

IV. *Theoretische Betrachtungen über die organischen Superoxyde;*
von Sir B. C. Brodie,

(Professor d. Chemie an d. Universität Oxford, und Mitgl. d. *Roy. Society.*)

Ein Vortrag, gehalten vor den Mitgliedern der *Chemical Society of London* am 5. Mai 1864.

Noch vor sehr kurzer Zeit glaubte man, daß die Verbindungsweise der chemischen Elemente völlig durch das atomistische Gesetz dargestellt sey. Dalton's Theorie war ein System von größter Einfachheit. Die Elemente wurden darin als die primären Formen chemischer Existenz betrachtet und aus einzelnen Partikeln oder Atomen bestehend angesehen. Zunächst kamen dann die secundären Verbindungen Wasser, Chlorwasserstoff und Ammoniak, in denen je zwei und zwei elementare Atome verbunden gedacht wurden. Dann folgten ternäre und quaternäre Verbindungen und so fort bis zu den complexen Formen. In diesen Betrachtungen hatte jedes elementare Atom so zu sagen dieselbe chemische Function und war fähig, ähnliche Verbindungen derselben Ordnung und von demselben Grad der Zusammensetzung zu bilden.

Die neuere Chemie hat diese früheren Doctrinen, welche eigentlich bloße Speculationen waren und sonst in der Natur kein Gegenstück hatten, von Grund aus modificirt. Die Untersuchungen der Chemiker der Neuzeit haben Thatsachen ans Licht gebracht, mit welchen Dalton unbekannt war, chemische Veränderungen und Eigenschaften der Verbindungsweise chemischer Körper, welche einen neuen Ideen- gang in der Chemie zur Folge gehabt und eine vollständige Revision der Atomtheorie nöthig gemacht haben.

Eins der wichtigsten Resultate dieser Forschungen war die Einführung eines neuen Principes der Classification, nach welchem chemische Substanzen in natürliche Ordnungen zusammengestellt werden, die sich durch ähnliche Verbindungs-

eigenschaften charakterisiren. Dieses Princip, welches in dem System der Typentheorie schon seit einiger Zeit auf zusammengesetzte Verbindungen angewandt worden ist, ist neuerdings auf die Elemente selbst ausgedehnt worden. Wir sind genöthigt worden, Unterschiede in den Verbindungseigenschaften der verschiedenen Elemente anzuerkennen, und zwar von derselben Art, wie jene, welche die zusammengesetzten Substanzen charakterisiren; Unterschiede, welche uns verhindern, sie in ein einziges homogenes System einzuordnen und uns zwingen, wenn wir consequent seyn wollen, sie in Gruppen zu theilen und mit anderen Substanzen nach unserer Methode der Classification zusammenzustellen.

Die Elemente bilden, so weit wir wenigstens mit unserer gegenwärtigen mangelhaften Kenntniß zu beurtheilen im Stande sind, sechs natürliche Ordnungen, als deren typische Repräsentanten Wasserstoff, Quecksilber, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu betrachten sind. Die elektropositiven Elemente Wasserstoff und Quecksilber sind durch zahlreiche Analogien mit gewissen zusammengesetzten Substanzen verbunden, so daß wir mittelst einer natürlichen Classification Wasserstoff und Kalium mit den einatomigen Kohlenwasserstoffen, Aethyl und Grubengas, Quecksilber und Blei mit den zweiatomigen Kohlenwasserstoffen, Aethylen und Propylen, in Zusammenhang bringen können. Aber die anderen elementaren Gruppen, welche durch Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff repräsentirt werden, sind bis jetzt noch nicht in ähnlicher Weise mit irgend welchem System zusammengesetzter Verbindungen verknüpft worden.

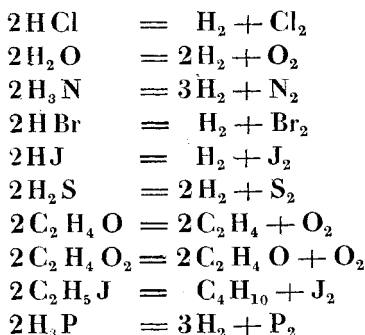
Ich will nun versuchen, die Analogien nachzuweisen, welche die elektronegativen Elemente Chlor, Brom und Iod mit dem System der organischen Superoxyde verbinden, und zu zeigen, daß zwischen den Eigenschaften dieser Gruppen von Substanzen eine Aehnlichkeit von derselben Art existirt, wie diejenige ist, welche in den zwei Gruppen elektropositiver Elemente und den entsprechenden zwei

Systemen von Kohlenwasserstoffen aufgefunden worden ist, nur dafs sie noch deutlicher hervortritt.

