

Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd;

von *Em. Schöne*.

(Eingelaufen den 21. October 1878.)

Dritte Abhandlung.

Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium.

Unter den vielen das Wasserstoffhyperoxyd betreffenden Streitfragen nimmt diejenige über das Verhalten desselben zu Jodkalium einen der ersten Plätze ein.

Diese Frage hat, wie man sehen wird, einiges theoretische Interesse. Außerdem hat sie seit der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre auch für die meteorologische Chemie Wichtigkeit erlangt; denn wenn das Wasserstoffhyperoxyd aus Jodkalium Jod ausscheidet, so sind alle die zahlreichen „ozonoscopischen“ Beobachtungen, welche bisher sowohl mit dem Schönbein'schen Jodkaliumstärkepapier, als auch mit dem Houzeau'schen weinrothen Jodkaliumlackmuspapier gemacht sind, nicht mehr beweisend für die Existenz des Ozons in der Luft, geschweige denn, daß man irgend welche Schlüsse über die Menge desselben aus ihnen ableiten könnte.

Ich werde hier nur das Verhalten von *reinem* Wasserstoffhyperoxyd zu *neutralem* Jodkalium betrachten *).

Bezüglich dieser Frage widersprechen sich nicht nur die Angaben verschiedener Forscher, sondern ein und dieselben

*) Das Verhalten des Hyperoxyds zu Jodkalium in Gegenwart von Säure werde ich in einer Abhandlung über die quantitative Bestimmung des H_2O_2 Gelegenheit nehmen zu besprechen.

Personen haben sich zu verschiedenen Zeiten in verschiedenem Sinne ausgesprochen.

Ich citire folgende Aussprüche Schönbein's :

1) „Das stark verdünnte Wasserstoffsuperoxyd, das ozonisirte Terpentinöl bringen zwar diese Reaction (Bläuung von jodkaliumhaltigem Stärkewasser) ebenfalls hervor, aber keineswegs augenblicklich“ (1856) *).

2) „Bald vereinigt sich dieses Antozon (im Wölsendorfer Flußspath) mit dem Wasser zu HO_2 , welches nach meinen Erfahrungen in stark verdünntem Zustand den Jodkaliumkleister nur bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes augenblicklich zu bläuen vermag“ (1861) **).

3) „Ferner ist nach meinen Beobachtungen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ohne Wirkung auf den Jodkaliumkleister“ (1861) ***).

In der letzten Aeußerung negirt Schönbein also die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium durch verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd überhaupt. Die Ausscheidung durch concentrirte Lösungen läßt er jedoch zu †).

Meißner ††) behauptet, dafs eine völlig neutrale wässrige Lösung von ganz reinem Wasserstoffhyperoxyd für sich allein auf das Jodkalium gar nicht zersetzend wirkt, und dafs, wenn diefs scheinbar stattfindet, ein „disponirendes Moment“ mitwirkt.

Hiergegen tritt Al. Schmidt †††) auf : „Der Jodkaliumstärkekleister wird auch durch Wasserstoff-

*) Schönbein, chemische Berührungswirkungen, München 1856, 14 ff. (aus d. Abhandl. d. k. bayer. Acad.).

**) Schönbein, Journal für praktische Chemie 33, 101.

***) Schönbein, dasselbst 33, 85.

†) Schönbein, Verhandl. der naturf. Gesellsch. zu Basel [2] 3, 252.

††) Meißner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863, 78.

†††) Al. Schmidt, hämatologische Studien, Dorpat 1865, 62.

superoxyd *allein* gebläut, aber schwach; diese spät auftretende und langsam an Intensität zunehmende Farbenveränderung.“ Derselbe überzeugte sich durch besondere Versuche *), daß die Gegenwart irgend eines „disponirenden Agens“ für diese Reaction durchaus nicht nöthig sei, daß sie nicht nur in neutralen, sondern sogar in schwach alkalisch gemachten Lösungen eintrete und daß die Concentration der Lösungen einzig und allein insofern von Einfluß sei, als verdünntere Lösungen langsamer reagiren als concentrirtere.

Weltzien **) sagt (1866): „In Wirklichkeit zersetzt aber ganz reines, neutral reagirendes Wasserstoffperoxyd das Kaliumjodür, was daran erkannt werden kann, daß die Flüssigkeit eine alkalische Reaction von entstandenem Kaliumhydrat annimmt. Bei einem gewissen Verdünnungsgrad findet die Ausscheidung nicht sofort statt.“

Houzeau macht (1868) einen Unterschied zwischen *Lösungen* des Wasserstoffhyperoxyds und dem *Dampf* desselben. Er sagt ***) : „Contrairement à ce que l'on observe pour l'ozone, l'eau oxygénée faible semble ne pas réagir sur l'iodure de potassium, quand les solutions sont neutres. Mais la vapeur de peroxyde d'hydrogène bleuit néanmoins, à l'instar de l'ozone, le papier ioduroamidonné et le papier de tournesol vineux mi-ioduré.“ Etwas später †) heifst es bereits ganz positiv : „ il a été établi que l'eau oxygénée neutre et l'iodure sont sans action l'un sur l'autre.“ Daß jedoch der *Dampf* des Wasserstoffhyperoxyds das Jodkalium zer-

*) A. l. Schmidt, hämatologische Studien, Dorpat 1865, 90 ff.

**) Weltzien, diese Annalen 139, 136.

***) Houzeau, Compt. rend. 66, 45; ausführlicher Ann. chim. phys. [4] 13, 114 Anm.

†) Houzeau, Compt. rend. 66, 1330.

setzt unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kali, ist von Houzeau später *) von Neuem ausgesprochen.

H. Struve **) sagt (1869) : „Wasserstoffhyperoxyd zersetzt Jodkalium *nicht* unter Ausscheidung von Jod.“ Dagegen erfolgt nach ihm Jodausscheidung, wenn gleichzeitig freie Kohlensäure zugegen ist.

O. Loew ***) äußert sich (1870) folgendermaßen : „Da aber Wasserstoffsperoxyd bei *Abwesenheit* von Säure (oder Eisenvitriol) absolut nicht im Stande ist, die erwähnte Reaction (Bläuung von Jodkaliumstärkekleister) zu geben, so“

Somit haben wir in der Literatur folgende verschiedene Angaben :

1) Reines Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf Jodkalium gar nicht, scheidet aus ihm kein Jod aus (Meißner, Struve, Loew).

2) Wasserstoffhyperoxyd wirkt in wässriger Lösung auf Jodkalium nicht; in Dampfform scheidet es dagegen Jod aus (Houzeau).

3) Concentrirte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd scheiden aus Jodkalium Jod aus, verdünnte nicht (Schönbein 1861).

