Salz durch Unkrystallisiren reinigt und aus demselben die Titansäure durch Ammonik fällt.

III. *Ueber Oxydation und Desoxydation, verursacht durch die alkalischen Superoxyde;*

von B. C. Brodie,

Mitglied d. Königl. Gesellschaft in London und Prof. d. Chemie an der Universität Oxford.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

In einer früheren Abhandlung ¹⁾ theilte ich der Royal Society die Resultate einer Untersuchung über die Ursache der gegenseitigen Zersetzung mit, welche zwischen den alkalischen Superoxyden und den Oxyden der weniger elektro-positiven Metalle statt findet. Diese Zersetzung, von der das erste Beispiel durch Thénard gelegentlich des Wasserstoffsuperoxydes entdeckt war, wurde als eine ausnahmsweise und abnorme angesehen, hatte als solche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen und war durch verschiedene Hypothesen erklärt worden.

Diese Erklärungen, welche zu zeigen suchten, daß die Erscheinungen durch Abstofsung ähnlich elektrisirter Theilchen oder mechanische Schwingungen der Molecüle verursacht waren, nahmen den abnormen Charakter an und bezweckten diese von andern chemischen Veränderungen lieber zu isoliren, als sie unter dieselben Gesetze zusammenzufassen.

In der oben erwähnten Abhandlung erlaubte ich mir darauf aufmerksam zu machen, daß diese Anschauungsweise der Zersetzungen eine irrige sey, daß jene Phänomene einen ganz normalen Charakter besitzen und als ein be-

1) *Philosophical Transactions* 1850, *Part II*, p. 759.

sonderer Fall jener allgemeinen Gesetze zu betrachten seyen, welchen alle chemischen Veränderungen unterworfen sind. Zufolge der dort entwickelten Ansichten ist jede chemische Veränderung als bestimmt betrachtet durch die gegenseitige Anziehung der Massentheilchen, die sich in entgegengesetzten polaren Zuständen befinden. Man kann *a priori* keine Muthmaßung aufstellen, dafs gewisse Theilchen für die Polarisation empfänglich sind und andere nicht; dieser Punkt kann nur durch's Experiment bestimmt werden. Ich führte verschiedene Beispiele auf, welche beweisen, wie jetzt allgemein zugegeben wird, dafs die elementaren Körper im Augenblicke der chemischen Veränderung dieselben Erscheinungen der Polarisation zeigen und denselben Gesetzen der Diäresis und Synthesis unterworfen sind, wie die übrigen chemischen Substanzen. Wenn also nach diesen Ideen das Gewicht zweier Volumina (eines Molecüls) Sauerstoff O_2 in der Beziehung zu dem Gewichte zweier Volumina (eines Molecüls) Wasser H_2O steht, dafs in ersterem von 16 Th. Sauerstoff an Stelle von 2 Th. Wasserstoff des letzteren getreten sind, so würde man die Reactionen der Superoxyde aufeinander einerseits und die Bildung oder Zersetzung des Wassers anderseits in ganz analoger Weise betrachten können. Bei ersteren würden die zwei Atome Sauerstoff dieselben Functionen erfüllen und sich beziehungsweise in denselben polaren Zuständen befinden, wie die zwei Atome Wasserstoff und das eine Atom Sauerstoff beim Wasser.

Diese Theorie ist mit keiner besondern Hypothese über die Natur des Sauerstoffs und des Wassers verknüpft, aber sie stellt fest, dafs, wenn wir eine gewisse Behauptung über die moleculare Natur des Wassers aufstellen, wir in Uebereinstimmung ähnliche parallele Behauptungen über die moleculare Natur des Sauerstoffs machen müssen. Unsere molecularen Hypothesen mögen sich ändern, aber dieses Verhältniß wird dennoch bleiben.

Ansichten über die Polarisation des Sauerstoffs und die Ursache der durch die alkalischen Superoxyde veran-

laſten Zersetzungen, welche zum groſſen Theile mit dem Vorhergehenden identisch sind, und in denen dieselbe Sprache und dieselbe Bezeichnung angewandt wird, sind kürzlich von Schönbein, Professor der Chemie in Basel, mit beträchtlicher Prätension als neu und von ihm selbst herrührend veröffentlicht worden¹⁾. Dieser Chemiker kann schwerlich von der erwähnten Abhandlung Kenntniſs haben, da er auf sie in seinen zahlreichen Publicationen keine Andeutung macht. Die Reclamation einer Priorität von zehn Jahren dürfte wohl kaum noch besonders erforderlich seyn, aber ich bin gezwungen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Gegenstände zu lenken, um selbst nicht für Jemand gehalten zu werden, der sich die Ideen und Entdeckungen eines andern ohne Anerkennung aneignet.

Die Zersetzung der alkalischen Superoxyde durch Silberoxyd und andere ähnliche Körper ist durch den Umstand verwickelt, daſs die Superoxyde nicht allein durch das metallische Oxyd, sondern durch das reducirte Silber zersetzt werden, welches ein nothwendiges Product der Einwirkung ist. Ferner verursacht wahrscheinlich das Silberoxyd noch eine besondere Zersetzung, welche man als die katalytische zu bezeichnen pflegt. Diefes beeinträchtigt das Resultat; die Quantität des entwickelten Sauerstoffs hängt von der relativen Geschwindigkeit ab, mit der diese beiden Zersetzungsformen auftreten, und während die Reduction in gleichen Atom - Verhältnissen niemals überschritten wird, und durch gewisse Modificationen des Experiments sehr nahe erreicht werden werden mag, so ist sie doch niemals vollkommen erreicht, denn die katalytische Einwirkung kann nicht ganz aufgehoben werden, so daſs im Experimente der Total-Verlust des Sauerstoffs vom Silberoxyd das Verhältniſs repräsentirt, welches zwischen diesen zwei gleichzeitig

1) Annalen der Chemie, Bd. 118, S. 157, 18, Schönbein, »Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren etc«. Desgleichen Phil. Mag. Ser. 4 vol. XVI p. 178, 18, »Further Observations on the Allotropic Modifications of Oxygen etc.«

auf tretenden Zersetzungsformen existirt, und welches einerseits zwischen den Gränzen der Unendlichkeit oder der katalytischen Einwirkung, anderseits zwischen der Reduction in Atom-Verhältnissen schwankt.

Dafs dies der wahre Grund der Erscheinung ist, ersieht man aus der Thatsache, dafs, wo diese störenden Ursachen nicht existiren, die Zersetzung in einfachen Atom-Verhältnissen stattfindet. Dies wurde bewiesen durch die Zersetzung des Bariumsuperoxyds durch Iod bei Gegenwart von Wasser. Das Endresultat dieser Einwirkung wird durch die Gleichung ausgedrückt:

Die Wirkung kann angesehen werden, als ob sie durch die Zersetzung und Neubildung von Wasser stattfindet nach den zwei Gleichungen:

Der parallele Charakter zwischen dieser Reaction und der Reduction von Metalloxyden ist hinreichend klar. Nichtsdestoweniger war es wünschenswerth, die normale Veränderung beim Oxyde selbst genau zu verwirklichen und einen Fall zu entdecken, in dem die katalytische Einwirkung ausgeschlossen seyn würde.

In der angeführten Abhandlung erwähnte ich verschiedener Beispiele von der Zersetzung alkalischer Superoxyde, die durch die Einwirkung oxydirender Substanzen in wässriger Lösung hervorgebracht wird, wie z. B. die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chlor und durch Uebermangansäure und die des Bariumsuperoxyds durch unterchlorigsaure Alkalien und durch Ferricyankaliumlösung. Diese Reactionen sind frei von den vorhin erwähnten verwickelten Verhältnissen. Die gegenwärtige Abhandlung enthält eine Untersuchung verschiedener dieser Zersetzungen. Man wird sehen, dafs sie dem Normal-Gesetze der chemischen Wechselwirkung folgen, so dafs die zwei Substanzen, die der Veränderung unterliegen, in einem einfach atomistischen Verhältnisse zersetzt werden, und dafs

sie sich von andern chemischen Veränderungen in keiner einzigen Beziehung unterscheiden und zu ihrer Erklärung keiner besondern Hypothese bedürfen.

Das von Barreswil entdeckte Experiment der Reduction des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure bietet Berührungspunkte von besonderm Interesse dar. Wir haben in diesem Falle eine Einwirkung, die je nach dem Verhältnisse der zersetzenden Substanzen, die zugegen sind, variiert und deshalb einen abnormen Charakter zu haben scheint, die indessen, wie eine genaue Untersuchung gezeigt hat, dem atomistischen Gesetze unterworfen ist und in zwei einfache Reactionen zerlegt werden kann.

Nach den Wirkungen der Reduction fahre ich fort, die Wirkungen der Oxydation durch alkalische Superoxyde zu betrachten, die eine besondere theoretische Wichtigkeit haben. Man hat gewisse Theorien über die verschiedene Natur des Sauerstoffs in den verschiedenen Classen von Superoxyden gebildet, die auf eine Verschiedenheit in den Eigenschaften dieses Sauerstoffs gegründet sind. Es wird gezeigt werden, das die Verschiedenheit der Eigenschaften, zu deren Erklärung diese Hypothesen erfunden sind, nicht existiren, und dafs durch eine zweckmäfsige Abänderung der Umstände die Resultate der Oxydation durch Mangansuperoxyd gleichfalls durch Bariumsuperoxyd erzielt werden können.

