

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLV. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die Uebersäure, Beitrag zum Verhalten des Wasserstoffsäureoxyds zu anderen höheren Oxydationsstufen ;

von

Hermann Aschoff.

Die Untersuchung der Uebermangansäure veranlasste mich zu einer näheren Untersuchung der blauen Verbindung, welche beim Mischen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsaurem Kali und freie Säure enthaltendem Wasserstoffsäureoxyd sich bildet. Barreswil (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 41. S. 393*) folgert aus seinen Versuchen, welche darauf beruhen, die Quantität Sauerstoffgas zu bestimmen, die durch eine gewogene Menge saures chromsaures Kali bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsäureoxyd entwickelt wird, für dieselbe eine der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung, Cr^2O_7 . Bei Anwendung concentrirter Lösungen findet bekanntlich eine lebhafte Entwicklung von reinem Sauerstoffgase statt, während sich die blaue Färbung fast gar nicht zeigt; bei weniger concentrirten Lösungen verschwindet letztere je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger rasch; bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasserstoffsäureoxyd bleibt nur ein Chromoxydsalz in der Lösung zurück, indem Chromsäure und

Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig ihren Sauerstoff verlieren. Es ist dies eine der sogenannten katalytischen Erscheinungen, welche auch Schönbein in seinen zahlreichen interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds näher verfolgt hat; er fand ausserdem (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 80. S. 257*), dass bei Anwendung völlig säurefreien Wasserstoffsuperoxyds und einer Chromsäurelösung, die frei von jeder andern Säure ist, eine violette Lösung entsteht, welche durch Zusatz einer geringen Menge vieler unorganischen und organischen Säuren tief lasurblau, nach Zusatz einer Alkalilösung sofort wieder violett wird. Die Schwierigkeit einer Analyse der entstehenden Verbindung wegen der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher sich die wässrige Lösung zersetzt, hervorhebend, hält er es für möglich, dass die violette Flüssigkeit eine Art chemischer Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, die lasurblaue vielleicht eine Drillingsverbindung von Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd und der zugesetzten Säure sei.

Zur Ausführung meiner Versuche bediente ich mich eines Wasserstoffsuperoxyds, welches ich durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in verdünnte Salzsäure und Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure erhielt.

Zunächst wiederholte ich die Versuche Barreswil's; zur Bestimmung des sich entwickelnden Sauerstoffgases benutzte ich einen ähnlichen Apparat, wie er ihn angegeben, einen Kolben von ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt, mit einer graduirten Glasglocke durch ein gebogenes Rohr, welches bis oben in die Glocke hinaufragt, verbunden; die Glocke war durch Wasser abgesperrt; das Wasserstoffsuperoxyd wurde in grossem Ueberschuss angewendet. In dem Maasse, wie die in dasselbe eingetragenen Krystalle des sauren chromsauren Kalis sich lösen, entstehen blaue Streifen in der Flüssigkeit, welche rasch unter Sauerstoffentwicklung wieder verschwinden; das Ablesen des entwickelten Gases geschah zweimal, 2 und

6 Stunden nach der völligen Lösung des Salzes; die Menge des Gases nahm in dieser Zwischenzeit nicht mehr zu.

1ster Versuch. 0,512 Grm. saures chromsaures Kali lieferten, auf 0° und 760 M.M. Barometerstand berechnet, 124,5 C.C. Sauerstoffgas. Das chromsaure Salz giebt, wenn aus 2 Atomen Chromsäure unter Verlust von 3 At. Sauerstoff Chromoxyd entsteht, 0,0832 Grm. = 58,1 C.C. Sauerstoff ab, (1 C.C. = 0,0014303 Grm. bei 0° und 760 M.M.); bei dem Versuche ist also ausser diesen 3 Atomen noch etwas mehr als 3 At. erhalten.

2ter Versuch. Aus 0,265 Grm. saurem chromsaurem Kali wurden 64 C.C. Sauerstoff entwickelt, während das Salz allein 0,04309 Grm. = 30,1 C.C. entwickeln konnte.