4) Wasserstoffhyperoxyd bewirkt Jodausscheidung aus Jodkalium unter allen Umständen, in concentrirter Lösung schnell, in verdünnter langsam (Schönbein 1856, Al. Schmidt, Weltzien).

*) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] 27, 9 ff.

**) H. Struve, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 317; ferner Wien. acad. Sitzungsber. 68. Bd., II. Abth., Nov.-Heft 1873.

***) O. Loew, Zeitschrift für Chemie [2] 6, 609.

Das *Resultat meiner eigenen Versuche* über die in Rede stehende Reaction besteht in Folgendem :

1) Vollständig reines Wasserstoffhyperoxyd *scheidet aus Jodkalium Jod aus* und es ist dabei ganz gleichgültig, ob das erstere sich in Dampfform oder in wässriger Lösung befindet.

2) Hierbei *wird caustisches Kali gebildet*. Die Lösungen des Jodkaliums werden durch Wasserstoffhyperoxyd selbst dann sehr deutlich alkalisch, wenn die letztere so viel freie Säure enthält, daß Lackmuspapier eben noch entschieden geröthet wird.

3) Die *Concentration* der Lösungen hat auf die Reaction nur insofern Einfluß, als dieselbe desto später eintritt und desto langsamer sich vollzieht, je verdünnter die Lösungen sind. Bei Lösungen, welche mehr als 0,1 pC. H_2O_2 enthalten, beginnt die Ausscheidung von Jod und die Bildung von caustischem Kali fast augenblicklich nach der Vermischung mit dem Jodid. Bei Lösungen, welche nur 0,001 pC. H_2O_2 enthalten, vergehen kaum 10 Minuten bis zum Eintritt der Bläuung (bei Gegenwart von Stärke), bei Anwendung einer Flüssigkeit, die 0,0001 pC. (1 Milliontel) H_2O_2 enthält, bedarf es dazu auch nicht mehr als etwa 20 Minuten; eine nur 0,00001 pC. (1 Zehnmilliontel) Hyperoxyd enthaltendes Gemisch beginnt erst nach 1 bis 2 Stunden sich schwach blau zu färben und bei einem Gehalt von nur 0,000008 pC. (8 Hundertmilliontel) erhält man erst nach 5 bis 6 Stunden eine äußerst schwache Bläuung, die aber beim Vergleich mit reinem Wasser (welches zur Controle übrigens mit Jodkalium und Stärke ganz in derselben Weise wie die Hyperoxydlösung zu vermischen ist) noch sehr deutlich zu erkennen ist. In Lösungen, die nur 0,000007 pC. (7 Hundertmilliontel) H_2O_2

enthielten, habe ich, auch nach längerem Stehen, keine Färbung mehr beobachten können *).

4) „Immer unterscheidet sich diese durch das Wasserstoffhyperoxyd allein bewirkte Oxydation des Jodkaliums von der unter Vermittelung des Eisenvitriols stattfindenden durch ihr *allmähliges Fortschreiten* niemals läuft der Proceß , wie bei Mitwirkung des Eisenvitriols, plötzlich, wie mit einem Schlage, vollkommen ab, so daß momentan die tiefste, überhaupt zu erreichende Färbung erzielt würde.“ — Diese Worte Al. Schmidt's **) unterschreibe ich vollständig.

Die bis hierher aufgezählten Beobachtungsergebnisse stimmen im Wesentlichen mit den von Weltzien und namentlich Al. Schmidt erhaltenen überein. Die folgende, unter 5 angeführte Erscheinung scheint aber der Aufmerksamkeit aller Forscher entgangen zu sein.

5) Die Aufeinanderwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Jodkalium ist, abgesehen von den bisher erwähnten Erscheinungen, von *Sauerstoffentwicklung* begleitet. Bei Gemischen, die in 100 CC. auf 12,5 Grm. KJ mehr als 0,2 Grm. H_2O_2 enthalten, ist dieselbe so stark, daß ein lebhaftes Schäumen eintritt. In dem Maße, als die Mischungen verdünnter werden, nimmt die Stärke der Gasentwicklung ab. In Gemischen, welche im Liter auf 1,25 Grm. KJ nur 0,02 Grm. H_2O_2 enthalten, findet nur ein langsames Aufsteigen einzelner Gasbläschen statt. In Gemischen, in denen weniger als 2 Mil-

*) Jodkalium und Stärke allein bieten also für das Wasserstoffhyperoxyd ein Reagens dar, welches, was *Empfindlichkeit* betrifft, nur sehr wenig der Combination von Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol nachsteht. Letztere erlaubt noch sicher 5 Hundertmilliontel und bei einiger Uebung und beim Vergleich mit einem Controlgemisch sogar noch 4 Hundertmilliontel nachzuweisen.

**) Al. Schmidt, hämatol. Studien, S. 89.

lional Hyperoxyd ist, ist gar keine Gasausscheidung mehr sichtbar.

6) Indem sich bei der in Rede stehenden Reaction Jod ausscheidet, färbt sich das Gemisch allmählig gelb oder bei Zusatz von Stärke blau. Die schließliche *Intensität* dieser Färbungen ist aber bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von der relativen Menge Hyperoxyd. Concentrirtere Lösungen (enthaltend über 0,2 pC. H_2O_2) geben dieselbe Tiefe der Färbung, wie weit verdünntere (z. B. nur 0,002 pC. H_2O_2 enthaltende). Erst wenn die Mengen Wasserstoffhyperoxyd geringer als 10 Mgrm. im Liter werden, findet ohne Zusatz von Stärke ein merkbarer Unterschied in der Intensität der Färbungen statt; bei Zusatz von Stärke wird dieser Unterschied erst bei Gehalten von weniger als etwa 1,2 Mgrm. H_2O_2 im Liter wahrnehmbar.

Fernere Resultate werde ich weiter unten nach Beschreibung meiner quantitativen Versuche mittheilen.

Die vorstehenden Schlüsse sind abgeleitet aus einer Reihe auf das Sorgfältigste von mir ausgeführter, sowohl qualitativer wie quantitativer Versuche. In Rücksicht auf die in der Literatur bezüglich dieser Reaction sich vorfindenden Widersprüche war es geboten, mit den reinsten Materialien zu arbeiten.

Das von mir gebrauchte Jodkalium war von Marquart in Bonn unter der Bezeichnung purissim. bezogen. Eine sorgfältige Prüfung desselben zeigte, dafs es in der That völlig rein war. Es besafs eine vollkommen neutrale Reaction *)

*) Zu 10 CC. reinen Wassers einerseits und zu demselben Volum einer 5 Grm. KJ enthaltenden Lösung andererseits wurden gleiche Volume (je 1 CC.) einer Lackmustinctur gefügt, welche nach

und enthielt keine Spur weder von Carbonat *), noch von Sulfat **), noch von Jodat ***). Die zu diesen Versuchen

Mohr (Titrimethode, 4. Aufl., 1874, 745) bereitet war. Die Gemische wurden einmal aufgeköcht, wonach sie beide genau ein und dieselbe Violettfärbung zeigten; nach Zusatz eines Tropfens (0,03 CC.) Hundertel-Normalschwefelsäure erwiesen sich beide genau gleich roth gefärbt.