Schließlich werde ich einige Experimente über die katalytische Zersetzung dieser Classe von Superoxyden auführen, die in der Absicht angestellt waren, die Ursache dieser Wirkung, so wie ihre Beziehungen zu den festgestellten Eigenschaften der Superoxyde zu entdecken. Diese Form der Zersetzung halte ich für die Folge jener doppelten Function von Oxydation und Reduction, welche dieser Gruppe von Substanzen eigen ist.

In den folgenden Experimenten, welche mit Hülfe titrirter Lösungen gemacht sind, war die Quantität der an-

gewandten Lösung vermittelt einer Reihe von sorgfältig calibrirten Pipetten gemessen, welche die Einrichtung besaßen, daß der Rauminhalt einer jeden ein genaues Multiplum vom Rauminhalte der kleinsten Pipette war. Der Rauminhalt dieser Pipette, welchen ich mit P bezeichnen werde, war gleich 4,55 Cubikcent. Die andern Pipetten waren mit $2P$, $3P$ $10P$ etc. bezeichnet.

Die zum Titriren mit übermangansaurem Kali angewandte Bürette war mit einem Glashahn versehen; sie war getheilt und calibrirt in derselben Weise wie eine Röhre für Gasanalysen. Die Ablesungen wurden mit einem Fernrohr gemacht.

Das angewandte Bariumsuperoxyd war durch Fällung bereitet, nach Art einer andern Orts beschriebenen Methode. Es war frei von allen Unreinigkeiten, mit Ausnahme einer Spur von kohlensaurem Baryt. Wenn von einer Lösung von Bariumsuperoxyd gesprochen wird, so hat man eine Lösung von Bariumsuperoxyd in verdünnter Salzsäure zu verstehen.

Die Lösungen des Natriumsuperoxyds waren durch Digestion des feuchten und frisch gefällten Bariumsuperoxydhydrats mit kohlensaurem Natron, und durch Abfiltriren vom gebildeten kohlensauren Baryt, oder in einigen Fällen durch Fällung und späteres Filtriren einer salzsauren Lösung von Bariumsuperoxyd durch kohlensaures Natron dargestellt.

Meinem Assistenten, Hrn. F. Schickendanz, fühle ich mich für die Geschicklichkeit und Sorgfalt in der Ausführung der zahlreichen Experimente und Berechnungen im Laufe der folgenden Untersuchung, von denen nur ein kleiner Theil hier registrirt ist, sehr verpflichtet.

1. Zersetzung einer Lösung von Bariumsuperoxyd durch Uebermangansäure.

Wenn eine Lösung von übermangansaurem Kali mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gemischt wird, so

erfolgt eine Zersetzung der beiden Substanzen. Sauerstoff wird entwickelt und eine farblose Lösung gebildet, die das Salz des Manganoxyduls enthält.

Das Verhältnifs, in dem die Substanzen in dieser Reaction zersetzt sind, wurde auf folgende Weise bestimmt.

Ein Theil von reinem Bariumsuperoxyd wurde in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst; eine gemessene Quantität dieser Auflösung wurde durch Iodwasserstoffsäure zersetzt und der Betrag von gebildetem Iod mit schwefliger Säure nach Bunsen's Methode bestimmt

Eine gemessene Quantität der Lösung von übermangansaurem Kali wurde durch Iodwasserstoffsäure zersetzt, und das gebildete Iod nach derselben Methode bestimmt.

Eine gemessene Quantität der Wasserstoffsuperoxydlösung wurde durch die Lösung von übermangansaurem Kali zersetzt, die man aus der Bürette solange zusetzte, bis die Lösung eben gefärbt war.

Wenn nun s die Theile einer titrirten Iodlösung sind, erforderlich zur Zersetzung von 1 Cubikcent. der Wasserstoffsuperoxydlösung, und s_1 die Theile der Iodlösung, erforderlich zur Zersetzung von 1 Cubikcent. der Lösung von übermangansaurem Kali, wo s und s_1 nach der gewöhnlichen Formel

$$s = \frac{n(t-t_1)}{p}$$

bestimmt sind, und wenn m die durch die Uebermangansäure zersetzten Theile der Wasserstoffsuperoxydlösung sind, und m_1 die zu deren Zersetzung erforderlichen Theile der Lösung des übermangansauren Kalis, und wenn x das Verhältnifs des vom Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffquantums zu dem vom übermangansauren Kali entwickelten ist, dann ist:

$$x = \frac{m s}{m_1 s_1}$$

Zwei verschiedene Reihen von Experimenten ergaben die folgenden Resultate:

$$\begin{array}{ll} \text{I. } s = 14,1145 & s_1 = 14,127 \\ m = 4,91 & m_1 = 4,9025; \end{array}$$

woraus

$$x = 1,0007.$$

$$\begin{array}{ll} \text{II. } s = 35,945 & s_1 = 14,8 \\ m = 4,91 & m_1 = 14,919; \end{array}$$

woraus

$$x = 0,9945.$$

Dieses Experiment gewährt eine einfache und genaue Methode, den absoluten Betrag an Sauerstoff in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Titrirung mit einer Lösung von übermangansaurem Kali zu bestimmen.

Wenn e die Menge Sauerstoff ist, die 1 Cubikcent. übermangansaures Kali enthält, und y die Menge Sauerstoff in 1 Cubikcent. des Superoxyds, dann ist

$$y = \frac{m_1}{m} e.$$

In den früheren, oben angeführten Experimenten enthält 1 Cubikcent. der Iodlösung 0,00243 Grm. Iod, die 0,00017905 Grm. Sauerstoff äquivalent sind.

Daher ist:

der Sauerstoff in 1 Cubikcent. des übermangansauren Kalis, durch Iod bestimmt = 0,000517 Grm.; der Sauerstoff in 1 Cubikcent. des Wasserstoffsuperoxyds, durch Iod bestimmt = 0,0005147 Grm.;

und

der Sauerstoff in 1 Cubikcent. des Wasserstoffsuperoxyds, durch übermangansaures Kali bestimmt = 0,0005144 Grm.

Die obigen Experimente beweisen, daß in dieser Zersetzung die sich zersetzenden Substanzen gleiche Quantitäten Sauerstoff¹⁾ entwickeln. Das Endresultat der Reaction mag so ausgedrückt werden:

Ich habe dieses Experiment in mannigfacher Weise abgeändert, so daß ich das Wasserstoffsuperoxyd zum über-

1) Diese Reaction mit demselben Resultate ist gleichfalls von Ashoff untersucht worden. — *Répertoire de Chimie pure*, vol. III p. 296.

mangansauren Kali gab, oder dadurch, daß ich die Lösungen außerordentlich verdünnt oder außerordentlich concentrirt machte, in der Absicht eine Verschiedenheit in der Reaction zu veranlassen, aber stets habe ich ein und dasselbe Resultat erhalten. Obgleich die obige Gleichung genau das Endresultat der Zersetzung ausdrückt, so haben wir nicht zu glauben, daß die fünf Moleküle Sauerstoff auf einmal ausgeschieden sind, vielmehr geht die Substanz der Reihe nach durch fünf Stadien der Desoxydation, die einander sehr rasch folgen. Wenn zu einem Ueberschuß einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali eine alkalische Lösung von Natriumsuperoxyd gefügt ist, so wird Sauerstoff ausgeschieden. Die Lösung bleibt jedoch klar, nimmt aber die charakteristisch grüne Farbe des mangansauren Kalis an. Nach dem Zufügen einer weiteren Portion von alkalischem Superoxyde wird wieder Sauerstoff ausgeschieden, die Lösung wird farblos und das Mangansuperoxydhydrat niedergeschlagen. Wenn dieser Niederschlag zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gefügt wird, so wird nochmals Sauerstoff ausgeschieden, beide Superoxyde sind zerstört, und eine Lösung eines Manganoxydulsalzes gebildet. Dieser Versuch zeigt die aufeinanderfolgende Bildung und Reduction eines jeden dieser Oxyde, ehe das Endresultat erhalten ist.

2. Zersetzung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferricyankalium.

Wenn eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit einer sauren Lösung von Ferrocyankalium gemischt ist, so findet eine Oxydation statt und das Ferrocyankalium geht in Ferricyankalium über. Diese Einwirkung erfordert Zeit und findet in verdünnten Lösungen mit äußerster Langsamkeit statt.

Wenn anderseits ein alkalisches Superoxyd mit einer alkalischen oder neutralen Lösung von Ferricyankalium gemischt ist, so findet die umgekehrte Einwirkung statt; Sauer-

stoff wird entwickelt und das Ferricyankalium geht in Ferrocyanalium über.

Das Verhältniß, in dem die Substanzen bei dieser Reaction zersetzt werden, wurde in folgender Weise bestimmt.