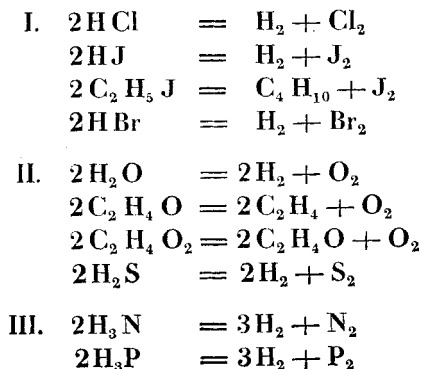
Da mir sehr viel daran liegt, klar zu machen, dafs die fraglichen Verhältnisse sich auf Thatsachen gründen, so will ich mich bemühen, den Gegenstand mit möglichst wenig Beziehung auf eine specielle Theorie oder eine sonst vorgefafste Meinung zu behandeln, und nur von ganz allgemein anerkannten Thatsachen Gebrauch machen.

Die Classification der chemischen Körper hängt schliesslich von der Classification der chemischen Reactionen ab, oder, da das Resultat der letzteren in Form einer Gleichung ausgedrückt werden kann, von der Classification der chemischen Gleichungen.

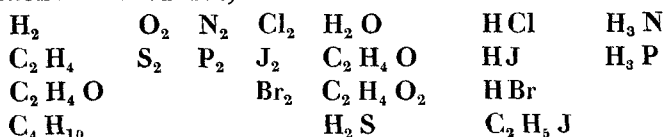
Betrachten wir z. B. das folgende System von Gleichungen:



Diese Gleichungen können in Gruppen zusammengestellt werden:

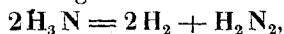


Ferner können wir die Substanzen, welche in diesen Reactionen vorkommen, in Classen ordnen:

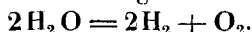


In diesen Classen sind Substanzen, welche chemisch analog sind, zusammengestellt. Iod und Brom z. B. sind analog dem Chlor, weil sie in derselben Beziehung zu HJ und HBr stehen wie dieses zu HCl ; und aus ähnlichen Gründen sind Aethylen und Aldehyd als dem Wasserstoff analog zu betrachten, weil sie sich zum Aethylenoxyd und zur Essigsäure verhalten, wie Wasserstoff zum Wasser.

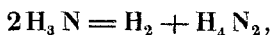
Vergleichen wir nun Ammoniak mit Wasser, so wirft sich die Frage auf, welche Substanz, sollte es überhaupt eine solche geben, steht zum Ammoniak in derselben chemischen Beziehung wie Sauerstoff zum Wasser. Ein derartiger Körper ist noch nicht entdeckt worden, aber die Formel desselben, sollte er wirklich existiren, ist leicht auffindig gemacht. Sie ergiebt sich aus der Gleichung



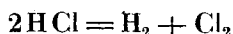
welche der Form nach der folgenden Gleichung ähnlich ist



Fragen wir ferner, indem wir Ammoniak mit Chlorwasserstoff vergleichen, welche Substanz es ist, die sich zum Ammoniak verhält wie Chlor zum Chlorwasserstoff, so finden wir die Formel derselben durch die Gleichung



welche, was die Form anbetrifft, der Gleichung

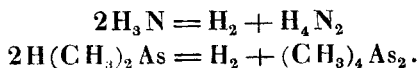


ähnlich ist.