*) Kalkwasser gab keinen Niederschlag.

***) Chlorbaryum fällte nichts.

***) Zur Prüfung auf Jodat machte ich folgende beiden Versuche :

a) 5 Grm. wurden in 1000 CC. Wasser gelöst, welches ein wenig Stärkekleister enthielt; zur Entfernung der absorbirten atmosphärischen Gase wurde die Lösung eine halbe Stunde gekocht. Das Kochen geschah in einem großen, 3 Liter fassenden Kolben, dessen Hals hermetisch verschlossen war durch einen Kautschukpfropfen, welcher enthielt : eine in die Flüssigkeit tauchende Gaszuführungsröhre, eine Gasableitungsröhre und eine gleichfalls in die Flüssigkeit tauchende Trichterröhre. Sowohl während des Kochens als auch des Abkühlens wurde ein Strom von Wasserstoff durchgeleitet, welcher durch concentrirte Schwefelsäure und caustisches Kali gereinigt war. Darauf wurden durch die Trichterröhre 2 Liter unmittelbar vorher gekochter, reinster, verdünnter Schwefelsäure (0,5 Grm. H_2SO_4 im Liter) eingeführt, derart, daß das gleichzeitige Eintreten von Luft vermieden wurde. Dann wurde noch längere Zeit Wasserstoff durchgeleitet und schließlich der Apparat, sorgfältig verschlossen, sich selbst überlassen. — Unmittelbar nach dem Zusatz der Säure konnte nicht die geringste Jodausscheidung constatirt werden. Auch nach 5 Stunden erschien die Flüssigkeit noch vollkommen farblos. Erst nach 20 Stunden war eine schwache Blaufärbung zu bemerken. Durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium wurde festgestellt, daß sich 0,0005 Grm. Jod ausgeschieden hatte. Dies war jedoch ohne Zweifel dadurch bedingt, daß ein wenig Luft eingedrungen war; daß eine Diffusion stattgefunden haben mußte, war daran zu erkennen, daß der Druck des Gases im Kolben sich vermindert hatte.

b) Bei dem zweiten Versuch wurde anstatt Schwefelsäure Phosphorsäure genommen und anstatt Wasserstoff durch Natriumdicarbonat gewaschene Kohlensäure durchgeleitet und zwar ununterbrochen während der ganzen Dauer des Versuchs (24 Stunden), im Uebrigen aber genau wie beim ersten Versuch verfahren.

bestimmten Proben wurden unmittelbar vor dem Gebrauch einige Zeit in einem Strom von reinem Wasserstoffgas bei 200° erhitzt *).

Was das Wasserstoffhyperoxyd betrifft, so wurden zu allen entscheidenden Versuchen Lösungen benutzt, bei deren Bereitung jegliche Berührung mit organischen Materien vermieden war **).

Das Wasser, welches zu den Lösungen benutzt wurde, war in einigen Fällen nach Stas ***)) und außerdem durch Ozon gereinigt.

Bei dem Studium der Reaction war vor Allem Rücksicht auf die Möglichkeit zu nehmen, daß die Jodausscheidung bedingt sei durch die Gegenwart der Spur eines „disponirenden Agens“, wie dies Meißner behauptet. Die Behauptung des letzteren ist zwar bereits durch Al. Schmidt experimentell

Nach 12 Stunden war noch keine Färbung bemerkbar; nach 24 Stunden zeigte sich eine sehr schwache Färbung. Durch Titriren wurde dann weniger als 0,00005 Grm. freies Jod gefunden. Da letzteres sich bei Gegenwart von Jodat *sogleich* nach dem Zusatz von Säure hätte ausscheiden müssen, die Färbung aber erst nach 12 Stunden begann, so ist wohl auch in diesem Falle die Jodausscheidung lediglich durch das Eindringen einer geringen Menge Sauerstoff in den Apparat bedingt. Aber wenn sie auch von der Anwesenheit von Jodat hergerührt hätte, so berechnete sich aus diesem Versuch, daß das Jodkalium weniger als 0,003 pC. dieser Verunreinigung enthalten hätte; eine Menge, welche die Zuverlässigkeit keines der Schlüsse beeinträchtigen würde, welche ich aus den mit diesem Präparat angestellten Versuchen abgeleitet habe.

*) Vgl. die Angabe von Petterson, Zeitschrift für analytische Chemie **9**, 363.

***) Siehe diese Annalen **102**, 263.

***)) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, Leipzig 1867, 110.

widerlegt; da jedoch nach dem Erscheinen der Arbeit dieses Forschers wiederholt die Thatsache der Jodausscheidung aus Jodkalium durch reines Wasserstoffhyperoxyd in Abrede gestellt ist, so wird es nicht überflüssig sein, wenn ich angebe, daß ich die Versuche Al. Schmidt's wiederholt und durchaus dieselben Resultate wie er erhalten habe.

So dampfte ich zwei Proben von je 100 CC. einer Lösung, die in diesem Volum ungefähr 1 Grm. H_2O_2 enthielt und mit Jodkalium selbst nach sehr bedeutender Verdünnung die Ausscheidung von Jod zeigte, ab, die eine auf dem Dampfbade, die andere im Vacuum, und zwar in beiden Fällen so lange, bis nichts Flüssiges mehr zurückgeblieben war, was im Vacuum erst nach mehr als zwei Wochen der Fall war. Der kaum sichtbare Rückstand wurde mit Wasser behandelt. Die erzielte Lösung enthielt jedoch nichts, was „disponirend“ auf Wasserstoffhyperoxyd eingewirkt hätte, weder dem Jodkalium noch dem Guajakharz gegenüber. Den Einwurf, daß das „disponirende Agens“ sich beim Abdampfen verflüchtigt hat, habe ich, ganz wie Al. Schmidt, dadurch widerlegt, daß ich Lösungen des Hyperoxyds dauernd im Kochen erhielt, so lange, bis etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums zurückgeblieben war. Diese Rückstände, die noch reichlich Hyperoxyd enthielten, veranlaßten genau eben so eine Jodausscheidung aus Jodkalium, wie dieselbe Lösung vor dem Einkochen; bei demselben Grad der Verdünnung, zwischen 1,0 bis 0,1 Mgrm. H_2O_2 im Liter, wurden vor wie nach dem Einkochen ganz genau dieselben Farbenintensitäten mit Jodkalium und Stärke erhalten.