Es wurde eine Lösung von Ferricyankalium gemacht, von der der Gehalt, in einer titrirten Lösung von übermangansauerm Kali ausgedrückt, auf folgende Weise ermittelt war. Eine gemessene Menge der Lösung wurde durch Hinzufügen eines grossen Ueberschusses von frisch gefälltem Bariumsuperoxydhydrat in Ferrocyanalium verwandelt; die Lösung wurde gekocht bis der Ueberschufs des Bariumsuperoxyds vollständig zersetzt war, und die Menge des gebildeten Ferrocyanaliums vermittelst der titrirten Lösung von übermangansauerm Kali bestimmt. ¹⁾

Eine gemessene Menge einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, deren Werth nach dem vorhin beschriebenen Verfahren bestimmt und in derselben Lösung von übermangansauerm Kali ausgedrückt war, wurde durch einen Ueberschufs von Barytwasser gefällt. Hierzu wurde nach und nach mit Hülfe einer Pipette eine gemessene Menge der Ferricyankaliumlösung gegeben. Nach dem Experimente wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und angesäuert. Der Ueberschufs des Superoxyds und das vorhandene Ferrocyanalium wurde vermittelst derselben Lösung von übermangansauerm Kali bestimmt.

Es ist klar, dafs die letzte Hinzufügung von übermangansauerm Kali zwei Resultate bewirken wird, die Zersetzung des Ueberschusses von Superoxyd, und die Zurückführung des gebildeten Ferrocyanaliums in den Zustand von Ferricyankalium.

Da das Ferrocyanalium in einer sauren Lösung durch das Wasserstoffsuperoxyd zu Ferricyankalium oxydirt wird, so wird ein Theil des reducirten Ferrocyanaliums jene Verwandlung erlitten haben und ein aequivalenter Theil des Wasserstoffsuperoxyds verschwunden seyn.

1) Diefs bietet eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung des Ferricyankaliums dar.

Setzen wir jetzt $s =$ den Theilen der Lösung vom übermangansäuren Kali, die einem Theil der Lösung des angewandten Wasserstoffsuperoxyds äquivalent sind, und $s_1 =$ den Theilen der Lösung des übermangansäuren Kalis, die einem Theile der Lösung des angewandten Ferricyankaliums äquivalent sind, setzen wir ferner $m =$ den Theilen der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, und $m_1 =$ den Theilen der Lösung des beziehungsweise zersetzten Ferricyankaliums, sey endlich $x =$ dem Verhältnisse des vom Wasserstoffsuperoxyde entwickelten Sauerstoffs zu dem Sauerstoff, der von der Lösung des Ferricyankaliums entwickelt ist, dann ist:

$$x = \frac{ms}{m_1 s_1}.$$

Der Werth von ms wurde folgendermaßen festgestellt:

Wenn wir $n =$ den Theilen der Lösung des im Experimente angewandten Wasserstoffsuperoxyds setzen, und $p =$ den Theilen der Lösung des nach der Beendigung der Reaction erfordernten übermangansäuren Kalis, so ist

$$ms = ns - p + m_1 s_1,$$

weshalb

$$x = 1 + \frac{ns - p}{m_1 s_1}.$$

In dem zweiten der folgenden Experimente war das Ferricyankalium im Ueberschuß genommen. Das Experiment war wie zuvor angestellt, mit der Ausnahme, daß die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, nachdem sie fast neutral gemacht, in die Lösung des Ferricyankaliums getropft worden war. Alles Superoxyd ist zersetzt, in welchem Falle

$$n = m, \quad m_1 s_1 = p,$$

und

$$x = \frac{ms}{p}$$

ist.

$$\begin{array}{ll} \text{I. } s = 1,06 & s_1 = 0,4 \\ n = 10 & m_1 = 10 \quad p = 10,6 \\ & x = 1,0000. \end{array}$$

$$\text{II. } s = 0,76, \quad p = 7,6$$

$$n = m = 10$$

$$x = 1,0000.$$

Ich habe die Form dieser Experimente auf mannigfaltige Weise umgeändert, ohne irgend welche Verschiedenheit in dem resultirenden Werthe von x zu erreichen.

Das Endresultat der Zersetzung ist in der Gleichung dargestellt:

3. Zersetzung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch unterchlorigsauren Baryt.

Wenn Bariumsuperoxyd mit einer alkalischen unterchlorigsauren Lösung vermischt wird, so entwickelt sich Sauerstoff, und beide Substanzen werden zersetzt.

Die folgenden Experimente sind mit unterchlorigsaurem Baryt gemacht. Er wurde durch Hindurchleiten von Chlor durch eine Lösung von Barythydrat bis zur vollständigen Sättigung bereitet. Der Ueberschufs an Chlor wurde späterhin durch einen Luftstrom ausgetrieben.

Die Menge des in Lösung befindlichen unterchlorigsauren Baryts war durch dessen Zersetzung mit Iodwasserstoffsäure nach der Bunsen'schen Methode bestimmt.

Der Werth der Wasserstoffsuperoxydlösung war wie früher mit übermangansaurem Kali bestimmt.

Wenn das Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschufs genommen war, so wurde eine gemessene Menge der Lösung durch eine Barythydratlösung gefällt. Hierzu wurde eine gemessene Menge der unterchlorigsauren Lösung mit einer Pipette gegeben. Nach der Zersetzung wurde der Ueberschufs des Bariumsuperoxyds mittelst Uebermangansäure bestimmt, nachdem die Lösung zuvor verdünnt und angesäuert worden war.

Wenn unterchlorigsaurer Baryt im Ueberschufs genommen war, so wurde eine gemessene Quantität der Lösung mit Barytwasser stark alkalisch gemacht, und die gemessene

Quantität der Wasserstoffsuperoxydlösung mittelst einer Pipette hinzugefügt. Der Ueberschuß vom gegenwärtigen unterchlorigsauren Baryt wurde nach der Zersetzung durch die Iod-Methode bestimmt.

Setzen wir in dem ersten Falle:

s = den Theilen des übermangansäuren Kalis, die erforderlich sind zur Zersetzung von einem Theile des angewandten Wasserstoffsuperoxyds;

s_1 = den Theilen des übermangansäuren Kalis, die einem Theile der Lösung des angewandten unterchlorigsauren Baryts äquivalent sind, berechnet aus der Bestimmung mit Iod;

m = den Theilen der zersetzten Superoxydlösung;

m_1 = den Theilen der zersetzten unterchlorigsauren Lösung;

x = dem Verhältnisse der vom Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Menge Sauerstoff zu der vom unterchlorigsauren Baryte entwickelten, so ist

$$x = \frac{ms}{m_1 s_1},$$

wo, wenn wir n = den Theilen der im Experimente angewandten Superoxydlösung setzen, und p = den Theilen des übermangansäuren Kalis, die erforderlich sind, den Ueberschuß des Bariumsuperoxyds nach der Zersetzung zu zersetzen,

$$ms = ns - p$$

und

$$x = \frac{ns - p}{m_1 s_1}$$

ist.

In dem zweiten Falle, wo der unterchlorigsaure Baryt im Ueberschuß genommen war, möge

s = den Theilen der titrirten Iodlösung seyn, die einem Theile der Wasserstoffsuperoxydlösung äquivalent sind;

s_1 = den Theilen derselben Lösung, die einem Theile der unterchlorigsauren Lösung äquivalent sind;

m = den Theilen der im Experimente angewandten Superoxydlösung;

m_1 = den Theilen der zersetzten unterchlorigsauren Lösung;

dann ist, wie zuvor

$$x = \frac{ms}{m_1 s_1},$$

wo, wenn wir n_1 = den Theilen des im Experimente angewandten unterchlorigsauren Baryts setzen und p_1 = den Theilen der Iodlösung, die nach dem Versuche dem Ueberschusse des gegenwärtigen unterchlorigsauren Baryts aequivalent sind,

$$m_1 s_1 = n_1 s_1 - p_1$$

und

$$x = \frac{ms}{n_1 s_1 - p_1}$$

ist.

I. Bariumsuperoxyd im Ueberschusse.

$$(1) \quad n = 20 \qquad m_1 = 10$$

$$s = 1,015 \qquad s_1 = 1,1113 \qquad p = 9,2$$

$$ms = ns - p = 20,3 - 9,2 = 11,1$$

$$x = 0,997$$

$$(2) \quad n = 2 \qquad m_1 = 2$$

$$s = 4,905 \qquad s_1 = 0,9314 \qquad p = \begin{cases} 7,923 \\ 8,005 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{Mittel} \\ 7,964 \end{matrix}$$

$$ms = ns - p = 1,846$$

$$x = 0,99.$$

II. Unterchlorigsaurer Baryt im Ueberschusse.

$$m = 10 \qquad n_1 = 30 \qquad p_1 = \begin{cases} 32,25 \\ 32,4 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{Mittel} \\ 32,325 \end{matrix}$$

$$s = 3,0126$$

$$s_1 = 3,124$$

$$m_1 s_1 = 30,155$$

$$x = 0,999$$

Das Endresultat ist daher in beiden Fällen der Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt

Durch ähnliche Experimente habe ich festgestellt, dafs ein Aequivalent Chlor in wässriger Lösung ein Aequiva-

lent Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung zersetzt

Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd.

Der Charakter der vorhergehenden Reactionen ist ein normaler. Das Wasserstoffsuperoxyd und die Uebermangansäure oder eine alkalische unterchlorigsaure Lösung sind in einfachen Atomverhältnissen gleichzeitig zersetzt und die Bildung des entwickelten Sauerstoffs ist dem allgemeinen Gesetze der Atomverbindungen unterworfen. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure besitzt einen scheinbar anomalen Charakter, und nur durch ein aufmerksames Studium der Reaction ersieht man, dafs sie zu derselben Classe wie die vorhergehenden gehört.

