welche sich auf das Blei beziehen. Ich nehme daher an, dass beim Zusammentreffen des Nickels oder seines basischen Oxides mit Wasserstoffsuperoxid das Θ dieser Verbindung in Θ übergeführt werde und desshalb beide Substanzen zu Ni_2O_3 sich oxidiren. Da Letzteres ein Ozonid ist, so wirkt es unmittelbar nach seiner Bildung auf das noch vorhandene antozonidische HO_2 zersetzend ein, wobei es selbst Sauerstoff verliert, ohne jedoch gänzlich zu Oxidul reducirt zu werden, wie ein ähnliches Verhalten auch das Thalliumoxid oder Bleisuperoxid gegen HO_2 zeigt.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung des Metalles und Wassers auf den neutralen Sauerstoff findet Polarisirung dieses Elementes statt, in Folge deren die Superoxide des Nickels und Wasserstoffes gebildet werden, welche aber in der vorhin erwähnten Weise gegenseitig sich wieder des-

oxidiren. Bei diesem Anlasse darf ich nicht unterlassen, an die schon früher von mir ermittelte Thatsache zu erinnern, dass beim Schütteln von Nickelamalgam und Wasser mit gewöhnlichem Sauerstoffgas noch nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxid erhalten werden, was die unter den erwähnten Umständen erfolgende Polarisation des Sauerstoffes und somit auch die Oxidation des Nickels ausser Zweifel stellt.

Kaum wird es noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass ich weder dem Nickel noch seinem Oxidul als solchen die Fähigkeit beimesse, das Wasserstoffsuperoxid zu katalysiren; sie bringen diese Wirkung nur mittelbar hervor, insofern sie mit HO_2 das ozonidische Nickelsuperoxid erzeugen, welches allein die in Rede stehende Zersetzung bewerkstelliget.

5) Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Kobalt.

Ich will diese Mittheilung gleich mit der allgemeinen Angabe beginnen, dass der Sauerstoff zum Kobalt wie zum Nickel sich verhält. Freier ozonisirter Sauerstoff oxidirt das Metall unmittelbar zu Superoxid, was ebenfalls langsam geschieht. Ungleich rascher erfolgt diese Oxidation durch das in den Hypochloriten gebundene O , wie daraus erhellt, dass ein in die wässrige Lösung eines solchen Salzes gelegtes Stück Kobaltes in kurzer Zeit mit einer schwarzen Hülle sich überzieht, welche nichts Anderes als Co_2O_3 ist. Wie das metallische Kobalt wird auch dessen Oxidulhydrat durch den freien ozonisirten Sauerstoff zu Superoxid oxidirt, durch Oxid-Oxidul hindurchgehend, wie daraus zu ersehen ist, dass das rosenrothe Hydrat erst gebräunt und dann schwarz wird, und längst bekannt ist, dass die gelösten

Hypochlorite das gleiche Oxidul rasch in Superoxid überführen.

Das Wasserstoffsuperoxid wird durch das Kobalt um ein Merkliches lebhafter als durch das Nickel zersetzt und Thenard hielt dafür, dass jenes Metall hierbei nicht oxidirt werde, was ich ebenfalls in Abrede stellen muss; denn legt man ein glänzendes Stück Kobaltes in HO_2 , so wird dasselbe nach einiger Zeit matt erscheinen und mit einer bräunlichen Hülle umgeben sein, welche gegen HO_2 gleichgültig sich verhält und den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Feuchtes Kobaltsuperoxid, wie es bei der Einwirkung der gelösten Hypochlorite auf metallisches Kobalt erhalten wird, mit einer gehörigen Menge Wasserstoffsuperoxides übergossen, reducirt sich rasch zu einem braunen Oxide, welches ohne Wirkung auf HO_2 ist, aber ebenfalls den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das Stärkste bläut. Auch das rothe Kobaltoxidulhydrat zerlegt das Wasserstoffsuperoxid unter ziemlich lebhafter Entwicklung von Sauerstoffgas, wobei es sehr rasch in ein gelbbraunes Oxid übergeführt wird, welches HO_2 unzersetzt lässt und den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag.

Wie vom Nickel wird auch vom Kobalt behauptet, dass es bei gewöhnlicher Temperatur vom gewöhnlichen Sauerstoff auch bei Anwesenheit von Wasser nicht im Mindesten oxidirt werde, welche Annahme ebenfalls irrig ist, wie daraus erhellt, dass das Metall, längere Zeit mit neutralem Sauerstoff in Berührung gestanden, in angesäuertem Jodkaliumkleister sich tief bläut, welche Reaction zeigt, dass das Kobalt von einem Oxid umhüllt ist, das unter Mitwirkung einer Säure Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag. Feuchtes Kobaltoxidulhydrat, mit gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, erlangt sehr rasch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen und

bekannt ist, dass unter den erwähnten Umständen die rothe Farbe des Hydrates allmählig in eine gelbbraune übergeht. Es lässt sich wohl kaum daran zweifeln, dass trotz ihrer so verschiedenen Bildungsweise alle die erwähnten bräunlichen Oxide nichts anders sind, als Verbindungen von CoO mit Co_2O_3 .