Für den größten Theil meiner Versuche über die in Rede stehende Reaction brauchte ich Lösungen, die durch Zersetzung von Baryumhyperoxyd mit Schwefelsäure erhalten waren und Spuren von letzterer enthielten. Man könnte mir den Einwurf machen, daß diese Gegenwart freier Säure die Jodausscheidung bedingt habe. Allein es kann nicht zugegeben werden, daß ein Gehalt von nur 0,0002 Mgrm. H_2SO_4 im Liter (auf 0,5 Mgrm. H_2O_2) eine bemerkbare Reaction veranlassen könnte. Denn wenn man auch annimmt, daß diese Menge Säure ihr Aequivalent Jodwasserstoff frei gemacht und letzteres wiederum sich vollständig mit dem

Hyperoxyd unter Ausscheidung seines sämmtlichen Jods zer-
setzt habe, so würde dennoch nur 0,0005 Mgrm. Jod im
Liter erhalten worden sein, eine Menge, welche absolut keine
sichtbare Reaction mit Stärke mehr hervorbringt.

Ueberdies tritt die Jodausscheidung auch dann ein, wenn
der Hyperoxydlösung so viel Barytwasser zugesetzt ist, dafs
sie eben alkalisch reagirt. Dasselbe fand A. Schmidt, der
jedoch zum Uebersättigen der Säure einen schwachen Ueber-
schufs von Natronlauge zufügte.

Ich habe ferner die Jodausscheidung, und zwar in ganz
derselben Weise, auch dann beobachtet, wenn ich mit Lösun-
gen arbeitete, die durch Zerlegung des Baryumhyperoxyds
vermittelst *Kohlensäure* bereitet waren. Hier könnte freilich
die Gegenwart dieser Säure von Einfluss sein, wie dies ja
von H. Struve angegeben ist. Allein auch dieser Einwurf
ist nicht stichhaltig, wie folgendes Experiment beweist.

Etwa 5 Grm. frisch bis zur dunklen Rothgluth erhitztes rohes
Baryumhyperoxyd wurde in der erforderlichen Menge zweimal
umdestillirter verdünnter Salpetersäure gelöst. Dazu wurde
Barytwasser gefügt; letzteres war bereitet aus frisch geschmol-
zenem $Ba(OH)_2$ und dieses war wiederum vorher durch zwei-
maliges Umkrystallisiren gereinigt. Der erhaltene Niederschlag
von $BaO_2 + 8H_2O$ wurde *durch Decantiren* ausgewaschen,
und zwar wurde nach jedem Decantiren zu dem etwa 30 CC.
einnehmenden Gemisch des Niederschlags mit der Flüssigkeit
500 CC. Wasser gesetzt und umgeschüttelt; es wurde so
20 mal decantirt. Bereits in dem Waschwasser, welches nach
der zehnten Decantation erhalten war, konnte kein Nitrat mehr
nachgewiesen werden; trotzdem wurde noch weitere 10 mal
ausgewaschen. Alles zu diesem Versuch gebrauchte Wasser
war erst nach Stas mit Kaliummanganat und dann noch mit
Ozon gereinigt. Das noch feuchte Baryumhyperoxydhydrat
wurde durch Kohlensäure zersetzt und die erhaltene Wasser-
stoffhyperoxydlösung *durch Decantiren* vom Niederschlag ge-
trennt. 55 CC. dieser Lösung, welche in 1 CC. 0,0045 Grm.
 H_2O_2 enthielt, wurden 30 Minuten im Sieden erhalten, wonach
das Volum nur noch 22 CC. betrug. Die Flüssigkeit konnte
hiernach unmöglich mehr freie Kohlensäure enthalten. 1 CC.

derselben enthielt 0,0041 Grm. H_2O_2 . Diese Menge wurde durch frisch ausgekochtes Wasser auf 1 Liter gebracht und 10 CC. der so erhaltenen Lösung auf 100 CC. verdünnt. Dadurch resultirte also eine Flüssigkeit, die 4 Zehnmilliontel H_2O_2 (oder 0,4 Mgrm. H_2O_2 im Liter) enthielt. Es wurden davon zwei Proben von je 50 CC. mit je 1 CC. einer Jodkaliumlösung versetzt, die unmittelbar vorher durch Lösen von frisch erhitztem KJ in frisch ausgekochtem Wasser bereitet war. Zu einem dieser Gemische wurde sogleich Stärkewasser gefügt, welches gleichfalls frisch ausgekocht war, zur anderen Probe jedoch nicht. Dann wurden beide Proben in verstöpselten Fläschchen stehen gelassen. Nach 6 Stunden war die erste stark gebläut, die andere zeigte eine schwach gelbliche Färbung; als zu der letzteren dann gleichfalls frisch ausgekochtes Stärkewasser gesetzt wurde, trat eine Blaufärbung ein und zwar war die Intensität der Färbungen beider Proben durchaus dieselbe und stimmte auch völlig mit derjenigen der betreffenden Nummer der Scala, welche ich zur colorimetrischen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen u. dgl. benutze *).

Dieser Versuch beweist auch, daß die Stärke bei der Jodausscheidung keinerlei Rolle spielt.

Daß das Wasserstoffhyperoxyd *in Dampf*form gleichfalls auf das Jodkalium einwirkt und zwar ohne Vermittelung von Kohlensäure, habe ich durch folgenden Versuch bewiesen.

Zwei tubulirte Glasglocken mit abgeschliffenen Rändern von ungefähr 3 Liter Inhalt wurden auf geschliffene Glasplatten gestellt und der Zwischenraum zwischen Glockenrändern und Platten durch Benetzen mit etwas concentrirter Kalilauge geschlossen. Unter beiden Glocken waren vorher Streifen „ozonoscopischer“ Papiere aufgehängt und zwar sowohl Schönbein'scher als auch Houzeau'scher. In den Tuben steckten Pfropfen mit Glasröhren, vermittelst deren durch die Glocken Luft durchgeleitet wurde, welche durch Kalilauge und Natronkalk völlig von Kohlensäure befreit war. Nachdem (durch Ueberleiten der austretenden Luft über Kalkwasser) festgestellt war, daß die Luft unter den Glocken keine Kohlensäure mehr enthielt, wurde in die eine der Glocken durch eine im Pfropfen steckende weite Glasröhre 1 CC. einer Wasserstoffhyperoxydlösung ge-

*) Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1696 f.

bracht, welche in diesem Volum 0,006 Grm. H_2O_2 enthielt und welche von einem vorher unter die Glocke gebrachten Schälchen mit flachem Boden aufgenommen wurde. Dann wurde das Durchleiten unterbrochen, das Innere beider Glocken von der Luft abgeschlossen und das Ganze, geschützt vor der Einwirkung des Lichts, sich selbst überlassen. In der einen Glocke bewirkte die auf der Glasplatte am inneren Glockenrande befindliche concentrirte Kalilauge ein allmähliges Concentriren der Hyperoxydlösung und damit zugleich eine Verflüchtigung eines Theils des Hyperoxyds selbst. An den unter dieser Glocke aufgehängten Papieren war bereits nach 12 Stunden eine Farbenveränderung zu bemerken; als dieselben nach 24 Stunden herausgenommen und mit Wasser befeuchtet wurden, färbten sie sich sehr deutlich blau, während die Papiere, welche unter der anderen Glocke, also in reiner Luft, befindlich gewesen waren, keinerlei Farbenveränderung zeigten.