Barreswil machte die interessante Beobachtung, dafs Chromsäure in einer sauren Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird und eine wenig beständige blaue Verbindung bildet, welche sich schnell unter Entwicklung von Sauerstoffgas zu Chromoxyd zersetzt. Die Natur dieser Verbindung ist unbekannt. Barreswil glaubte nachweisen zu können, dafs man sie für eine Chromverbindung zu halten habe, die der Uebermangansäure entspricht. Aber er war mit den besonderen Umständen bei der Reaction nicht bekannt.

Durch Versuche, deren genauere Beschreibung überflüssig wäre, hatte ich ermittelt, dafs die durch dieselbe Menge Chromsäure zersetzte Menge Wasserstoffsuperoxyd je nach dem Verhältnisse der beiden Substanzen bei der Mischung variiren könne. Ich stellte deshalb eine Reihe von Versuchen mit der Absicht an, das Gesetz dieser Einwirkung zu bestimmen.

Die absolute Menge der angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung war in jedem Experimente dieselbe, nämlich 20 P., oder sehr nahe 100 Cubikcent. Diese Lösung war aus drei Theilen zusammengesetzt; aus einer titrirten Lösung Wasserstoffsuperoxyd, aus verdünnter Salzsäure und aus

Wasser. Man sieht sofort, wie mittelst der oben erwähnten Reihe calibrirter Pipetten das Volum dieser Lösung constant erhalten werden konnte, während man darin den Betrag an Wasserstoffsuperoxyd veränderte. Die angewandte Salzsäure war außerordentlich verdünnt, und dasselbe Quantum von Säure wurde in jedem Experimente gebraucht. Ich ermittelte jedoch, daß die absolute Menge der gebrauchten Salzsäure, innerhalb beträchtlicher Gränzen keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Reaction hatte. In diese Lösung, die sich in einer kleinen Flasche befand und während des Experiments in einer sehr schnellen Bewegung erhalten wurde, wurde die Chromsäurelösung aus der Pipette in der sie gemessen war, frei laufen gelassen. Nachdem die erste heftige Sauerstoffentwicklung aufgehört hatte, und die blaue Farbe verschwunden war, wurde die Lösung 16 bis 18 Stunden stehen gelassen und der Ueberschuß des Wasserstoffsuperoxyds dann in der unten beschriebenen Weise bestimmt. Bei verdünnten Lösungen ist für die Vollendung der Reaction eine sehr beträchtliche Zeit erforderlich.

Wenn die Chromsäure im Ueberschuß vorhanden war, so wurde das Experiment in einer genau ähnlichen Weise angestellt, indem die Chromsäurelösung auf das Normal-Maß von 20 P. gebracht war. Das Resultat blieb genau dasselbe, ob man das Wasserstoffsuperoxyd allmählich in die Chromsäure tropfen oder frei aus der Pipette hineinlaufen ließ. Ueber den Einfluß der Verdünnung und Temperatur bin ich jetzt noch nicht im Stande mit Entschiedenheit zu sprechen; aber die Lösung kann jedenfalls beträchtlich verdünnt seyn (z. B. mit einem gleichen Volum Wasser gemischt), ohne wahrnehmbare Verschiedenheit in den Resultaten zu zeigen.

Der Werth der angewandten Wasserstoffsuperoxydlösungen und der Chromsäure war mittelst derselben titrirten Iodlösung bestimmt; in derselben Weise wurde der Ueberschuß der einen oder der anderen nach der Zer-

setzung des Wasserstoffsuperoxyds oder der Chromsäure¹⁾ bestimmt.

Setzen wir nun

s = den Theilen der Iodlösung, die einem Theile der angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung aequivalent sind;

s_1 = den Theilen derselben Lösung, die einem Theile der angewandten Chromsäurelösung aequivalent sind;

m = den Theilen der im Experimente zersetzten Wasserstoffsuperoxydlösung;

m_1 = den Theilen der in demselben Experimente zersetzten Chromsäurelösung;

x = dem Verhältnisse des vom Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffs zu dem in demselben Experimente von der Chromsäure entwickelten Sauerstoffe; dann ist

$$x = \frac{m s}{m_1 s_1}.$$

Setzen wir desgleichen

n = den Theilen des im Experimente verwandten Wasserstoffsuperoxydlösung;

n_1 = den Theilen der in demselben Experimente angewandten Chromsäurelösung;

r = dem Verhältnisse des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs zu dem in der Chromsäure, die im Experimente verwandt wurde, enthaltenen Sauerstoffe; dann ist

$$r = \frac{n s}{n_1 s_1}.$$

Dieses Verhältniß werde ich das »Verhältniß der Masse« nennen.

Setzen wir ferner:

- 1) Chromsäure kann nach dieser Methode nicht genau bestimmt werden wenn die Lösung sehr verdünnt ist. In starken Lösungen ist der Fehler unmerkbar, wie ich durch's Experiment direct ermittelt habe. Aehnliche Schwierigkeiten treten auf, wenn man eine Wasserstoffsuperoxydlösung durch eine türrte Lösung von schwefeliger Säure direct bestimmen will. Um ein sicheres und genaues Resultat zu erhalten, muß das Wasserstoffsuperoxyd erst durch Iodwasserstoffsäure zersetzt und das gebildete Iod durch schwefelige Säure bestimmt werden.

p = den Theilen der Iodlösung die dem Ueberschusse des Wasserstoffsuperoxyds nach der Vollendung der Zersetzung aequivalent sind;

p_1 = den Theilen der Iodlösung ¹⁾ die dem Ueberschusse der Chromsäure nach Vollendung des Experiments aequivalent sind, wie durch die Formel $p = n\dot{s} - t_1$ bestimmt war;

dann ist

$$x = \frac{ms}{m_1 s_1} = \frac{ns - p}{n_1 s_1 - p_1}$$

wo entweder p oder $p_1 = 0$, je nachdem die Chromsäure oder das Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschufs vorhanden ist.

Und wenn y das Verhältniß der Differenz der Sauerstoffmenge bezeichnet, die im Wasserstoffsuperoxyd enthalten, und der Sauerstoffmenge, die in der angewandten Chromsäure enthalten ist, zu der Sauerstoffmenge, die von der zersetzten Chromsäure sich ausscheidet, so ist

$$y = \frac{ns - n_1 s_1}{n_1 s_1 - p_1} = \frac{n_1 s_1}{n_1 s_1 - p_1} (r - 1).$$

So lange kein Mangel an Chromsäure vorhanden, wird Alles zersetzt und $y = r - 1$. Wenn der Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd gleich dem in der angewandten Chromsäure, so ist $y = 0$; wenn dieser Sauerstoff im Betrage größer ist, als der in der Chromsäure, so wird y positiv, wenn weniger, negativ. Desgleichen ist

$$\frac{x}{y} = \frac{ns - p}{ns - n_1 s_1}.$$

Der Zähler dieses Bruchs repräsentirt die Zahl der vom Wasserstoffsuperoxyd entwickelten Sauerstoffatome; und der Nenner die Differenz der Zahl der im Wasserstoffsuper-

1) In diesen Experimenten wurde ein bestimmter Theil der Lösung nach Vollendung der Reaction titirt und der Werth von p und p_1 berechnet. In starken Lösungen ist der Fehler aus diesem Grunde multiplicirt und beträchtlich vermehrt worden. Diesem Grunde mag die Abweichung vom Mittel in den Experimenten 1, 3 und 4 der folgenden Tabelle zugeschrieben werden.

oxyd und der in der angewandten Chromsäure enthaltenen Sauerstoffatome.

Wenn x_1 ebenfalls gleich dem Verhältnisse der Total-Menge des aus der Lösung entwickelten Sauerstoffs zu der aus der Chromsäure entwickelten bezeichnet, so ist

$$x_1 = \frac{ns + n_1 s_1 - (p + p_1)}{n_1 s_1 - p_1} = 1 + x.$$

Das Verhältniß des entwickelten Sauerstoffs zu dem ganzen im Experimente genommenen ist

$$= 1 - \frac{p + p_1}{ns + n_1 s_1}.$$

Die beifolgende Tabelle enthält die Zahlenresultate der Experimente und die berechneten Werthe von r , x und y .