3ter Versuch. Aus 0,2746 Grm. saurem chromsaurem Kali wurden 76 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte 0,0446 Grm. = 31,2 C.C. liefern.

4ter Versuch. Aus 0,3145 Grm. saurem chromsaurem Kali wurden 84 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte allein 0,0511 Grm. = 35,7 C.C. liefern.

Alle diese Versuche stimmen nicht mit dem von Barreswil angegebenen Resultate, nach welchem auf 1 Atom saures chromsaures Kali sich 4 Atome Sauerstoff entwickeln sollen, überein; es wurden stets mehr als 6 Atome, aber ohne genaue Uebereinstimmung bei den verschiedenen Versuchen, erhalten, so dass also 1 At. des sauren chromsauren Salzes mehr wie 3 At. Wasserstoffsuperoxyd zerlegte. Wenn man übrigens die von Barreswil erhaltene Sauerstoffmenge, 150 bis 157 C.C. auf 0,5 Grm. saures chromsaures Kali, auf das atomistische Verhältniss berechnet, so sind nicht, wie er angiebt, 4 At. Sauerstoff auf 1 At. des chromsauren Salzes, sondern 8 At. entwickelt; 1844,86 (1 At. saures chromsaures Kali) : 300 (3 At. Sauerstoff) = 0,5 : 0,0813 Grm. Sauerstoff oder 56,8 C.C., so dass 18,9 C.C. 1 At. entsprechen, also

151,2 C.C. 8 At. Eine Entwicklung von 6 At. hätte man nach dem von Wöhler (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 91. S. 128*) mitgetheilten Resultate, dass auf 1 Atom Mangansuperoxyd 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd zerlegt wird, erwarten sollen; auch Schönbein spricht (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 77. S. 136*) dieselbe Vermuthung aus, dass „der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der andern höheren Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme“. Die Richtigkeit dieser Annahme musste ich (um so mehr, da sie nicht von allen Chemikern anerkannt wird, s. *Weltzien, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 115. S. 127*) zunächst ermitteln, um dann vielleicht das abweichende Verhalten der Chromsäure erklären zu können; ich stellte daher einige Versuche über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen die Uebermangansäure an. Schönbein hat wiederholt (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 77. S. 131; Bd. 79. S. 68*) auf die rasche Zersetzung derselben durch Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart einer andern Säure auf ihre völlige Reduction zu Manganoxydul aufmerksam gemacht, und nachgewiesen, dass Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxyds enthalten ist, noch entfärbend auf ihre angesäuerte Lösung wirkt. Diese gegenseitige rasche Zersetzung hat er daher auch benutzt, um das bei Berührung von Wasser, Sauerstoff und mehreren Metallen, wie Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, sich bildende Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu bestimmen (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 79. S. 78*); es ist durch die Schnelligkeit dieser Zersetzung und die ausserordentlich färbende Kraft der Uebermangansäure ein Mittel gegeben, das Mengenverhältniss der sich gegenseitig zersetzenden Verbindungen maassanalytisch zu bestimmen.

Ich ermittelte zunächst den Gehalt einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch die Oxydationswirkung gegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak von bestimmtem Gehalt, indem ich,