Die *quantitativen Versuche*, welche ich über die in Rede stehende Reaction gemacht habe, hatten folgende Einrichtung.

Ein und dieselben Mengen reinsten Jodkaliums und reinsten (nur eine äußerst geringe Spur H_2SO_4 enthaltenden) Wasserstoffhyperoxyds (nämlich in jedem Versuch 1,25 Grm. KJ und 0,02231 Grm. H_2O_2) wurden mit so viel Wasser gemischt, daß das Gemisch das in unten folgender Tabelle angegebene Volum V hatte. Nach der Bereitung blieben die Mischungen — es waren ihrer acht — gleich lange stehen, nämlich 5 Stunden. Dann wurde jedes der Gemische in zwei gleiche Hälften getheilt, in der einen durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium das freie Jod (dasselbe ist in der Tabelle unter J angegeben) und in der anderen das der Zersetzung entgangene Wasserstoffhyperoxyd bestimmt. Zur Bestimmung des letzteren konnte das übermangansaure Kalium hier nicht angewandt werden. Es wurde daher durch Zusatz von Salzsäure Jodwasserstoff in Freiheit gesetzt und dann das Jod, welches aus letzterem durch Wasserstoffhyperoxyd nach Gleichung $2 HJ + H_2O_2 = 2 H_2O + J_2$ ausgeschieden wird, durch unterschwefligsaures Natrium titirt. Je verdünnter die Lösungen sind, desto mehr Zeit vergeht, bis die Zersetzung zwischen HJ und H_2O_2 sich ihrem Ende nähert; die Zeit, welche ich nach Zusatz der Säure bis zum Titriren verstreichen ließ, ist in der Tabelle unter W angegeben. Diese Methode der Wasserstoffhyperoxydbestimmung ist, wie ich in einer be-

sonderen Abhandlung über die quantitative Bestimmung des H_2O_2 zeigen werde, für verdünnte Lösungen nur approximativ und für sehr verdünnte (5 Mgrm. H_2O_2 im Liter) geradezu ungenau, was bei den Schlüssen aus den in Rede stehenden Versuchen zu berücksichtigen ist.

Bedeutet T in Grammen die Menge Jod, welche einem Cubikcentimeter der Lösung von $Na_2S_2O_3$ entspricht, m die Anzahl Cubikcentimeter, welche zum Titriren des aus dem ursprünglichen Gemisch der neutralen Lösungen ausgeschiedenen Jods erforderlich waren, μ dagegen dieselbe nach Zusatz der Salzsäure, so ist z die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche bei der Einwirkung auf Jodkalium zersetzt ist, in Procenten :

$$z = 100 \times \left(1 - \frac{(\mu - m) \times T \times \frac{34}{2 \times 127}}{0,02231} \right) \text{ pC.}$$

Die in den acht Versuchen erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Nr.	V	An HCl ist zu- gesetzt:	W	T	m	μ	J	Z
		Grm.						
1.	6	0,438	26	0,0050716	0,01	1,14	0,00005	96,55
2.	10	0,657	24	"	0,02	1,27	0,00010	96,20
3.	25	0,876	24	"	0,04	2,16	0,00020	93,55
4.	50	2,19	24	"	0,08	4,35	0,00040	87,01
5.	100	2,19	24	"	0,12	4,80	0,00060	85,76
6.	500	2,19	40	"	0,75	6,44	0,00380	82,68
7.	1000	2,19	40	"	1,25	6,98	0,00630	82,56
8.	4000	2,19	40	"	1,50	21,24	0,00760	39,93?

Es ergibt sich also, daß die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffhyperoxyd im Wesentlichen eine „katalytische“ ist, d. i. daß das erstere das Wasserstoffhyperoxyd veranlaßt sich in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, während es selbst nur zu einem sehr kleinen Theil, dessen GröÙe im Verhältniß zu der Menge des sich zersetzenden Hyperoxyds, selbst noch bei ziemlich großen Verdünnungen, unbedeutend ist, eine erkennbare Veränderung erleidet.

Dabei zeigt es sich, daß die „katalytische“ Zersetzung des Hyperoxyds eine desto energischere ist, je concentrirter die Lösungen sind. Im ersten Versuch, wo 1,25 Grm. KJ

und 0,02231 Grm. H_2O_2 mit dem Lösungswasser zusammen nur ein Volum von 6 CC. einnahmen, erfolgte die Gasentwicklung unter ziemlich starkem Brausen und war bereits nach einer halben Stunde beendet. Im zweiten Versuche, wo dieselben Mengen der aufeinander wirkenden Substanzen sich in einem Volum von 10 CC. befanden, war die Gasentwicklung nicht viel schwächer und nach dreiviertel Stunden schon nicht mehr zu bemerken. Bei weiterer Verdünnung nahm die Stärke der Gasentwicklung allmähig ab, im siebenten Versuche documentirte sie sich nur in seltenem Aufsteigen einzelner Gasbläschen und im letzten (achten) war sie kaum mehr zu bemerken. In Gemischen mit einem Gehalt von nur 1 Mgrm. H_2O_2 im Liter ist gar keine Gasausscheidung mehr sichtbar.

In gleicher Weise nimmt, wie die Columne Z in der Tabelle zeigt, die Menge des in gleichen Zeiten sich zersetzenden Wasserstoffhyperoxyds in dem Mafse ab, in welchem die Verdünnung zunimmt. Während in verhältnißmäßsig concentrirten Gemischen (Nr. 1 bis 3) die Zersetzung des Hyperoxyds nach 5 Stunden eine fast vollständige war und bei einem Gehalt von 2 Mgrm. H_2O_2 in 100 CC. (Nr. 7) sich bereits mehr als 80 pC. H_2O_2 zersetzt hatten, waren bei einer viermal stärkeren Verdünnung ($1/20000$ H_2O_2 ; siehe Nr. 8) in derselben Zeit weniger als 40 pC. H_2O_2 *) zersetzt.