Dass ich mir die in voranstehender Mittheilung besprochenen Oxidations- und Desoxidationsvorgänge eben so erkläre wie diejenigen, welche sich auf das Thallium, Blei und Nickel beziehen, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken, daran muss ich aber noch erinnern, dass auch beim Schütteln des Kobaltamalgames mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxid gebildet, also O chemisch polarisirt wird.

6) Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Wismuth.

Wie zum Blei, Nickel u. s. w., so verhält sich der Sauerstoff auch zu dem Wismuth, mit dem Unterschiede jedoch, dass er dasselbe ungleich langsamer, als die vorhin erwähnten Metalle oxidirt. Blankes Wismuth muss längere Zeit der Einwirkung des freien ozonisirten Sauerstoffes ausgesetzt sein, bevor dessen Oberfläche deutlich gebräunt (durch BiO_5) erscheint und beinahe eben so langsam wirken die Lösungen der Hypochlorite auf das Metall ein, unter welchen Umständen jedoch das Wismuthoxidhydrat etwas rascher oxidirt wird.

Wie schon Thenard beobachtet hat, wird das Wasserstoffsuperoxid vom Metall nur äusserst langsam unter Sauerstoffentbindung zerlegt, wobei es sich mit einer sehr dünnen etwas bräunlichen Hülle bedeckt, welche gegen HO_2 wirkungslos ist und aus einem Oxide besteht, das den ange-

säuerten Jodkaliumkleister noch deutlichst zu bläuen vermag. Auch wird HO_2 durch das Wismuthoxidhydrat zersetzt unter merklicher Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung eines gelblichen Oxides, welches keine zersetzende Wirkung auf HO_2 hervorbringt, jedoch den angesäuerten Jodkaliumkleister ebenfalls bläut.

Das Wismuthsuperoxid wirkt anfänglich ziemlich lebhaft zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxid ein, verliert aber nach und nach diese Wirksamkeit und lässt ein Oxid zurück, welches wie das vorige den angesäuerten Jodkaliumkleister rasch und tief bläut. Alle diese gegen HO_2 unthätigen und mehr oder minder gefärbten Oxide können als Verbindungen von BiO_3 mit BiO_5 betrachtet werden. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch das Wismuth in Berührung mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff sehr langsam oxidirt und hierbei ebenfalls ein Oxid gebildet werde gleichgültig gegen HO_2 , und fähig, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen.

7) Ueber einige neue höchst empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid.

Schon vor Jahren zeigte ich, dass zu den empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid die gelösten Eisenoxidulsalze und der Bleiessig in Verbindung mit dem Jodkaliumkleister gehören, welcher bei Anwesenheit kleiner Mengen der genannten Salze durch Wasser, das nur ein Milliontel HO_2 enthält, noch auf das Deutlichste gebläut wird. Seither habe ich gefunden, dass die Hydrate der basischen Oxide des Nickels, Kobaltes, Wismuthes und Bleies, nachdem sie einige Augenblicke mit solchem HO_2 -haltigen Wasser in Berührung gestanden, das Vermögen zeigen, den angesäuerten Jodkaliumkleister noch augen-

fälligst zu bläuen. Wie aus den voranstehenden Mittheilungen erhellt, liegt der Grund dieser Reaction in der Eigenschaft der vorhin genannten Oxide, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren, um damit Verbindungen zu bilden, welche unter der Mitwirkung einer Säure Sauerstoff an das Metall des Jodsalzes abgeben und dadurch Jod frei machen.

Um in bequemster Weise mittelst der erwähnten Reagentien kleine Mengen von HO_2 im Wasser nachzuweisen, verfare ich so, dass ich einen oder zwei Tropfen der Lösung eines Nickel-, Kobalt-, Blei- oder Wismuthsalzes in die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit einführe, dann zur Fällung der Salzbasis einige Tropfen Kalilösung zufüge, hierauf einigen verdünnten Jodkaliumkleister beimische und zuletzt Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure zusetze, unter welchen Umständen sofort eine augenfällige Bläuung des Gemisches eintritt, wenn in demselben auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxid vorhanden sind. Schüttelt man z. B. 100 Gramme destillirten Wassers mit 200 Grammen amalgamirter Zinkspähne nur einige Sekunden lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so werden die genannten Reagentien in dem abfiltrirten Wasser das unter diesen Umständen in so kleiner Menge gebildete Wasserstoffsuperoxid doch noch auf das Deutlichste durch die eintretende Bläuung anzeigen.