letztere im Ueberschuss anwendend, das nicht in Oxyd verwandelte Eisenoxydul mit einer titrirten Lösung von übermangansauerm Kali bestimmte. Die Resultate verschiedener Versuche waren, wie sich erwarten liess, völlig gleich. Die Lösung des Eisenoxydulsalzes enthielt in 1 C.C. 0,035 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,005 Grm. Eisen, 1 C.C. derselben entsprach genau 1 C.C. der Lösung vom übermangansauern Kali; 1 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds oxydirte nach den angestellten Versuchen 1,47 C.C. der Eisenoxydullösung. Beim Mischen der Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds und des übermangansauern Kalis ergab sich nun, dass 1 C.C. der ersteren auch 1,47 C.C. der letzteren vollständig entfärbte, dass es hierbei völlig gleich sei, ob man erstere Lösung in letztere tröpfeln lässt oder umgekehrt verfährt, ob man die Lösungen in der angegebenen Concentration oder noch verdünnter anwendet. Enthält die Wasserstoffsuperoxydlösung hinreichend freie Säure, so findet die Reduction der Uebermangansäure sogleich zu Manganoxydul statt, und der erste überschüssige Tropfen ihrer Lösung färbt die Flüssigkeit röthlich, während bei Gegenwart einer geringeren Menge Säure, also wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in die nicht angesäuerte Lösung des übermangansauern Kalis geträpelt wird, sich zunächst eine niedrigere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxydhydrat, ausscheidet; bei weiterem Zusatz der Wasserstoffsuperoxydlösung löst sich dieselbe leicht wieder, und es lässt sich dann der Punct der Beendigung des Versuchs durch Zusatz von übermangansauerm Kali leicht treffen. Dieses Verhältniss der beiden Lösungen beweist, dass hier genau auf 1 Atom Sauerstoff aus der Uebermangansäure 1 At. Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, dass also 1 At. Uebermangansäure und 5 At. Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig zersetzen. Ein Versuch mit krystallisirtem übermangansauerm Kali bestätigte dies vollkommen; die

Lösung von 0,5142 Grm. des Salzes, mit etwas Schwefelsäure gemischt, erforderte 122,9 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur eben eingetretenen Entfärbung; nach der obigen Feststellung des Gehalts der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds (1 C.C. oxydirt 0,00735 Grm. zu Oxydul gelöstes Eisen, enthält also 0,002231 Grm. Wasserstoffsuperoxyd) würden auf die 0,5142 Grm. übermangansaures Kali 123,7 C.C. derselben ($= 0,276 \text{ Grm. HO}^2$) erforderlich sein.

Durch dieses Verhalten der beiden Verbindungen zu einander bietet sich ein einfacher Weg, den Gehalt einer Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd genau zu ermitteln, ausserdem das Verhalten desselben gegen andere höhere Oxydationsstufen festzustellen; man hat dieselben nur mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zusammenzubringen und nach beendeter Zerlegung den Rest desselben zu bestimmen.

Auf diese Weise prüfte ich zunächst das Verhalten gegen Mangansuperoxydhydrat, dessen Zusammensetzung als MnO^2, HO vorher festgestellt war.

0,5287 Grm. dieses Mangansuperoxydhydrats zersetzten sich mit 77,2 C.C. der oben angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung; diese enthalten 0,17223 Grm. HO^2 ; erfordert 1 At. Mangansuperoxyd 1 At. Wasserstoffsuperoxyd, so waren für 0,5287 Grm. des Hydrats 0,1709 Grm. des letzteren erforderlich.

0,217 Grm. Mangansuperoxydhydrat zerlegte sich mit 31,5 C.C. Wasserstoffsuperoxydlösung $= 0,0703 \text{ Grm. HO}^2$, während sie nach der Berechnung 0,07017 Grm. erforderten.

Beide Versuche bestätigen vollkommen das Resultat der Untersuchungen Geuther's (Wöhler a. a. O.), welcher die Sauerstoffmenge bestimmte, die auf eine durch die Analyse gefundene Menge gelöstes Manganoxydul aus Mangansuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd entwickelt war.

Zur Prüfung der Einwirkung auf Bleisuperoxyd stellte ich mir eine Lösung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in überschüssige Essig-

säure dar, um bei der Zerlegung ein leicht lösliches Bleisalz zu erhalten; eine salpetersaure Lösung würde ohne Zweifel dieselben Dienste geleistet haben. Da die Essigsäure auch concentrirt kaum merklich zersetzend auf die Uebermangansäure einwirkt, so lässt sich diese Lösung auch durch übermangansaures Kali titriren; sie enthielt im Cubikcentimeter 0,0026 Grm. Wasserstoffsuperoxyd; das Bleisuperoxyd, in dieselbe eingetragen, löste sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung.