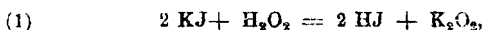
Ueber die Mengen Jodkalium, welche sich bei der „Katalyse“ des Hyperoxyds zersetzt hatten, giebt die Columne der Tabelle unter J Aufschluß. Die Zahlen sind wegen der theil-

*) Versuchen zufolge, welche ich über die quantitative Bestimmung von H_2O_2 durch HJ angestellt habe, wird bei diesem Verdünnungsgrad viel zu wenig H_2O_2 gefunden, woraus folgt, daß in obigem Versuch (Nr. 8) sehr erheblich weniger als 40 pC. (wahrscheinlich nicht mehr als 25 pC.) H_2O_2 durch KJ zersetzt war.

weis höchst geringfügigen Mengen, die sie repräsentiren, nur als approximativ zu betrachten. Sie zeigen aber, daß die Menge des sich zersetzenden Jodkaliums nur eine äußerst geringe sein kann, daß sie jedoch mit dem Grade der Verdünnung wächst. In den Versuchen mit concentrirten Lösungen kann sie nur eine Spur genannt werden. In Versuch Nr. 8, also bei der größten Verdünnung, repräsentirt die in dem Gemisch der ursprünglich neutralen Lösung ausgeschiedene Menge Jod, folglich auch die Menge des zersetzten Jodkaliums nur etwa den zwanzigsten Theil derjenigen Menge, welche dem zugefügten Wasserstoffhyperoxyd äquivalent ist.

Wie ist nun die im Vorstehenden festgestellte Einwirkung des Jodkaliums auf Wasserstoffhyperoxyd zu erklären?

Offenbar nicht, wie es Weltzien (a. a. O.) thut, welcher meint, daß die Reaction sich in drei Phasen vollziehe, daß in der ersten eine gewisse Menge Jodkalium mit einer äquivalenten Menge Hyperoxyd Jodwasserstoff und Kaliumdioxyd bilden :



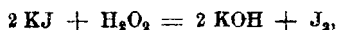
in der zweiten das letztere mit Wasser Metallhydrat und Sauerstoff gebe :



in der dritten aber der Sauerstoff aus Jodwasserstoff Jod aus-, scheidet :



aus welchen Gleichungen man durch Elimination erhalte :

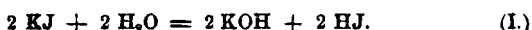


Diese Erklärung ist unstatthaft, erstens, weil sie die Weltzien und, wie es scheint, auch Anderen freilich unbekanntes Thatsache der bei dieser Reaction auftretenden Sauerstoffausscheidung unberücksichtigt läßt, und zweitens, weil sie die

wie ich in meiner zweiten Abhandlung *) gezeigt habe, *falsche* Voraussetzung macht, daß die alkalischen Dioxyde *momentan* von Wasser unter Sauerstoffausscheidung zersetzt werden.

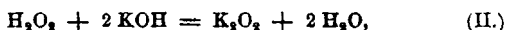
Ich glaube den Vorgang vielmehr folgendermaßen erklären zu dürfen, indem ich mich dabei auf keinerlei Hypothesen, sondern auf Thatsachen stütze.

Indem sich Jodkalium in Wasser löst, zersetzt es sich mit letzterem zum Theil in Säure und Basis :

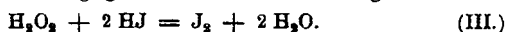


Die Menge des Salzes, welche diese Dissociation erleidet, ist abhängig von der relativen Menge des Wassers, d. i. je verdünnter die Lösungen sind, desto mehr Salz ist in ihnen zersetzt **).

Auf jedes der Producte dieser Zersetzung wirkt nun das Wasserstoffhyperoxyd ein, auf Kaliumhydrat, indem es Kaliumdioxyd bildet ***):



auf Jodwasserstoff dagegen unter Ausscheidung von Jod :



Das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Jod wirkt aber auf das alkalische Dioxyd nach der Gleichung :



eine Reaction, die gleichfalls festgestellt ist.

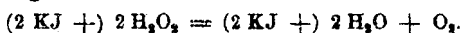
Das auf diese Weise regenerirte Jodkalium zersetzt sich wiederum mit Wasser nach (I.), die Producte dieser Zersetzung reagiren auf eine neue Menge Wasserstoffhyperoxyd

*) Diese *Annalen* **103**, 241.

**) Speciell für Jodkalium ist die Dissociation von neutralem Salz durch Wasser, soviel mir bekannt, zwar nicht bewiesen. Da sie jedoch für andere Salze (von H. Rose, Jacquelin, Dibbits, G. Wiedemann, Tichborne u. a.) festgestellt ist, so kann wohl nicht in Zweifel gezogen werden, daß Jodkalium sie gleichfalls erleidet.

***) Siehe meine zweite Abhandlung; diese *Annalen* **103**, 273 ff.

nach (II.) und (III.), dann vollzieht sich die Reaction (IV.) und so fort, und es ist ersichtlich, dafs ein und dieselbe Menge Jodkalium eine grofse Menge Wasserstoffhyperoxyd „katalysiren“ wird, denn durch Elimination erhalten wir aus obigen vier Gleichungen :



Auf diese Weise erklärt sich also die „Katalyse“ des Wasserstoffhyperoxyds durch Jodkalium durch eine Reihe normaler, rein chemischer Reactionen.

Allein die Katalyse ist in diesem Fall keine ganz vollständige, insofern als nach ihrem Vollzuge ein Theil der intermediären Zersetzungsproducte der katalysirenden Substanz, nämlich Jod und Alkali, wie der Versuch beweist, zurückbleiben und zwar desto mehr, je gröfser die Masse des Wassers ist, innerhalb deren sich der Procefs vollzieht. Ebenso ist die katalytische Zersetzung des Hyperoxyds desto weniger energisch und desto weniger vollständig, je gröfser die Verdünnung ist. Auch diese Thatsachen finden ihre völlig befriedigende Erklärung.

Denn wenn die Masse Wasser eine erhebliche ist, so wird (wegen der Dissociation des K_2O_2 in wässriger Lösung *) die Reaction (II.) sich nur mit einem Theil des nach (I.) gebildeten Kalis vollziehen, mit einem desto kleineren, je gröfser die Verdünnung ist; woraus sich erklärt, dafs das nach (III.) in Freiheit gesetzte Jod nicht sein Aequivalent Kaliumdioxyd vorfindet, sich daher nicht vollständig nach (IV.) mit Kalium verbinden kann, während andererseits eine entsprechende Menge Kaliumhydrat gleichfalls aus dem Actionskreis austritt. Dadurch erklärt sich, weshalb sowohl während als nach der

*) Siehe in meinen ersten beiden Abhandlungen die Bemerkungen über die Einwirkung des Wassers auf die trockenen Dioxyde des Baryums (diese Annalen 1893, 265 ff.), Natriums und Kaliums (diese Annalen 1893, 256 und 274 Anmerkung).

katalytischen Zersetzung die Flüssigkeit erstens freies Alkali und zweitens freies Jod *dauernd* enthält. Letztere beiden Körper können hier nebeneinander bestehen in Folge der Gegenwart einer relativ großen Masse Jodkalium, welches, wie Schönbein *) nachgewiesen hat, freies Jod vor der Einwirkung freien Kalis schützt.