Tabelle der Experimente über die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd.

	s	s_1	n	n_1	p	p_1	s	s_1	n	n_1	p	p_1
1.	17,713	51,426	2 P	10 P	0	477,31	22.	18,383	7,413	—	28,841	—
2.	—	—	—	—	—	478,50	23.	—	—	4 P	69,014	—
3.	16,831	17,032	2 P	18 P	—	276,05	24.	17,007	6,981	—	53,708	—
4.	—	—	—	—	—	276,60	25.	17,594	7,100	—	57,114	—
5.	—	—	2 P	16 P	—	240,23	26.	17,082	6,981	4 P	86,248	—
6.	—	—	—	—	—	239,69	27.	17,007	—	—	85,760	—
7.	—	—	2 P	12 P	—	171,92	28.	—	—	—	86,584	—
8.	—	—	—	—	—	171,92	29.	—	—	4 P	116,616	—
9.	—	—	2 P	8 P	—	103,60	30.	17,23	—	—	119,02	—
10.	—	—	—	—	—	103,99	31.	18,383	7,413	—	127,23	—
11.	—	—	2 P	6 P	—	69,62	32.	17,23	6,981	4 P	149,88	—
12.	—	—	—	—	—	69,84	33.	—	—	—	151,48	—
13.	17,042	6,981	2 P	12 P	—	50,26	34.	17,082	6,981	4 P	182,57	—
14.	—	—	—	—	—	50,03	35.	18,515	7,413	—	200,24	—
15.	—	—	2 P	6 P	—	10,72	36.	—	—	—	201,04	—
16.	—	—	—	—	—	11,22	37.	—	—	4 P	236,82	—
17.	16,305	7,415	2 P	4 P	2,906	0	38.	—	—	—	236,82	—
18.	17,183	7,023	—	—	0	—	39.	—	—	4 P	272,91	—
19.	17,082	6,981	2 P	—	—	—	40.	—	—	—	273,31	—
20.	—	—	—	4 P	26,213	—	41.	35,945	7,415	4 P	585,35	—
21.	17,153	7,023	4 P	—	27,656	—	42.	—	—	—	586,60	—

Aus diesen Angaben erhalten wir die folgenden Werthe für r , y und x :

	r	y	x	Mittel- werth von y	Mittel- werth von x		r	y	x	Mittel- werth von y	Mittel- werth von x
1.	0,068	-12,65	0,959	-12,65	0,975	23.	3,720	2,72	1,696		
2.	—	—	0,991	—	—	24.	3,648	2,648	1,728		1,709
3.	0,110	-9,02	1,103	—	1,113	25.	3,705	2,705	1,703		
4.	—	—	1,123	—	—	26.	4,888	3,888	1,803		1,811
5.	0,123	-7,34	1,042	—	1,038	27.	4,864	3,864	1,799		
6.	—	—	1,026	—	—	28.	—	—	1,833		
7.	0,164	-5,25	1,037	—	1,037	29.	6,08	5,08	1,911		
8.	—	—	1,037	—	—	30.	6,16	5,16	1,905		1,918
9.	0,247	-3,16	1,031	—	1,037	31.	6,20	5,20	1,909		
10.	—	—	1,043	—	—	32.	7,39	6,39	2,034		2,000
11.	0,329	-2,11	1,033	—	1,035	33.	—	—	1,977		
12.	—	—	1,037	—	—	34.	8,554	7,554	2,023		
13.	0,402	-1,61	1,017	—	1,014	35.	8,743	7,74	1,989		1,992
14.	—	—	1,011	—	—	36.	—	—	1,962		
15.	0,814	-0,25	1,093	—	1,103	37.	9,993	3,993	2,003		2,003
16.	—	—	1,111	—	—	38.	—	—	2,003		
17.	1,100	0,10	1,001	0,10	1,001	39.	—	—	2,032		2,027
18.	1,223	0,223	1,223	0,222	1,222	40.	11,24	10,24	2,022		
19.	2,222	0,222	1,222	0,222	1,222	41.	—	—	2,079		2,061
20.	2,444	1,444	1,506	—	—	42.	21,816	20,816	2,043		
21.	2,446	1,446	1,462	1,457	1,492		—	—			
22.	2,480	1,480	1,507	—	—						

Eine graphische Darstellung der Resultate ist in der beigefügten Curve, Tafel IV Fig. 1, gegeben.

Man sieht bei der Beobachtung dieser Linie, dafs, solange es an Chromsäure nicht fehlt, die beiden Substanzen gleiche Mengen Sauerstoff nach der Gleichung

verlieren, dafs aber, wenn die Sauerstoffmenge im Wasserstoffsuperoxyd gröfser ist als in der Chromsäure, vom Wasserstoffsuperoxyd mehr zersetzt wird, jedoch niemals die ganze angewandte Menge, und dafs die zersetzte Menge desselben zunimmt, bis das Wasserstoffsuperoxyd acht und ein halb Mal die in der Chromsäure enthaltene Sauerstoffmenge enthält; dafs nach diesem Punkte die Zersetzung constant wird, indem das Wasserstoffsuperoxyd zwei Mal so viel Sauerstoff verliert als die Chromsäure; und dafs bei einer weiteren Steigerung in dem Verhältnisse des angewandten Wasserstoffsuperoxyds diese Gränze nicht überschritten wird. Das Endresultat der Zersetzung ist ausgedrückt durch die Gleichung:

In welcher Weise haben wir die Zersetzung zwischen diesen äufsersten Gränzen zu betrachten? Haben wir zu denken, dafs die zwei Substanzen fähig sind, in jedem beliebigen Verhältnisse auf einander einzuwirken, und dafs die einfache atomistische Zersetzung die Gränze einer von den Atomverhältnissen unabhängigen Einwirkung ist, die variirt je nach der Masse? oder haben wir vielmehr zu glauben, dafs diese scheinbar unbestimmte Einwirkung die Summe gewisser normaler chemischer Veränderungen ist, welche in einfachen Atom-Verhältnissen statt finden, aber in absolutem Betrage variiren?

Die folgenden Experimente zeigen, dafs die letztere Hypothese die richtige ist, und dafs die Reaction zwischen den äufsersten Gränzen keine gleichartige ist, sondern aus zwei chemischen Veränderungen besteht, die sich dadurch gesondert beobachten und von einander trennen lassen, dafs sie mit sehr ungleicher Geschwindigkeit statt finden.

Eine Periode in der Zersetzung ist durch das Verschwinden der blauen Verbindung markirt. In diesem Moment wurde die Lösung titirt und der Verlust an Sauerstoff bestimmt. Der Fortschritt der Zersetzung wurde mittelst desselben Experiments verfolgt, bis endlich der Maximum-Verlust erreicht war. Ich gebe zwei Reihen von Experimenten, in welchen die Substanzen in verschiedenen Verhältnissen genommen waren.

I.

Zeit der Titirung	s.	s ₁ .	n.	n ₁	p
1. Nach Zersetzung der blauen Verbindung	17,594	7,160	4 P	4 P	41,98 41,88
2. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde	17,183	7,023	4 P	4 P	32,864
3. Nach 2 Stunden	—	—	—	—	28,056
4. Nach 18 Stunden	—	—	—	—	27,656.

Diese Data geben die folgenden Werthe für r , y und x :

	r .	y .	x .	Mittel.
1.	2,47	1,47	{ 0,997 1,0033 }	1,001
2.	2,446	1,446	1,277	1,277
3.	—	—	1,448	1,448
4.	—	—	1,462	1,462

II.

Zeit der Titirung	s.	s ₁ .	n.	n ₁ .	p.
1. Unmittelbar	17,594	7,101	6 P	4 P	76,956 76,207
2. Nach 1 Stunde	—	—	—	—	60,12
3. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden	—	—	—	—	—
4. Nach 2 Tagen	—	—	—	—	57,114.

Daher haben wir:

	r	y	x	Mittel
1.	3,705	2,705	{ 1,007 1,033 }	1,020
2.	—	—	1,593	1,593
3.	—	—	1,593	1,593
4.	—	—	1,703	1,703

Es scheint daher, dafs die Zersetzung in zwei Stadien statt findet, von denen das erste unmittelbar nach der Zer-

störung der blauen Verbindung vollendet ist, und in dem die zwei Substanzen gleiche Mengen Sauerstoff verlieren; während das letztere mehrere Stunden zu seiner Vollendung erfordert, in welcher Zeit sich die Lösung in einem fortwährenden Zustande der Veränderung befindet.

Ohne Zweifel ist es schwer mit Sicherheit die Natur der specifischen Veränderungen anzugeben, welche stattfinden und in Bezug auf die sich manche Hypothesen aufstellen lassen.

Die folgende Ansicht jedoch ist in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

1. Wenn $x = 1$ ist, so haben wir die Bildung und die darauf folgende Zersetzung der Substanz Cr_4O_9 , zufolge der Gleichungen

2. Wenn $x = 2$ ist, so wird nach der eben angeführten Reaction die Substanz Cr_4O_9 zum Oxyde Cr_4O_{12} weiter oxydirt, gemäß der Gleichung

Der Körper Cr_4O_{12} zersetzt sich weiter mit dem Ueberschusse des gegenwärtigen Wasserstoffsuperoxyds, möglicher Weise unter Bildung des höheren Oxyds des Wasserstoffs, H_2O_3 , und des früheren Products, Cr_4O_9 .

Dafs das Product der ersten Einwirkung sich in einem fortwährenden Zustande der Bildung und Zersetzung während der Veränderung befindet, ist wegen der grofsen Beständigkeit der blauen Verbindung in Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd wahrscheinlich. Die Gegenwart dieses Körpers, der in einem geringen Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd nur eine momentane Existenz besitzt, wird bei einem Ueberschusse von Superoxyd durch die Dauer der blauen Farbe für zehn Minuten lang augenscheinlich gemacht. Schliesslich zersetzt sich die Substanz Cr_4O_9 ungemein rascher als die Substanz H_2O_3 ,

d. h. als das andere oxydirte Product. Die Zersetzung kann also in ihren verschiedenen Stadien in der beschriebenen Weise zerlegt werden, indem die chemischen Veränderungen durch das System von Gleichungen repräsentirt sind:

und das Resultat die Veränderungen durch die Gleichung, welche durch Elimination unter ihnen hervorgeht, nämlich:

Da die Menge Sauerstoff aller Wahrscheinlichkeit nach in aufeinanderfolgenden Stadien entwickelt wird, können wir mit Gewissheit keinen Oxydationsgrad für die blaue Verbindung ¹⁾ feststellen.