Die Körper H_2N_2 und H_4N_2 sind niemals dargestellt worden, denn Ammoniak ist, so viel wir wissen, nicht fähig in derartiger Weise zerlegt zu werden. Aber wenn Zersetzungen dieser Art entdeckt würden, so würde die Substanz H_2N_2 mit Sauerstoff und H_4N_2 mit Chlor zusammengestellt werden, genau nach demselben Princip, nach wel-

chem man Schwefel und Iod mit diesen Elementen in Zusammenhang bringt. Ammoniak würde dann in unserer Classification an drei Stellen erscheinen, zuerst in einer Reihe mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoff und drittens mit keiner dieser Substanzen. Die drei Formeln $H(H_2N)$, $H_2(HN)$, H_3N , welche zu verschiedenen Zeiten dem Ammoniak gegeben worden sind und die einem verschiedenen chemischen Charakter entsprechen, stimmen mit den drei Stellen überein, welche das Ammoniak in dieser Classification einnehmen würde.

Die Substanz H_4N_2 ist in gewissem Sinne durch das Radical Kakodyl repräsentirt, welches zu der Arsenikbase in derselben Beziehung steht, wie das hypothetische Radical Amid zum Ammoniak

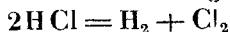


Es würde zweifellos möglich seyn, viele Analogien zwischen Kakodyl und Chlor nachzuweisen, wie z. B. die Aehnlichkeit in der Constitution des Cyankakodyls und der Kakodylsäure einerseits, des Chlorcyans, der unterchlorigen Säure und des Hydrates der chlorigen Säure andererseits. Man kann nicht erwarten, hier eine sehr nahe Analogie zu finden, da die Arsenikbase nur eine sehr entfernte Aehnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure hat.

Vergleichen wir in ähnlicher Weise Wasser und Salzsäure, und fragen wir, welche Substanz zum Wasser in derselben Beziehung steht, wie Chlor zum Chlorwasserstoff, so finden wir aus der Gleichung



welche der Form nach der Gleichung



ähnet, so dafs die fragliche Substanz hier das Wasserstoff-superoxyd ist.

Bei einer weiteren Ausdehnung dieser Principien wirft sich die Frage auf, welche Substanzen dem Chlor analog sind in der Reihe der mit dem Wasser zusammengestellten Körper. Die letzteren sind Substanzen solcher Art, dafs

wenn M das Gewicht eines Molecüls der Substanz und M_1 das moleculare Gewicht des Analogons des Wasserstoffs in derselben darstellt, die Gleichung statt hat

$$2M = 2M_1 + O_2$$

und das Analogon des Chlors wird durch die Gleichung

$$2M = M_1 + M_2$$

gefunden, worin M_2 das moleculare Gewicht des letzteren ist.

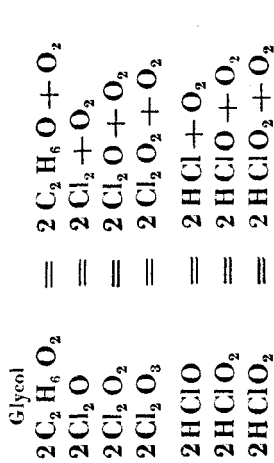
In der folgenden Tabelle habe ich einige wenige Beispiele von den vielen zusammengestellt, welche zur Veranschaulichung von Gleichungen dieser Art dienen können. Die grössere Anzahl derselben stellt Zersetzungen dar, welche in der That ausgeführt worden sind, während andere von hypothetischer Natur nur als Beispiele von Reactionen angeführt werden, welche nach ihrer Analogie mit den ersten die Wahrscheinlichkeit für sich haben.

I.	II.
$2 M$	$= M_1 + M_2$
$2 H_2 O$	$= H_2 + Cl_2$
$2 K_2 O$	$= H_2 + J_2$
$2 HKO$	$= H_2 + H_2 O_2$
	$= K_2 + K_2 O_2$
	$= HK + HKO_2$
Aether $2 C_4 H_{10} O$	$= C_4 H_{10} + C_4 H_{10} O_2$
Alkohol $2 C_2 H_6 O$	$= C_2 H_6 + C_2 H_6 O_2$
Baryt $2 BaO$	$= Ba + BaO_2$
Aethylenoxyd $2 C_2 H_4 O$	$= C_2 H_4 + C_2 H_4 O_2$

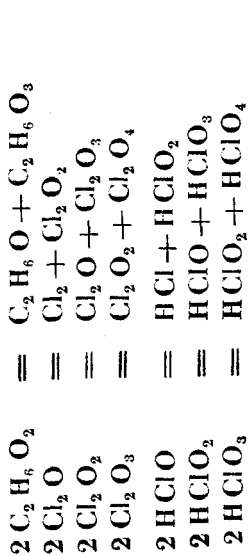
57 *

* Ba = 137,0

I.