Dafs aber der Procefs sich in dem Mafse langsamer vollzieht, als die Lösungen verdünnter werden, erklärt sich durch die Beobachtungen Vernon Harcourt's **), sowie meine eigenen (später mitzutheilenden), nach welchen die durch Gleichung (III.) repräsentirte Zersetzung desto langsamer vor sich geht, je verdünnter die Lösungen sind, was natürlich eine Verzögerung in der ganzen Reactionsreihe zur Folge haben mufs.

Dafs bei sehr weit geführter Verdünnung (in Lösungen, die weniger als 1 bis 2 Mgrm. H_2O_2 im Liter enthalten) keine Sauerstoffausscheidung mehr zu constatiren ist, kann folgendermassen erklärt werden. Mit der relativen Menge Wasser wächst auch die Menge der nach Gleichung (I.) resultirenden Zersetzungsproducte (KOH und HJ), diejenige der nach (II.) resultirenden (K_2O_2 und H_2O) nimmt dagegen ab, ja von einem gewissen Verdünnungsgrade an wird diese letztere (II.) Reaction überhaupt nicht mehr statthaben, nämlich von der Grenze an, wo für K_2O_2 die vollständige Dissociation (in KOH und H_2O_2) eintritt. Wenn sich aber kein K_2O_2 mehr bildet, so kann auch die Reaction (IV.) nicht mehr statthaben, d. i. es kann sich kein Sauerstoff mehr entwickeln und damit hört die Katalyse des H_2O_2 überhaupt auf. Aufser der ersten vollzieht sich dann nur noch die dritte Reaction, aber wahrscheinlich wird dabei nicht mehr alles H_2O_2 durch HJ zersetzt, so dafs also eine Flüssigkeit resultirt, in welcher gleich-

*) Schönbein, Journ. für prakt. Chemie **54**, 393.

***) Vernon Harcourt, Journ. of the chem. soc. [2] **5**, 476.

zeitig KJ, KOH, HJ, H_2O_2 und J_2 , ohne auf einander zu wirken, bestehen, indem sie durch die große Masse Wasser in einer Art Gleichgewichtszustand erhalten werden.

Dafs, wie oben angegeben, bei Verdünnungen, die eine gewisse Grenze überschreiten, nämlich in Lösungen, die weniger als ungefähr 10 Mgrm. H_2O_2 im Liter enthalten, auch die Intensität der durch das freie Jod erzeugten Gelbfärbung abnimmt, während sie diesseits dieser Grenze bei den aller verschiedensten Concentrationsgraden eine, dem Augenschein nach zu urtheilen, gleiche ist, wird dadurch zu erklären sein, dafs bis zu dieser Grenze die Mengen der nach den Gleichungen (I.) und (III.) sich bildenden Verbindungen proportional der Masse Wassers wachsen. Ueberschreitet dagegen der Verdünnungsgrad die bezeichnete Grenze, so findet einerseits der sich bildende HJ nicht mehr sein Aequivalent H_2O_2 vor, andererseits zersetzt sich das letztere mit HJ bei diesen starken Verdünnungsgraden auch nicht mehr ganz vollständig, weshalb denn auch eine relativ geringere Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Auf der zuletzt erwähnten Thatsache, dafs jenseits der genannten Grenze die Intensität der Färbung mit Zunahme der Verdünnung abnimmt, beruht die colorimetrische Methode, welche ich zur Bestimmung geringer Mengen H_2O_2 in atmosphärischen Niederschlägen und dergleichen in Vorschlag gebracht habe *). Die durch Jod allein hervorgebrachten Gelbfärbungen sind jedoch so schwach, dafs sie zu colorimetrischen Schätzungen wenig geeignet sind. Daher ist der Zusatz von Stärke geboten. Hier werden aber bei relativ höheren Gehalten, nämlich von 1 bis 10 Mgrm. H_2O_2 im Liter, die Färbungen wiederum allzutief, so dafs in diesen Fällen die Intensitätsunterschiede auch nur sehr schwierig wahrgenommen

*) Schöne, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1896 ff.

werden. Erst wenn die Gehalte geringer als 1 Mgrm. H_2O_2 im Liter werden, nimmt die Tiefe der Färbungen in einem so bedeutenden Grade ab, daß die colorimetrischen Bestimmungen sicher werden.

A n h a n g.

Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Haloïd- und Amphidsalzen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt.

Die im Vorstehenden constatirte „katalytische“ Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffhyperoxyd machte es wahrscheinlich, daß auch andere Haloïdsalze sich analog verhalten würden.

In der That sind Beobachtungen dieser Art bereits gemacht, aber, wie mir scheint, nicht richtig erklärt worden. Engler und Nasse *) fanden, daß eine wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff entwickelt, wenn man Chlorcalcium oder Chlorkalium bis zur Sättigung der Lösung einträgt. Sie sind der Ansicht, daß die Zerstörung des Hyperoxyds eine Wirkung der Wasser entziehenden Kraft der genannten Verbindungen ist.

Ich theile ein paar Versuche mit, die ich mit Bromkalium, Chlorkalium und Chlornatrium gemacht habe.

Zu je 5 CC. der fast gesättigten Lösungen dieser Salze wurde je 1 CC. einer fast neutralen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd gefügt, welche 0,0182 Grm. H_2O_2 enthielt. Dieselbe Menge des letzteren kam zur Controle zu gleichfalls 5 CC. reinen Wassers.

In der Mischung mit Bromkalium begann sofort eine stetige, wenngleich nicht sehr lebhaft Gasentwicklung.

Aus den Mischungen mit Chlorkalium und Chlornatrium entwickelte

*) Engler und Nasse, diese Annalen 154, 231.

sich gleichfalls Gas, jedoch weit langsamer, und zwar aus derjenigen mit Chlornatrium weniger, als der mit Chlorkalium.

Die Mischung mit reinem Wasser entwickelte gar kein Gas.

Die vier Mischungen blieben 22 Stunden lang an einem dunklen Ort bei ungefähr 20° C. stehen.

Ehe das unzersetzt gebliebene Wasserstoffhyperoxyd titirt wurde, prüfte ich Gemische mit Lackmuspapier; eine alkalische Reaction, wie sie beim Jodkalium beobachtet wird, konnte hier in keiner der Flüssigkeiten mit Sicherheit constatirt werden. Eben so wenig war eine Ausscheidung von freiem Brom oder Chlor zu beobachten.