Es mag bemerkt werden, dafs, wenn der Zersetzung der Uebermangansäure, wie in diesem Falle, eine Oxydation voranginge, der entsprechende Oxydationsgrad so gebildet seyn würde:

Die Zersetzung der Uebermangansäure ist in einer etwas starken Lösung augenblicklich, aber es ist merkwürdig, dafs wenn die Lösung des Wasserstoffsperoxyds sehr verdünnt ist, die Hinzufügung der ersten Tropfen Uebermangansäure keine scheinbare Veränderung bewirkt. Eine

1) Ich bin nicht im Stande, meine eignen Resultate mit denen Barreswil's in Uebereinstimmung zu bringen, dessen Experimente sorgfältig angestellt zu seyn scheinen. Die Reaction ist nach diesem Chemiker:

indem eine der Uebermangansäure analoge Verbindung gebildet wird. Ich habe jedoch das Experiment nicht genau in derselben Weise wiederholt, in der es von ihm gemacht war, und es ist möglich, dafs es unter gewissen Umständen bei diesem Punkte unterbrochen werden kann. Siehe *Annales de chimie et physique* vol. XXX p. 364.

gewisse Zeit ist zum Beginn der Zersetzung erforderlich, nach der sie mit Regelmäßigkeit fortschreitet. Es mag in Frage gestellt seyn, ob auch diese Zersetzung nicht durch aufeinanderfolgende Stadien, die der Beobachtung entgehen, bewirkt seyn könne, und ob die Periode, die vor dem Beginn der Einwirkung eintritt, nicht mit der Bildung jener Substanzen ausgefüllt seyn möge, durch deren Wirkung das Endresultat erhalten wird und die der Reihe nach gebildet und zersetzt werden.

Ueber die durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkte Oxydation.

Wir haben gesehen, daß Wasserstoff-, Kalium- und Bariumsuperoxyd chemische Eigenschaften besitzen, die den analogen Verbindungen des Bleis und Mangans abgehen. Man hat in ausführlicher Weise versucht, die verschiedenen Reactionen der zwei Classen von Superoxyden zu erklären¹⁾, nämlich durch die Annahme, daß es zwei Arten oder Varietäten von Sauerstoff gebe, eine positive und eine negative; man hat angegeben, daß das Mangansuperoxyd als ein oxydirendes Mittel wirke, weil es die negative Varietät enthält, und daß das Bariumsuperoxyd als ein reducirendes Mittel wirke, weil es die positive Varietät dieses Elements enthält. Diese Hypothese findet ihre einzige Stütze in einer unvollkommenen und unrichtigen Ansicht der That-sachen. In Wahrheit existirt zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Superoxyde kein solcher fundamentaler Unterschied wie der, den man in dieser Art bezeichnen wollte. Die chemischen Eigenschaften der alkalischen Superoxyde, sowie anderer chemischer Substanzen, variiren mit den Bedingungen, in die sie versetzt, und mit den Substanzen, mit denen sie in Verbindung gebracht sind; und es liegt in unserer Macht, diese Bedingungen so zu ändern, daß wir mit diesen Superoxyden ganz dieselben Oxydationswirkungen hervorrufen können, wie mit den Superoxyden der andern Gruppe. Diefes wird klar aus den folgenden Beispielen, denen leicht noch andere beigelegt werden könnten:

1) Schönbein, Annal. der Chemie, Bd. 118, S. 166

1. Eine saure Lösung von Wasserstoffsperoxyd verursacht die Verwandlung einer Lösung von Ferrocyankalium in Ferricyankalium.

2. Eine alkalische Lösung von Natriumsperoxyd, zu einer Lösung eines Manganoxydulsalzes gegeben, bildet Mangansperoxydhydrat.

3. Eine alkalische Lösung von Natriumsperoxyd oxydirt eine alkalische Lösung von Chromoxyd unter der Bildung von chromsaurem Kali.

4. Eine starke Salzsäurelösung entwickelt Chlor mit Bariumsperoxyd ¹⁾).

Dafs es wichtige Unterschiede in der Barium- und Mangansperoxydreaction giebt, ist nicht zu leugnen. Aber zu diesen Unterschieden lassen sich vollkommen analoge Verhältnisse auffinden; sie sind den Unterschieden ähnlich, welche auch andere chemische Substanzen zeigen. Die Erfahrung lehrt uns, dafs es nicht zwei chemische Substanzen giebt, welche identische chemische Eigenschaften besitzen, selbst wenn sie sich auch in sehr vielen Beziehungen noch so ähnlich verhalten. Chlorwasserstoffsäure hat nicht alle Eigenschaften der Iodwasserstoffsäure; Natron nicht alle Eigenschaften des Kalis; Chlor nicht dieselben wie Iod; und Natrium ist vom Kalium verschieden. Ist es also für uns ein Gegenstand der Verwunderung, dafs Mangansperoxyd nicht alle Eigenschaften des Wasserstoffsperoxyds hat? bedarf dieser Fall einer besonderen Erklärung und haben wir die verschiedenen Eigenschaften dieser Sub-

1) Professor Schönbein legt das grösste Gewicht auf das verschiedene Verhalten der zwei Classen von Superoxyden gegen Salzsäure. Er sagt, »die erste Gruppe ist weiter negativ dadurch charakterisirt, dafs kein ihr angehöriges Superoxyd mit irgend einer wasserhaltigen Säure . . . Wasserstoffsperoxyd zu erzeugen vermag, und die zweite Gruppe dagegen, dafs keins ihrer Superoxyde unter irgend welchen Umständen aus der Salzsäure oder irgend einem salzsauren Salze Chlor zu entbinden im Stande ist«. — Annalen der Chemie, Bd. 118, S. 167. Diese übereilte Aussage, deren Wahrheit so leicht hätte geprüft werden können, ist ohne alle Begründung.

stanzen nicht auf die thatsächlichen und bekannten Verschiedenheiten der Elemente, aus denen sie bestehen, zurückzuführen, sondern auf eine ganz und gar hypothetische und eingebildete Verschiedenheit des Sauerstoffs, welcher das gemeinsame Element in beiden Körpern ist? In jeder verschiedenen Verbindung, wenn solch conventionelle Sprache zulässig ist, hat Sauerstoff verschiedene Eigenschaften; und wenn wir über diese Classe von Verschiedenheiten durch die Annahme verschiedener Varietäten von Sauerstoff Rechenchaft geben sollen, so müssen wir nicht nur zwei Formen, sondern eine unbegranzte Anzahl Formen dieses Elements annehmen. Von der innigen Beziehung, in der die chemischen Eigenschaften der Verbindung zu den chemischen Eigenschaften ihrer Bestandtheile stehen, vermögen wir ohne Zweifel keine angemessene Rechenchaft zu geben. Aber die Thatsache dieses Zusammenhangs läßt sich nicht bezweifeln. Wir nehmen den Sauerstoff des Natriumsuperoxyd und übertragen ihn auf das Mangansuperoxyd. In dieser neuen Verbindung wird er nicht länger Reductionswirkungen hervorbringen. Ebenso übertragen wir den Sauerstoff des Bariumsuperoxyds auf Essigsäureanhydrid, und bilden eines der wirksamsten Oxydationsmittel, mit denen der Chemiker bekannt ist; während wir diesen Sauerstoff auf Baryt wieder übertragen können und seine anfänglichen Eigenschaften wiederherstellen. Es ist nicht der Sauerstoff, der verschieden ist, sondern die Elemente sind verschieden, mit denen der Sauerstoff verbunden ist.

Die bestimmte Weise, in der das Endresultat durch Abänderung der Reactionsbedingungen bewirkt ist, wird durch die folgende Reihe von Versuchen klar gemacht.

Bariumsuperoxyd, mit einer concentrirten Salzsäurelösung behandelt, entwickelt Chlor: mit einer verdünnten Salzsäurelösung wird nur Wasserstoffsupperoxyd gebildet. Es war deshalb wahrscheinlich, dafs mit Salzsäure von einem gewissen Concentrationsgrade beide Reactionen gleichzeitig auftreten würden. Diefs ist der Fall, und das Verhältnifs,

in dem die beiden Reactionen auftreten, variirt mit der Concentration der Salzsäure nach einem bestimmten Gesetze.

Eine gewogene Quantität Bariumsuperoxyd wurde in eine kleine Flasche gegeben, die mittelst einer Kautschukverbindung mit einer Entwicklungsröhre versehen werden konnte. Die Salzsäure wurde kalt auf das Superoxyd gegossen, die Entwicklungsröhre aufgesetzt, und die Mischung schnell gekocht. Das entwickelte Gas wurde über einer Iodkaliumlösung gesammelt: es bestand aus einer Mischung von Chlor und Sauerstoff. Das gebildete Iod wurde durch eine titrirte Iodlösung in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die Salzsäure wurde in sehr grossem Ueberschusse genommen; dieselbe absolute Menge wurde in jedem Experimente gebraucht, aber mit verschiedenen Quantitäten Wasser verdünnt. Da eine Wasserstoffsuperoxydlösung beim Kochen in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, so können wir den entwickelten Sauerstoff als ein Maass des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds betrachten.

Indem wir nun

α = dem Iod setzen, enthalten in 1 Cubikcent. der titrirten Iodlösung,

ϵ = der im Experimente angewandten Quantität Bariumsuperoxyd,

Z = der Quantität Sauerstoff, die dem entwickelten Chlor äquivalent ist, und

$nt - t_1$ mit seiner gebräuchlichen Bedeutung, dann ist

$$Z = \frac{O + Ba_2O_2}{J + 0,2929} \times \alpha (nt - t_1).$$

In jedem der folgenden Experimente wurden 25 Cubikcent. concentrirter Salzsäure genommen. Die absolute Menge reiner Salzsäure in dieser concentrirten Säure wurde experimentell bestimmt; sie belief sich auf 30,33 Procent. $\alpha = 0,0029735$.