1ster Versuch. 1,021 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten 55,8 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,14508 Gramm HO^2 , welche, wenn die Zerlegung Atom auf Atom erfolgt, 1,0198 Grm. Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

2ter Versuch. 1,834 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten sich mit 99,3 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,2528 Grm. HO^2 , welche 1,81628 Grm. Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

3ter Versuch. 0,886 Grm. Bleisuperoxyd zerlegten sich mit 47,9 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,12454 Grm. HO^2 , welche 0,876 Grm. Bleisuperoxyd entsprechen.

Zur Prüfung des Verhaltens der Chromsäure auf diesem Wege stellte ich mir eine Lösung von saurem chromsaurem Kali in dem Verhältniss dar, dass durch 1 C.C. derselben das Eisenoxydul in 1 C.C. der schon früher angewandten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak in Oxyd verwandelt wurde, die also in 1 C.C. 0,00439 Grm. saures chromsaures Kali enthielt; es hätte bei diesem Gehalte auch 1 C.C. der früher angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung (= 0,002231 Gramm HO^2) 1,47 C.C. der Lösung des sauren chromsauren Kalis zerlegen müssen, wenn das bei der Uebermangansäure nachgewiesene Verhalten auch hier statt findet; dies geschah indess nicht; es wurde stets mehr Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, aber bei den verschiedenen Versuchen nicht übereinstimmende Mengen, sondern auf 1 At. saures chromsaures Kali 3,2 bis 4,2 At. Wasser-

stoffsuperoxyd. Dieses abweichende Verhalten der Chromsäure wäre erklärbar, wenn die zuerst entstehende blaue Verbindung in der That eine höhere Oxydationsstufe des Chroms, z. B. Cr^2O^7 wäre, wie es Barreswil annahm, von welcher dann 1 At. zu seiner Zerlegung wieder 4 At. Wasserstoffsuperoxyd nöthig hätte, um Chromoxyd, Wasser und Sauerstoff zu liefern. Würde sämtliche Chromsäure zuerst in diese Verbindung umgewandelt, so würden auf 1 At. saures chromsaures Kali 5 At. Wasserstoffsuperoxyd zu ihrer Bildung und Zerlegung erforderlich sein; nach meinen Versuchen, bei welchen die Zahl der Atome des Wasserstoffsuperoxyds allerdings auf 4,2 stieg, wird dies nicht vollständig erreicht; es würde dann anzunehmen sein, dass ein Theil der Chromsäure sogleich zerlegt wird. Sehr genau indess stimmen die Resultate der Untersuchungen Barreswil's mit obiger Ansicht; von den 8 At. Sauerstoff, welche er erhielt, waren 3 At. aus dem sauren chromsauren Salze, 5 At. aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt.

Nach den weiteren Beobachtungen Barreswil's (a. a. O.) gelingt es, durch vorsichtiges, jede heftige Erschütterung vermeidendes Mengen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsaurem Kali und Wasserstoffsuperoxyd die blaue Färbung hervorzubringen, ohne dass man im ersten Augenblick eine Sauerstoffentwicklung wahrnimmt; beim Schütteln der Mischung mit Aether nimmt derselbe vollständig die blaue Verbindung auf; beim Verdampfen des Aethers bei niederer Temperatur hinterlässt diese Lösung, welche weit beständiger als die wässerige ist, unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung nur Chromsäure, ohne Spur von Chromoxyd; beim Schütteln mit überschüssigem Aetzkali oder der Lösung einer andern starken Basis entfärbt sich der Aether, und es bildet sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ein chromsaures Salz; nur die in Aether löslichen organischen Basen, wie Chinin, Strychnin, fallen eine schmutzig violette, ebenfalls sehr unbeständige Verbindung, die aber