Die Bestimmung des der Zersetzung entgangenen Wasserstoffhyperoxyds geschah hier mit Chamäleon. Die Lösungen wurden zu diesem Zweck mit einer sehr grossen Menge Wasser (die die Chlorverbindungen enthaltenden mit 2, die des Bromkaliums dagegen mit 4 Litern) gemischt, verdünnte Schwefelsäure zugefügt und titirt. Die Zersetzung des Hyperoxyds wurde dann als beendet betrachtet, wenn die rothe Färbung von 1 Tropfen überschüssigen Chamäleons wenigstens 1 Minute lang stehen blieb.

Die Mischung, welche enthielt	KBr	KCl	NaCl	H ₂ O
brauchte an KMnO ₄ *) in CC.	0,40	4,62	5,72	6,00;
daher ist zersetzt an H ₂ O ₂ in				
22 Stunden in Grammen	0,0170	0,0042	0,0009	0
daher ist zersetzt an H ₂ O ₂ in				
22 Stunden in Procenten	93,4	23,1	5,0	0.

Hieraus folgt, dafs das Bromkalium in 22 Stunden fast sämtliches Hyperoxyd „katalysirt“ hatte, während gleichzeitig durch Chlorkalium etwas weniger als der vierte Theil, durch Chlornatrium dagegen nur ein Zwanzigstel desselben zersetzt war und in der Mischung mit reinem Wasser keine Abnahme des Hyperoxyds nachgewiesen werden konnte.

Hiernach nimmt die Energie, mit welcher das Wasserstoffhyperoxyd von den Verbindungen der Halogene zersetzt wird, in dem Mafse zu, als das Atomgewicht der letzteren gröfser wird und Kaliumverbindungen scheinen energischer zu wirken als Natriumverbindungen.

*) Titer : 1 CC. KMnO₄ = 0,03997 Grm. Fe.

Diese Katalyse des Wasserstoffhyperoxyds, wie Engler und Nasse wollen, durch eine von den concentrirten Lösungen der Salze ausgeübte Wasserentziehung zu erklären, halte ich für nicht nöthig. Dafs andere wasserentziehende Substanzen, wie leichtlösliche Amphidsalze, concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, gleichfalls zersetzend wirken, beweist nichts. Mir scheint vielmehr, dafs die Aufschlüsse, welche wir über die katalytische Einwirkung des Jodkaliums erhalten haben, dazu benutzt werden können, die Wirkung anderer Salze, einschliesslich der Amphidsalze, in ähnlicher Weise zu erklären, wie ich es im Vorhergehenden bezüglich des Jodkaliums gethan habe. In den Amphidsalzen entspricht dem Halogen der Haloïdsalze ein Atomcomplex, welcher das Hyperoxyd des Säureradicals darstellt (z. B. SO_4 oder $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2$ in den Sulfaten). In neuester Zeit ist in der That von Berthelot *) eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels, welche man als ein Hyperoxyd des Sulfuryls $(\text{SO}_2)_2 \cdot \text{O}_2$ betrachten kann, isolirt erhalten worden. Die Existenz der Hyperoxyde organischer Säureradicalc ist schon vor längerer Zeit von Brodie **) festgestellt worden. Bekanntlich erklärt man häufig die bei der Electrolyse der Amphidsalze auftretenden Erscheinungen durch die Annahme solcher Atomcomplexe (z. B. „Sulfan“ SO_4), und die bereits 1864 von Brodie ***) ausgesprochene Ansicht, dafs die bei der Electrolyse stark schwefelsauren Wassers auftretende Verminderung der Sauerstoffausscheidung nicht, wie Meidinger †), Jamin ††)

*) Berthelot, Compt. rend. **86**, 20.

) Brodie, Journ. of the chem. soc. (2) **2, 266, auch Pogg. Ann. **121**, 372.

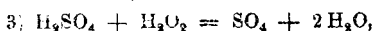
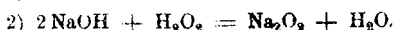
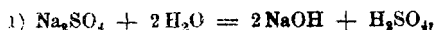
***) Brodie, Journ. of the chem. soc. [2] **2**, 293.

†) Meidinger, diese Annalen **88**, 69.

††) Jamin, Compt. rend. **88**, 390.

Leblanc *), Schönbein **), Janeczek ***) und Andere wollen, von Wasserstoffhyperoxyd bedingt ist, sondern im Wesentlichen in der Bildung eines Sulfurylhyperoxyds ihren Grund hat, ist durch die neuesten Untersuchungen Berthelot's †) experimentell bestätigt worden.

Die „katalytische“ Einwirkung eines Sulfats auf das Wasserstoffhyperoxyd kann hiernach durch folgende Reactionsschemata erklärt werden.



Dafs eine Reaction nach 3) bei der Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyddampfs auf concentrirte Schwefelsäure statt hat, darauf haben mich vielfache Beobachtungen bei Gelegenheit des Concentrirens von Hyperoxydlösungen im Vacuum über dieser Säure aufmerksam gemacht. Neuerdings hat auch Berthelot ††) die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Schwefels bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf concentrirte Schwefelsäure beobachtet, die er allerdings für identisch mit der von ihm auf anderem Wege erhaltenen Verbindung S_2O_7 hält.

Ich bin also der Meinung, dafs wenigstens die Brom- und Chlorverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden das Wasserstoffhyperoxyd in derselben Weise katalysiren, wie es oben bezüglich des Jodkaliums dargelegt ist.

*) Leblanc, Compt. rend. 30, 444.

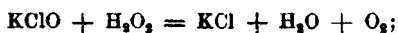
***) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 70, 82 ff.

****) Janeczek, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 0, 1018.

†) Berthelot, Compt. rend. 00, 71.

††) Berthelot, Compt. rend. 00, 20.

Dafs bei Verbindungen des Broms und Chlors keine Ausscheidung des Halogens und ebensowenig ein Auftreten freien Alkali's beobachtet wird, erklärt sich dadurch, dafs diese beiden Halogene mit dem Alkali Hypochlorit und Hypobromit neben Haloidverbindungen bilden und dafs für sie ein schützender Einfluss von Chlor- oder Brommetall auf das freie Halogen, welcher für Jod von Schönbein *) nachgewiesen ist, nicht besteht. Tritt hier noch die Bildung von Hypochlorit oder Hypobromit hinzu, so complicirt diefs nur den Procefs, ändert aber im Uebrigen an der Sache nichts weiter, da diese Salze mit dem Wasserstoffhyperoxyd sich gleichfalls zersetzen, unter Bildung von Chlormetall, Wasser und Sauerstoff, z. B.



die Endproducte der Zersetzung sind hier wie dort dieselben.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im October 1878.

*) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 34, 393.