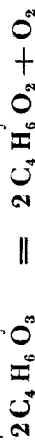
II.



Essigsäure - Anhydrid

Acetyl

Acetyl Superoxyd

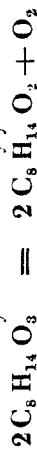


68

Buttersäure - Anhydrid

Butyryl

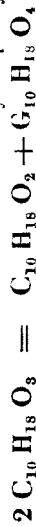
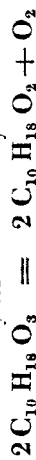
Butyryl - Superoxyd



Valeriansäure - Anhydrid

Valeryl

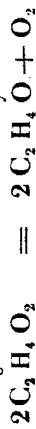
Valeryl - Superoxyd



Essigsäure

Aldehyd

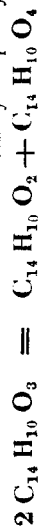
Glycolsäure



Benzoesäure - Anhydrid

Benzoyl

Benzoyl - Superoxyd



I.	II.
Cuminsäure-Anhydrid	Cumyl-Superoxyd
$2\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3 = 2\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{O}_2$	$= \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$
$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	$= \text{CO} + \text{CO}_3$
$2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	$= \text{SO}_2 + \text{SO}_4$
$2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2$	$= \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_5$
Milchsäure	Hydrat des
$2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{O}_2$	Lactyl-Superoxyds
$= 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{O}_2$	$= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$
Bernsteinsäure	Hydrat des
$2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{O}_2$	Succinyl-Superoxyds
$= 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{O}_2$	$= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$
Camphorsäure	Camphoryl-
Anhydrid	Superoxyd
$2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{O}_2$	$= \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$
Camphorsäure	Hydrat des
$2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{O}_2$	Camphoryl-Superoxyds
$= 2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{O}_2$	$= \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$

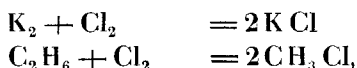
Der Uebergang von der Classification der Gleichungen zu der Classification der Substanzen selbst ist hinlänglich klar.

Die Analogien, welche in der ersten Columne der Tabelle ausgedrückt sind, werden größtentheils ganz allgemein zugestanden, aber doch nicht in allen Fällen. Aber, möchten wir fragen, nach welchem Princip können diejenigen, welche die Analogien anerkennen, die zwischen Wasser, Essigsäure, Aethylenoxyd, Kohlensäure und Schwefelsäure und zwischen Wasserstoff, Aldehyd, Aethylen, Kohlenoxyd und schwefliger Säure bestehen, und welche, diese Analogien in den Formeln H_2O , C_2H_3O } O , $C_2H''_4O$, $CO''O$, SO''_2O ; H_2 , C_2H_3OH , $C_2H''_4$, CO'' , SO''_2 ausdrücken, die Existenz ähnlicher Analogien zwischen Wasser, Schwefelsäure und Milchsäure und zwischen Wasserstoff, dem Hydrat der schwefligen Säure und Propionsäure läugnen und sich weigern, die Formeln dieser Substanzen so zu schreiben: H_2O , $H_2SO''_3O$, $C_3H_6O''_2O$; H_2 , $H_2SO''_3$, $C_3H_6O''_2$.

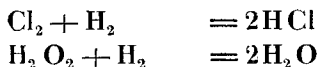
Eine Durchsicht der zweiten Columne wird es augenscheinlich machen, daß Wasserstoffsperoxyd und die organischen Superoxyde dem Chlor durch Analogien verwandt sind, welche ganz denen entsprechen, welche Aethyl, ölbildendes Gas, Aldehyd und die Radicale der organischen Säuren mit dem Wasserstoff verbinden.