Experiment	Zugefügtes Wasser	<i>s</i>	<i>nt - t₁</i>	<i>Z.</i>	Mittelwerth von <i>Z.</i>
I.	0	^{gram} 0,2929	125,5	8,015	8,015
II. (1)	5	0,3019	129,8	8,047	} 8,015
(2)	5	0,3008	127,5	7,983	
III.	6,25	0,3006	128,6	7,866	7,866
IV. (1)	7,5	0,2998	122,6	7,654	} 7,658
(2)	—	0,3080	126,1	7,662	
V. (1)	10	0,3037	105,9	6,528	} 6,623
(2)	—	0,3044	109,3	6,718	
VI. (1)	15	0,2964	65,7	4,188	} 4,092
(2)	—	0,3025	64,6	3,997	
VII. (1)	20	0,3006	31,9	1,986	} 1,962
(2)	—	0,2985	30,9	1,938	
VIII. (1)	25	0,2981	14,8	0,929	} 0,936
(2)	—	0,2990	15,1	0,943	
IX. (1)	30	0,3321	11,6	0,6538	} 0,677
(2)	—	0,3071	11,5	0,7005	
X. (1)	35	0,3025	7,5	0,464	} 0,460
(2)	—	0,2954	7,2	0,4561	
XI. (1)	40	0,3064	5,7	0,3481	} 0,326
(2)	—	0,3084	5,0	0,3035	
XII. (1)	50	0,3144	3,5	0,2083	} 0,1974
(2)	—	0,3008	3,0	0,1866	
XIII.	60	0,2973	Spuren	—	—

Es sey *s* = dem Verhältnisse der Menge Wasser zu der reinen Salzsäure, die in der Salzsäurelösung angewandt ist; wenn Wasser mit Salzsäure gesättigt ist, sey *s* = 1; dann mag *s* das Verhältniß der Sättigung genannt werden.

Ferner sey *d* = der Menge Wasser, die in jedem Experimente zu jeden 100 Cubikcent. der angewandten Salzsäurelösung gefügt ist.

Nun hat man angenommen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur 100 Theile Wasser 38 Theile Salzsäure absorbiren, während man fand, dafs die angewandte Säure 30,33 Proc. enthielt.

Daher ist *s* in jedem Experimente aus der Proportion bestimmt

$$\frac{100}{38} : \frac{100 + d}{30,33} = 1 : s,$$

woraus

$$s = \frac{38(100 + d)}{100 \times 30,33} = \frac{38}{30,33} + \frac{38 \times d}{3033}$$

$$= 1,25 + 0,0125 \times d;$$

und wenn $y = s - 1$ gesetzt wird

$$y = 0,25 + 0,0125 \times d$$

und schließlich, wenn $x =$ dem Sauerstoff gesetzt wird, der dem entwickelten Chlor äquivalent ist, indem die Hälfte des ganzen Sauerstoffs im Bariumsuperoxyd als 1 angenommen wird, so haben wir, wenn wir 16,02 als den ganzen Sauerstoff annehmen,

$$8,01 : 1 = Z : x,$$

weshalb

$$x = \frac{Z}{8,01}.$$

Aus den vorhergehenden Experimenten haben wir die folgenden Werthe für d , s , y und x :

Experiment.	d .		s .	y .	x
I.	0	0	1,25	0,25	1,000
II.	5	20	1,5	0,50	1,000
III.	6,25	25	1,5622	0,5622	0,9814
IV.	7,5	30	1,625	0,625	0,9567
V.	10	40	1,75	0,750	0,8263
VI.	15	60	2,00	1,00	0,5104
VII.	20	80	2,25	1,25	0,2448
VIII.	25	100	2,50	1,50	0,1167
IX.	30	120	2,75	1,75	0,0844
X.	35	140	3,00	2,00	0,0574
XI.	40	160	3,258	2,25	0,0406
XII.	50	200	3,75	2,75	0,0246
XIII.	60	240	4,25	3,25	Spuren

Eine Darstellung der Experimente ist in der beigefügten Curve, Taf. IV Fig. 2 gegeben.

Katalytische Zersetzungen.

Es ist jetzt erwiesen, daß die alkalischen Superoxyde eine doppelte Function haben und sowohl als Oxydations- wie auch als Reductionsmittel gebraucht werden können. Unter gewissen Abänderungen der Bedingungen des Experiments können wir getrennt jedes der beiden Resultate er-

halten. Es scheint daher die Vermuthung nicht unbegründet, dafs unter den zahlreichen und verschiedenen Formen chemischer Zersetzung Beispiele aufgefunden werden könnten, in denen diese Phänomene gleichzeitig auftreten. Wenn dies der Fall wäre, so würde das Resultat das seyn, was man eine Contact- (oder katalytische) Zersetzung nennt, die aber hervorgerufen ist durch zwei aufeinanderfolgende Veränderungen von normalem chemischen Charakter.

Dafs die Verbindung der oxydirenden und reducirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds ein genügender Grund ist, die katalytischen Wirkungen hervorzurufen, wird aus den folgenden Beispielen klar.

I. Wir können der Reihe nach die chemischen Veränderungen verwirklichen, deren quantitatives Resultat durch die Gleichungen ausgedrückt wird:

Das Endresultat, welches aus der aufeinanderfolgenden Ausführung dieser Experimente hervorgeht, ist in der folgenden Gleichung, aus der vorhergehenden durch Elimination entwickelt, ausgedrückt,

welche Gleichung wieder aequivalent ist den folgender Gleichungen, nämlich der:

und der Gleichung, welche die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ausdrückt:

II. Ebenso, indem wir der Kürze wegen gewisse Umstände in den Reactionen auslassen, können wir die durch folgende Gleichungen dargestellten Resultate hervorbringen:

woraus durch Elimination,

III. Desgleichen

woraus

IV. Ebenso,

woraus

Exp. I. 1 P einer alkalischen Natriumsuperoxydlösung, angesäuert und titirt, erforderte 9,31 Cubikcent. übermangansaure Kalilösung.

Eine Lösung von Manganchlorür wurde durch Soda gefällt und 1 P der obigen Lösung dazugegeben. Ein äquivalenter Theil des Manganoxydulhydrats wurde in Mangansuperoxydhydrat verwandelt.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure augenblicklich sauer gemacht, und 2 P derselben Lösung hinzugefügt.

Nachdem die Entwicklung von Gas aufgehört hatte, wurde die Lösung titirt. Sie erforderte 9,31 Cubikcent. übermangansaure Kalilösung.

3 P des Superoxyds waren hinzugefügt und 2 P zer setzt. Das Mangan war, wie beim Beginn des Experiments in der Form von Oxydul vorhanden.

Exp. II. Zu 1 P der Ferrocyankaliumlösung, welche zu ihrer Titirung 5,96 Cubikcent. des übermangansauen Kalis erforderte, wurde 1 P einer sauren Wasserstoffsuperoxydlösung gefügt, die 3,681 Cubikcent. derselben übermangansauen Lösung zu ihrer Titirung erforderte. Ein äquivalenter Theil von Ferricyan kalium wurde gebildet.

Die Lösung wurde alkalisch gemacht, und 1 P einer alkalischen Natriumsuperoxydlösung hinzugefügt, welche 3,33 Cubikcent. derselben übermangansauen Lösung zu ihrer Titirung erforderte.

Die Lösung, sauer gemacht und titirt, erforderte 5,66 Cubikcent. übermangansaures Kali.

Daher war ein Theil Superoxyd, 7,15 übermangansau-rem Kali aequivalent, verschwunden.

Das ganze hinzugefügte Superoxyd erforderte 7,01 Theile übermangansau-rem Kali.

In diesen Experimenten ist das Verhältniß der chemischen Substanzen am Ende dasselbe wie im Anfange, nur mit der Ausnahme, daß das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist. Wenn die Oxydation und Reduction, welche in den vorhergehenden Beispielen getrennt ausgeführt sind, gleichzeitig stattgefunden hätten und zwar unter denselben allgemeinen Bedingungen, so würde kein anderes Resultat zum Vorschein gekommen seyn, als die Zersetzung des alkalischen Superoxyds, und die Wirkung wäre eine Contact-Wirkung genannt worden. Obgleich wir also bei der katalytischen Zersetzung des alkalischen Superoxyds ohne Zweifel nicht fähig sind, in jedem Falle die genaue Reaction zu specificiren, durch welche das Endresultat erhalten ist, so haben wir doch in verschiedenen Beispielen Anzeichen, daß die Zersetzung aufeinanderfolgende Stadien dieser Art durchläuft.