die Annahme gestattet, dass hier eine eigenthümliche, wenn auch leicht zersetzbare Säure vorhanden sei, welche die Färbung hervorbringt, und mit dem Chinin u. s. w. verbunden im Niederschlage enthalten ist. Dass beim Zusatz einer sehr geringen Menge Alkali die wässrige Lösung sich violett färbt, ohne sich zu zersetzen, hat, wie erwähnt, auch Schönbein beobachtet. Ein Salz darzustellen, in welchem die Bestimmung des Chroms und Sauerstoffs auszuführen ist, ist daher nicht möglich; wohl aber bietet uns das Verhalten der blauen ätherischen Lösung die Möglichkeit, das Verhältniss, in welchem Chrom und Sauerstoff in ihr enthalten sind, zu bestimmen. Schüttelt man sie mit einer sauren Eisenoxydullösung, so entfärbt sie sich sofort; die wässrige Flüssigkeit enthält Chromoxydsalz, Eisenoxydsalz und das überschüssige Eisenoxydul; schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, bewirkt also durch Bildung eines chromsauren Salzes unter Entwicklung des überschüssigen Sauerstoffs ihre Entfärbung, oder lässt man durch freiwillige Verdunstung des Aethers sich die Verbindung in Chromsäure und Sauerstoff zersetzen, so kann nun durch die Oxydationswirkung auf Eisenoxydullösung der Gehalt an Chromsäure ermittelt werden, eine Vergleichung beider Versuche zeigt also das relative Verhältniss der Sauerstoffmengen in der blauen Verbindung und in der Chromsäure. Zu diesem Zwecke stellte ich mir grössere Mengen der blauen ätherischen Lösung dar, mit der Vorsicht, beim Mischen der zwei Lösungen die des sauren chromsauren Kalis im Ueberschuss anzuwenden, um eine Lösung von Wasserstoff-superoxyd im Aether zu verhüten; die abgegossene ätherische Lösung schüttelte ich dann noch einmal mit reinem Wasser; von den bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producten unterwarf ich stets gleiche Mengen gleich nach ihrer Bereitung der Prüfung auf die angegebene Weise. Um beim Zurücktitriren des noch vorhandenen Eisenoxyduls mit übermangansaurem

Kali jeder störenden Wirkung des Aethers auf letzteres Salz zu entgehen, erhitzte ich die Flüssigkeiten nach Zusatz der Eisenoxydullösung bis zur vollständigen Verdunstung desselben.

1ste Versuchsreihe:

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten...	23,3 C.C.
Eisenoxydullösung,	
50 „ der blauen Flüssigkeit oxydirten...	23,4 „
Eisenoxydullösung,	
50 „ der blauen Flüssigkeit oxydirten	
mit Kalilösung behandelt.....	17,2 „
50 „ ebenso behandelt oxydirten.....	17,1 „

Die so oxydirten Mengen stehen sehr nahe im Verhältniss, wie 3 zu 4 ($17,15 : 23,35 = 3 : 4,08$).

2te Versuchsreihe:

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten..	23,95 C.C.
Eisenoxydullösung,	
50 „ der blauen Flüssigkeit, mit Kali-	
lösung behandelt, oxydirten.....	17,7 „

Auch hier findet das Verhältniss von 3 zu 4 sehr annähernd statt ($17,7 : 23,95 = 3 : 4,06$).

3te Versuchsreihe:

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten...	18,4 C.C.
Eisenoxydullösung,	
50 „ der blauen Flüssigkeit oxydirten...	18,5 „
Eisenoxydullösung,	
50 „ der blauen Flüssigkeit, mit Kali-	
lösung behandelt, oxydirten.....	14,2 „
50 „ ebenso behandelt, oxydirten.....	14,3 „
50 „ durch freiwilliges Verdunsten des	
Aethers in Chromsäurelösung ver-	
wandelt, oxydirten.....	13,9 „

Obiges Verhältniss der Sauerstoffmengen bestätigt sich auch hier ($14 : 18,45 = 3 : 3,95$).