Es ist zu bemerken, daß die elektronegativen sowie die elektropositiven Radicale in zwei Classen zerfallen, einatomige und zweiatomige. Die erste Classe ist in dem System der Elemente durch Chlor repräsentirt, gerade wie die einatomigen Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoff repräsentirt sind. Aher kein Element ist bekannt, welches der zweiten Classe analog wäre, in demselben Sinne in welchem die Metalle Barium und Blei den Aethylen analog sind. Die Natur dieses Unterschiedes ist aus den folgenden Gleichungen ersichtlich, aus welchen klar hervorgeht, daß die Beziehungen der elektronegativen Radicale zu dem elektropositiven Element Wasserstoff dieselben sind, wie

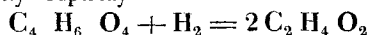
die der elektropositiven Radicale zu dem elektronegativen Element Chlor. So haben wir in der einatomigen Gruppe



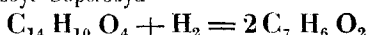
welchen Gleichungen die folgenden Gleichungen entsprechen



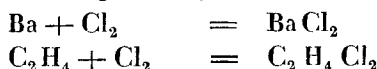
Acetyl-Superoxyd



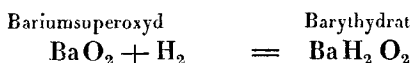
Benzoyl-Superoxyd



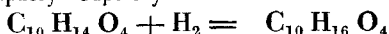
und in der zweiatomigen Gruppe



welchen Gleichungen die folgenden entsprechen



Camphoryl-Superoxyd

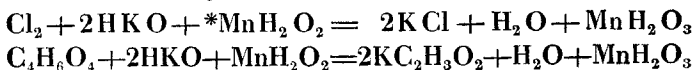


Eine Parallele kann zwischen Chlor und den organischen Superoxyden des ersten Systems gezogen werden. Sie gleichen sich:

1. In der Art und Weise ihrer Bildung:



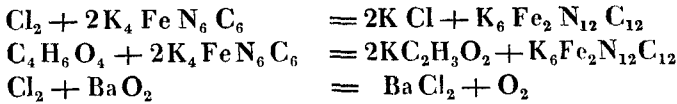
2. In ihrer oxydirenden Wirkung:



* Mn = 54.

** Fe = 50.

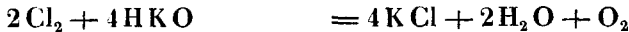
3. In ihrer Einwirkung auf Ferrocyankalium und auf die alkalischen Superoxyde:



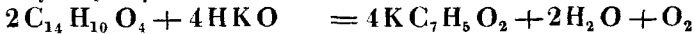
4. Indem sie Wasser und die Alkalien zersetzen



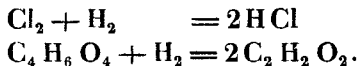
Acetyl-Superoxyd



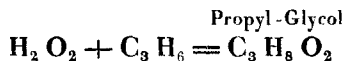
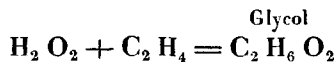
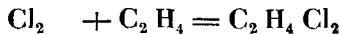
Benzoÿl-Superoxyd



5. Indem sie sich mit Wasserstoff und den Metallen verbinden



6. In ihren Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen aus der Reihe des ölbildenden Gases. Diese Reaction scheint durch Carius für das Propylen nachgewiesen zu seyn:

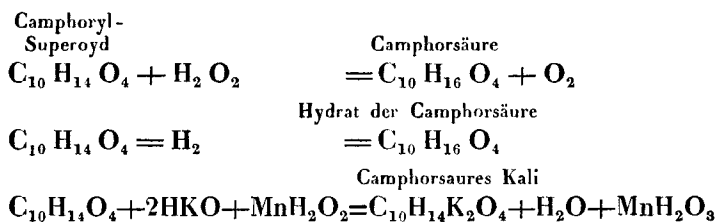


Man muß zugestehen, daß dieß sehr nahe Analogien sind, und daß die organischen Superoxyde dem Chlor viel mehr gleichen als das Cyan, welches allgemein als der Vertreter der elektronegativen Radicale betrachtet wird.

Mit den zweiatomigen Superoxyden lassen sich ganz dieselben Reactionen hervorbringen, wie mit den einatomigen, aber die Gleichungen, welche diese Reactionen ausdrücken, differiren in der Form, und es giebt, wie ich schon bemerkt

habe, kein bekanntes Element, welches genau genommen diesen Substanzen analog ist, sollte sich nicht das Fluor als solches herausstellen, von dem wir nur noch wenig wissen, aber von dessen Verbindungen einige einen zwei-atomigen Charakter zu haben scheinen.