Wenn eine alkalische Natriumsuperoxydlösung zu einer schwefelsauren Manganoxydullösung gefügt wird, so wird ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat gebildet. Wenn indessen einige wenige Tropfen einer außerordentlich verdünnten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul zu einem Ueberschusse von Natriumsuperoxyd gegeben werden, so entsteht kein Niederschlag, sondern die Lösung bleibt klar, nimmt eine braune Farbe an, und das Superoxyd unterliegt der katalytischen Zersetzung. Wenn ein großer Ueberschuß einer Natriumsuperoxydlösung zu einer sehr kleinen Quantität frisch gefällten Mangansuperoxydhydrats gefügt wird, so löst sich das Mangansuperoxyd auf, indem es die klare braune Lösung bildet. Man sieht also, daß das Mangansuperoxyd durch das Natriumsuperoxyd weiter oxydirt werden kann, und daß das Product dieser Oxydation das Natriumsuperoxyd in Lösung zersetzt.

Ebenso, wenn eine Natriumsuperoxydlösung zu einer

alkalischen Uebermangansäure-Lösung gegeben wird, so wird die letztere zu Mangansäure reducirt, indem die Lösung grün wird: nach weiterem Zusatz von Natriumsuperoxyd nimmt die Lösung dieselbe braune Farbe an wie die, welche durch die Oxydation des Oxyduls hervorgebracht wurde. Wenn jedoch das Superoxyd spärlich zugefügt wird, oder Mangansäure zu dieser Lösung hinzukommt, so findet ein Niederschlag von Mangansuperoxyd statt. Es ist die Verbindung, die diese braune Lösung bildet, durch deren Wirkung das Natriumsuperoxyd zersetzt wird; und nur wenn die Zersetzung des letzteren vollständig ist, oder nahe an diesem Punkte tritt das Mangansuperoxyd auf. Die Lösung wird dann trübe und das braune flockige Superoxyd fällt nieder.

Es scheint daher, (1) daß das Manganoxydul durch Natriumsuperoxyd zu einem Oxyde oxydirt werden kann, wobei es eine braune Lösung bildet; (2) daß Uebermangansäure durch Natriumsuperoxyd zu derselben Substanz reducirt werden kann, indem es durch die Form von Mangansäure hindurchgeht; (3) daß wenn die Reduction diesen Punkt in Gegenwart eines Ueberschusses von Superoxyd erreicht, die Reduction für einige Zeit gehemmt ist, und die katalytische Zersetzung beginnt: die braune Verbindung ist während dieser Zersetzung beständig; und wenn das Natriumsuperoxyd fast zersetzt ist, so schreitet die Reduction weiter fort und Mangansuperoxyd wird gebildet.

Diese Erscheinung mag so erklärt werden. Es giebt einen Punkt, wo die oxydirende Wirkung mit der reducienden des Natriumsuperoxyds zusammentrifft und so zu sagen ihr begegnet; und an diesem Punkte findet die Katalyse statt. Das Mangansuperoxyd ist gebildet; aber solange ein hinreichender Ueberschuß von alkalischem Superoxyd gegenwärtig ist, wird es wieder oxydirt und ebenso schnell zerstört als es gebildet ist. Durch diese fortwährende Reduction und Oxydation wird das Natriumsuperoxyd allmählich zerstört. Zeit ist dazu erforderlich, wie zu allen chemischen Veränderungen; aber zuletzt, wenn nur we-

nig Natriumsuperoxyd übrig bleibt, wird das Mangansuperoxyd gefällt, indem es schneller gebildet als zerstört wird.

Es giebt noch andere Beispiele derselben Classe von Erscheinungen. Wenn eine Natriumsuperoxydlösung zu der Lösung eines Kupfersalzes (schwefelsaures Kupferoxyd oder Kupferchlorid) gefügt wird, so findet anfänglich keine Sauerstoffentbindung statt, aber es bildet sich ein gelblich grüner Niederschlag, wie schon von Thénard beobachtet wurde; dieser Niederschlag kann auf ein Filter gebracht und für kurze Zeit aufbewahrt werden. Wenn eine kleine Portion dieses Niederschlages zu einer alkalischen Natriumsuperoxydlösung gegeben wird, so entwickeln sich Gasblasen, und das Natriumsuperoxyd ist schnell zersetzt. Wenn eine Wasserstoffsupperoxydlösung mit einigen wenigen Tropfen einer schwachen Kupferchloridlösung gemischt, und das Ganze durch Barytwasser gefällt wird, so wird dasselbe gelbe Kupferoxyd gebildet. Das Bariumsuperoxyd wird allmählich zersetzt; aber während der Zersetzung bleibt das gelbe Oxyd beständig und nur zuletzt wird es in Oxydhydrat zerlegt.

Wenn man eine sehr geringe Menge einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu einer alkalischen Natriumsuperoxydlösung giebt, so nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und zersetzt sich allmählig. Während der ganzen Zeit dieser Zersetzung, die sich auf mehrere Stunden ausdehnen läßt, ist die gelbe Farbe beständig; aber schließlich, wenn alles Superoxyd zersetzt ist, erscheint die blaue Farbe der ammoniakalischen Oxydullösung wieder. Die gelbe Lösung des Kupfersuperoxyds, getrennt von der Natriumsuperoxydlösung, kann nur für einige Minuten erhalten werden. Die sonderbare Dauerhaftigkeit dieser Verbindung während der Zersetzung wird durch die Hypothese erklärt, daß sie fortwährend sowohl erzeugt als vernichtet ist. In dieser Reaction zerlegt die Kali- oder Ammoniaklösung des Kupferoxyds das alkalische Superoxyd in Sauerstoff und das Alkali, genau wie die Schwefelsäure im Aetherbildungsprocesse die Zersetzung des Alkohols in Aether und

Wasser bewirkt. Die frühere Erscheinung können wir als bestimmt betrachten durch eine Reihe abwechselnder und umgekehrter Veränderungen, die denen analog sind, von welchen Williamson gezeigt hat, daß sie die Aetherbildungserscheinungen veranlassen, nach den Gleichungen:

Es möchte der Klarheit wegen wünschenswerth seyn, die Punkte der vorhergehenden Beweisführung kurz zu wiederholen. Es scheint, 1) daß wir vermittelst alkalischer Superoxyde zwei Classen von Wirkungen hervorrufen können, nämlich Oxydation und Reduction, und daß diese doppelte Function dieser Gruppe von Superoxyden eigen ist. 2) Diese Superoxyde werden durch Contact mit einer großen Zahl chemischer Substanzen zersetzt, und diese Form der Zersetzung ist gleichfalls der Gruppe eigenthümlich. 3) Die Vereinigung einer oxydirenden Wirkung mit einer reducirenden ist ein Umstand, der die Resultate einer Contact-Zersetzung zu bewirken im Stande ist, und es ist uns in gewissen Fällen möglich, so zu sagen, die Contact-Wirkung vermittelst einer aufeinanderfolgenden Oxydation und Reduction nachzuahmen. 4) Es giebt Beispiele in denen wir einen deutlichen Beweis haben, daß die Contact-Zersetzung von einer Oxydation und darauf folgender Reduction der Substanz begleitet ist, durch welche die Wirkung bestimmt wird.

In einer Sache, die sich direct so schwer der experimentellen Prüfung unterwerfen läßt, bleibt es ohne Zweifel wünschenswerth, jede Ansicht nur mit großer Zurückhaltung aufzustellen; und es würde im Ganzen voreilig seyn zu behaupten, daß dieß die einzige Form wäre, welche eine Contact-Zersetzung annehmen kann. Andere Umstände könnten möglicher Weise zum selben Resultate führen. Indessen

- 1) Das Kupferoxyd, das hier gebildet wird, ist wahrscheinlich ein Sesquioxid, welches auch durch die Wirkung eines unterchlorigsauren Alkalis auf Kupferoxydhydrat erzeugt wird. Die genaue Beschaffenheit dieses Oxyds bleibt indessen unwesentlich für den Beweis.

jeder neue Fall, welcher nach diesen Grundsätzen erklärt werden kann, vermehrt die Wahrscheinlichkeit ihrer ausgedehnteren Anwendbarkeit, und giebt der Hoffnung Raum, daß selbst diese dunkeln Phänomene schließlic dem Bereiche der Muthmaßung und Speculation entrückt und vermittelst der Methoden der experimentellen Untersuchung ergründet werden.

IV. *Ueber die Bestimmung der chemischen Helligkeit von verschiedenen Theilen der Sonnenscheibe;* von H. E. Roscoe.

Vermittelst der von Bunsen und mir beschriebenen Methode zur directen Messung der chemischen Wirkung des Sonnenlichts ¹⁾, habe ich die chemische Helligkeit verschiedener Theile der Sonnenscheibe bestimmt; obgleich diese Versuche nur als vorläufige zu betrachten sind, glaube ich doch, daß die erhaltenen Resultate der Veröffentlichung werth sind.

Secchi hat nachgewiesen ²⁾, daß die Wärmestrahlung des Mittelpunktes der Sonnenscheibe beinahe doppelt so groß als die des Sonnenrandes ist, und daß die Aequatorialzone etwas wärmer als die Polarzone ist. Andere Beobachter haben schon längst einen bedeutenden Unterschied in der Helligkeit zwischen dem Mittelpunkte und dem Sonnenrande bemerkt.

Das Verfahren, das ich anwandte um die relative chemische Helligkeit der verschiedenen Theile der Sonnenscheibe zu messen, bestand darin, daß ein Sonnenbild von ungefähr 4 Zoll Durchmesser, welches durch einen $3\frac{1}{4}$ zölligen Refractor erhalten wurde, in einer an dem Instru-

1) Diese Ann. Bd. CXVII, S. 529.

2) Astron. Nachr. No. 806, 833.

cl. Schütze in Stein gest.