Da die Chromsäure nun durch Eisenoxydul zu Chromoxyd reducirt wird, also 2 At. Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgeben, so machen es alle Resultate im höchsten Grade

wahrscheinlich, dass in der That die blaue Lösung eine Ueberchromsäure enthalte, zusammengesetzt nach der Formel Cr^2O^7 ; ein Gehalt an Schwefelsäure oder Salzsäure, welcher aus der Wasserstoffsuperoxydlösung herrühren konnte, war in der auf angegebene Weise bereiteten ätherischen Lösung nicht nachzuweisen; beim Schütteln derselben mit Lösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd, welche mit Salpetersäure angesäuert waren, trübten sich diese durchaus nicht. Welch' geringe Menge der blauen Verbindung übrigens genügt, eine grosse Menge Aether bis zur Undurchsichtigkeit azurblau zu färben, zeigen obige Versuche gleichfalls; in 50 C. C. der concentrirtesten angewandten Flüssigkeit, welche schon in dünnen Schichten undurchsichtig war, waren nur 0,1159 Gramm Cr^2O^7 enthalten. Dass die Ueberchromsäure nicht oxydirend auf den Aether wirkt, erscheint dadurch weniger auffallend, dass auch die Chromsäure nicht auf ihn einwirkt. Mit der Uebermangansäure zeigt sie insofern eine Analogie, als auch hier überschüssiges Alkali, wenn auch in der kleinsten Menge, ihre Zersetzung in Chromsäure und Sauerstoff veranlasst. Eine genaue Beobachtung des Verhaltens gegen Kalilösung zeigt dies leicht; schüttelt man die intensiv gefärbte ätherische Lösung mit einer solchen Menge sehr verdünnter Kalilösung, so dass die ätherische Schicht noch schwach blau erscheint, so hat die wässrige Flüssigkeit, die sich völlig neutral gegen Lackmuspapier verhält, eine eigenthümlich braunviolette, sowohl von der der Lösungen des einfach- wie des zweifach-chromsauren Kalis sehr verschiedene, intensive Färbung, die auch ziemlich constant ist; die hierzu erforderliche Kalimenge richtet sich nach dem Gehalt der ätherischen Lösung an der blauen Verbindung; lässt man dann noch mehr verdünnte Kalilösung eintröpfeln, so geht die Färbung allmählig in die hellgelbe der Lösung des einfach-chromsauren Kalis über, während aus der ganzen Flüssigkeit sich Bläschen von Sauerstoffgas entwickeln. Die

blaue Farbe würde also der Lösung der freien Säure, die braunviolette der ihrer Verbindungen zukommen; dem entsprechend erhielt ich auch beim Mischen einer Chromsäurelösung, welche aus Chromsuperfluorid bereitet und frei von andern Säuren war, mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, welche gleichfalls keine freie Säure enthielt, eine blaue Flüssigkeit, mit welcher geschüttelt sich Aether blau färbte.

Wenn das basische chromsaure Chromoxyd, Cr_2O_3 , CrO_3 , in der That als Chromsuperoxyd ($\text{Cr}_3\text{O}_6 = 3\text{CrO}_2$) anzusehen ist, so finden wir hinsichtlich der Verbindungen mit Sauerstoff eine vollkommene Analogie zwischen Chrom und Mangan, indem jeder Oxydationsstufe des Mangans eine Oxydationsstufe des Chroms entspricht.

Die Resultate, welche ich hinsichtlich der sich gegenseitig zerlegenden Mengen von dem Wasserstoffsuperoxyd und den übrigen höheren Oxydationsstufen erhalten habe, bestätigen die Annahme Schönbein's über dieselbe (a. a. O.) vollkommen; die Erklärung Weltzien's (a. a. O.), dass bei Gegenwart von Salzsäure zunächst durch Einwirkung derselben auf die Superoxyde sich Chlor bilde, welches dann das Wasserstoffsuperoxyd zersetze und allen Sauerstoff aus diesem entwickle, liesse sich zwar auch hier durchführen und genügt bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds mit unterchlorigsauren Salzen vollständig. Versuche mit einer Chlorkalklösung zeigten, dass hier für jedes Atom unterchlorigsaurer Kalkerde 4 At. Sauerstoff entwickelt wurden; — CaO , ClO und CaCl und $2\text{HCl} = 2\text{CaCl}$ und 2HO und 2Cl , welche dann auf 2HO^2 wirkend, 2HCl und 4O bilden; die Zerlegung der Uebermangansäure etc. mit dem Wasserstoffsuperoxyd aber findet auch bei Abwesenheit von Salzsäure, bei Gegenwart jeder andern Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure statt.