Wenn wir die Gleichungen bilden, welche die Reactionen des wasserfreien Camphorylsuperoxyds ausdrücken, so haben wir



Diese Gleichungen unterscheiden sich von den vorhergehenden in derselben Weise, wie die Gleichungen, welche die Reactionen des ölbildenden Gases ausdrücken, von denjenigen unterschieden sind, welche die entsprechenden Reactionen des Wasserstoffs veranschaulichen.

Man kann sagen, daß diese Ideen sich von der Entdeckung des Chlors herschreiben. Wir wissen, daß die Bildungsweise des Chlors, die Entwicklung von Sauerstoff durch die Einwirkung des Chlors auf Wasser und seine oxydierenden Eigenschaften Berthollet zu dem Schlufs verleiteten, daß Chlor Sauerstoff enthielte und das Oxyd der Chlorwasserstoffsäure sey. Die Analogien zwischen Chlor und Wasserstoffsuperoxyd konnten Laurent¹⁾ nicht entgehen. Aber durch eine sonderbare Verkehrtheit faßte dieser Chemiker die Idee nur auf, um über sie zu spotten. Von dem Wasserstoffsuperoxyd unter dem angenommenen Namen Eurhyzen redend, machte er auf einige Analogien dieses Körpers mit Chlor aufmerksam und schloß, daß er durch eine *reductio ad absurdum* die Thorheit der Radicaltheorie bewiesen habe. Neuerdings sind diese Analogien ernstlicher überdacht worden und viele Chemiker wie Wil-

1) *Méthode de Chimie* p. 354.

liamson, Kolbe, Laurent, Wurtz, Kekulé¹⁾ zu denen auch ich mich zählen möchte, machten vor einigen Jahren auf die Beständigkeit des Radicals HO in chemischen Umsetzungen und die Einfachheit der Beziehungen zwischen den organischen Körpern aufmerksam, welche sich darbietet, wenn man diese Substanz als ein zusammengesetztes, dem Wasserstoff analoges Radical betrachtet.

Uebrigens stehen diese Ansichten in einer viel näheren Beziehung zu der berühmten Binartheorie der Säuren und Salze, als zu irgend einer anderen Lehre. Dulong scheint, indem er der Idee Davy's folgte, im Jahre 1816²⁾ der erste gewesen zu seyn, welcher in deutlicher Weise die Sauerstoffsäuren als binäre Verbindungen betrachtete, die nicht aus Wasser und den wasserfreien Säuren, sondern aus Wasserstoff und zusammengesetzten Radicalen bestehen, welche letztere aus den anderen Bestandtheilen der Säuren gebildet sind. So betrachtete er z. B. Oxalsäure als das Hydrür der Kohlensäure $H_2 + CO_2$ und Schwefelsäure als $H_2 + SO_4$.

Diese Theorie wurde durch die Untersuchungen Daniell's über die Elektrolyse der Salze in hohem Grade bestätigt. Dieser Chemiker beobachtete, wenn in einen Stromkreis ein Wasserzersetzungsgapparat oder ein Voltameter mit geschmolzenem Chlorblei und eine Zerlegungszelle mit einer Salzlösung eingeschaltet wird, die durch ein poröses Diaphragma zwischen den Elektroden in zwei Abtheilungen getheilt ist, dafs in letzteren zugleich ein Aeq. Säure und Sauerstoff an der positiven, ein Aeq. Basis und Wasserstoff an der negativen Elektrode erscheinen, während in ersteren ein Aeq. Wasser in ein Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff oder ein Aeq. Chlorblei in ein Aeq. Chlor und Blei zersetzt werden. Es war nun gar nicht einzusehen, warum dieselbe Menge Electricität, welche ein Aeq. geschmolzenes Chlorblei in dem Voltameter zersetzte, ein Aeq. Wasser und außerdem noch ein Aeq. des Salzes

1) Kekulé Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I. 736.

2) Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. III, S. 21.

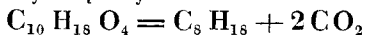
in der Zersetzungszelle zerlegen sollte, warum diese Elektrizitätsmenge also in der Zelle doppelt so viel Arbeit leisten sollte als in dem Voltameter; und er erklärte die Thatsache durch die Hypothese, dafs das Salz z. B. schwefelsaures Kali in ein Aeq. Kalium und ein Aeq. des Radicals SO_4 , welches er Oxysulphion nannte, zersetzt würde. Das Kalium zerlegte das Wasser, wodurch Wasserstoff gebildet würde. Das Radical SO_4 spaltete sich nach seiner Meinung in wasserfreie Schwefelsäure, welche sich mit Wasser zu Hydrat vereinigte und Sauerstoff, welcher frei würde.

Eine genauere Erklärung dieser Reaction ist nach unseren jetzigen Ideen die, dafs ähnliche Umsetzungen an den beiden Polen vor sich gehen; dafs das Kalium, das basische Radical, Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. ($\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HKO} + \text{H}_2$); und dafs das Säureradical SO_4 ebenfalls Wasser zerlegt, wodurch Sauerstoff frei wird. ($2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$). Mit dieser Ansicht steht die Elektrolyse der organischen Salze vollkommen in Einklang. Essigsäures Kali wird, wie wir wissen, unter Bildung von Kohlensäure und Methyl am positiven Pol zersetzt, und valeriansäures Kali liefert an demselben Pol Kohlensäure und Butyl. Aber diefs sind genau die Producte, welche wir bei der Zersetzung der Superoxyde der Radicale zu finden erwarten:

Acetyl-Superoxyd

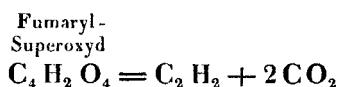
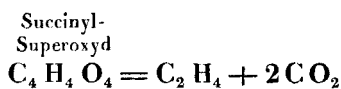


Valeryl-Superoxyd

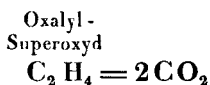


Ferner hat Kekulé¹⁾ vor Kurzem gezeigt, dafs bernsteinsaures Kali durch den galvanischen Strom unter Bildung von ölbildendem Gas und Kohlensäure, und Fumarsäure unter Bildung von Acetylen und Kohlensäure zerlegt werden. Diefs würden auch die Zersetzungsproducte der den Bernsteinsäuren und der Fumarsäure zugehörigen Superoxyde seyn, nämlich

1) *Bulletin de la société chimique de Paris*, 1864, p. 243.



Bei der Elektrolyse der Oxalsäure erscheint nur Kohlensäure am positiven Pol.



Es würde sicherlich zur Bestätigung dieser Ansichten sehr wünschenswerth seyn, die Superoxyde an dem positiven Pol der Batterie zu entdecken und es scheint nicht unwahrscheinlich, dafs dieses geschehen kann. Es ist wohl bekannt, dafs bei der Elektrolyse einer starken Lösung von Schwefelsäure Sauerstoff und Wasserstoff nicht in äquivalenten Mengen auftreten, sondern dafs eine sehr grofse Menge Sauerstoff fehlt. Meidinger¹⁾ hat gezeigt, dafs bei gewissen Abänderungen des Experimentes mehr als $\frac{5}{8}$ des Sauerstoffs in der Flüssigkeit zurückgehalten werden, welche letztere nach ihm die Eigenschaft besitzt, Iodwasserstoff zu oxydiren. Er schreibt dieses Verhalten der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu, aber diese Substanz wird nicht gebildet. Ich habe sein Experiment wiederholt und gefunden, dafs die Flüssigkeit gegen Chromsäure und Uebermangansäure nicht die Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds zeigt. Wird dagegen eine Indigolösung mit der Flüssigkeit erwärmt, so wird erstere gebleicht, ebenso wird Ferrocyankalium dadurch oxydirt. Dieses sind die Eigenschaften des Superoxyds der Säure, und es ist wahrscheinlich, dafs das Superoxyd der Schwefelsäure $\text{H}_2 \text{SO}_5$, das Analogon des Camphorylsuperoxyhydrats $\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{O}_5$, die Ursache dieser eigenthümlichen Reactionen ist.

Die Binar-Theorie der Salze war die grofse chemische Verallgemeinerung, welche aus der Entdeckung des Chlors hervorging. Keine Idee in der Chemie hat sich fruchtba-

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXIV, S. 57 und 77.

rer bewiesen als diese. In ihr war *implicite* die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen enthalten, und letztere entwickelte sich auch aus ihr. Hier wurde zum erten Male eine richtige Vergleichung zwischen dem zusammengesetzten Körper und dem Element gemacht und die Identität ihrer chemischen Functionen anerkannt. In ihr können wir die Keime der Typentheorie erkennen. Heut zu Tage sind wir mit solchen Betrachtungen vertraut, aber vor 30 Jahren sprachen die bedeutendsten Chemiker von der Binartheorie der Salze mit tiefer und doch zögernder Bewunderung als von dem Mittel zur Einführung fundamentaler Aenderungen in den chemischen Ideen. Indefs fand sich doch ein Hinderniß zu ihrer Annahme. Sie machte, oder man glaubte wenigstens sie thue es, die Existenz zahlreicher Substanzen nöthig, welche niemals erzeugt worden waren ¹⁾. Dieß Hinderniß ist jetzt aus dem Weg geschafft. Die Entdeckung der organischen Superoxyde liefert die nöthige Basis von Thatsachen für die Speculationen Davy's und Dulong's, ihre Ideen sind endlich verwirklicht. Hier sind die wirklichen elektronegativen Radicale, die neuen zusammengesetzten Salzbildner, deren Existenz sie vermutheten.

Man kann kaum glauben, dafs diese lange Reihe von Analogien hier endige. Andere Punkte der Vergleichung zwischen organischen Superoxyden und Chlor, andere Eigen-

1) Man sehe die interessante Kritik der Binartheorie von M. Dumas in seinen *«Leçons sur la Philosophie Chimique»*, vorgetragen i. J. 1836, aus welcher ich nicht umbin kann, die folgende Stelle zu citiren: — *«J'insiste sur ce raisonnement, car je ne trouve pas d'autres faits à opposer au système soutenu par Davy et M. Dulong: Ainsi la question n'est pas irrévocablement vidée. D'un moment à l'autre, il est possible que cette théorie se relève triomphante, appuyée par quelque decouverte qui lui donnera une force nouvelle. Mais jusqu'à présent je suis d'avis qu'elle doit être repoussée, en raison de cette multitude innombrable d'êtres inconnus qu'elle suppose. Si seulement j'en voyais naître une partie . . . j'aurais moins de répugnance à croire à l'existence du reste.»* — *Leçons sur la Philosophie Chimique, par M. Dumas, p. 292. Bruxelles, 1839.*

schaften, welche sie gemein haben, werden sicherlich entdeckt werden. Jedenfalls geben solche Analogien Veranlassung zu neuen Experimenten. Behandeln wir diese Substanzen als ob sie Salzbildner (z. B. Chlor) wären. Ist es nicht wahrscheinlich, daß sie sich mit Kohlenoxyd und ölbildendem Gas verbinden werden? Können wir nicht hoffen, mit ihrer Hülfe die Substitution des elektronegativen zusammengesetzten Radicals für Wasserstoff zu bewerkstelligen?

V. Ueber Ton-Erregungen durch den elektrischen Strom; von H. Buff.

Im 98sten Bande dieser Annalen S. 193 hat Hr. Poggen-dorff eine eigenthümliche Art von Ton-Erregung beschrieben, welche der unterbrochene elektrische Strom bietet, wenn ein der Länge nach aufgeschlitzter, hohler Cylinder von dickem Metallblech eine Drahtrolle, in welcher der Strom circulirt, umgiebt.

Diese Ton-Erregung konnte mit aufgeschlitzten Röhren aus den verschiedensten Metallen hervorgebracht werden, jedoch nur wenn die beiden Ränder des Längenschlitzes in einer Art unvollkommener Berührung standen. In vollkommen geschlossenen Röhren (wenn z. B. die Ränder eines umgebogenen Blechs zusammengelöthet worden waren) entstand kein Ton, ebenso wenig wie in ganz offenen Röhren.

Poggen-dorff hat überzeugend nachgewiesen, daß dieser Ton von dem Inductionsstrom abhängig ist, welchen der in der Drahtrolle circulirende unterbrochene elektrische Strom in der Masse des umhüllenden Cylinders erregt. Der nähere Zusammenhang dieser Erscheinung mit der bewegten Elektrizität, blieb jedoch unaufgeklärt. Nur so viel