

VIII. *Bemerkungen zu einem Aufsätze des Hrn. Lenssen „Hr. Kessler und die Oxydations- und Reductionerscheinungen“; von F. Kessler.*

Der bezeichnete, in Fresenius's Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. II S. 169 bis 173 enthaltene Aufsatz des Hrn. Lenssen über meine in diesen Ann. Bd. 118 S. 17 bis 70 erschienene Abhandlung veranlaßt mich zu folgender Erwiderung.

Hr. L. macht mir zunächst den Vorwurf, daß ich ihn nur des *Tadels* meiner analytischen Methoden der Bestimmung des Arsens und Antimons geziehen, während er doch in der *letzten* seiner drei von ihm angeführten, im 78., 81. und 82. Bde. des Journ. f. prakt. Chem. mitgetheilten Schriften sich für meine Methode ausgesprochen habe.

In der That hatte ich vor und während der Abfassung gedachter Abhandlung vom November 1862 nur die *beiden ersten* genannter Schriften gelesen, indem ich nur auf diese durch die mir bis damals vorliegenden Register des Kopp'schen Jahresberichts verwiesen worden war. Die Existenz der *letzten* Schrift des Hrn. L., mithin auch dessen *quasi* Anerkennung meiner Methode, war mir daher zu jener Zeit nicht bekannt. Dieß möge das eine Versehen entschuldigen.

Andrerseits, behauptet Hr. L., habe er sich in jenen Schriften auch nicht *gegen* meine Methode ausgesprochen.

Ich muß gestehen, daß, die Behauptung ganz wörtlich genommen, Hr. L. im Rechte ist. Es liegt aber in meiner Abh. S. 27 ganz klar vor, daß ich die Worte des Hrn. L. aus Journ. f. prakt. Chem., Bd. 78 S. 197 dort nur citirte, weil meiner besten Ueberzeugung nach daraus hervorging, daß Hr. Lenssen der *intellectuelle* Autor der in Fresenius's Anleitung zur quant. chem. Anal., Aufl. 4, S. 264, 273, 768 enthaltenen, *formell* also zur Autorschaft des Hrn. Frese-

nus gehörigen Beweisführung gegen die Brauchbarkeit meiner Methode sey. Eben gegen jene Beweisführung war ich vornehmlich aufgetreten, und hatte ich den Vorwurf »übermäßiger Kühnheit der Schlusfolgerungen« gerichtet. Stellt Hr. Lenssen in Beziehung hierauf wirklich seine Autorschaft in Abrede, so gestehe ich einen Irrthum in der Person begangen zu haben, und muß jenen Vorwurf gegen Hrn. Fresenius anstatt gegen Hrn. Lenssen richten.

Hr. L. rügt ferner meine Inconsequenz, indem ich zwar *sage*, daß die Gegenwart der Weinsteinsäure auf die Antimonoxyd-Uebermangansäurereaction von Einfluß sey, es aber nicht durch Versuche *beweise*.

Ich will zugeben, daß in der S. 63 meiner Abh. mitgetheilten Doppelreihe die bisher nicht beachtete kleine Differenz beider  $\text{SbO}_3$ -Lösungen im HCl-Gehalte auch von Einfluß auf die Verschiedenheit der  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Mengen gewesen sey; dagegen sehe ich nicht ein, wie aus der S. 64 meiner Abh. mitgetheilten Doppelreihe erkennbar seyn solle, »daß die Weinsteinsäure von so zu sagen *gar keinem* Einfluß ist.« Hier, wo die beiden  $\text{SbO}_3$ -Lösungen im HCl-Gehalte nicht verschieden waren, zeigt nämlich die Vergleichung der Versuche II und III, daß in 300 CC. Wasser, bei Abnahme der zugesetzten Salzsäure von 20 auf 10 CC., der Titer der Thaltigen Lösung um *wenigstens* 0,48 — der Ttfreien aber um *höchstens* 0,20 steigt. Wenn diese Reihe keine größeren Differenzen aufweist, so liegt dies an dem bei ihrer Aufstellung im Auge gehaltenen Zwecke, der, wie auch erwähnt ist, war, die Grenzen zu finden, innerhalb welcher die Gegenwart der Weinsteinsäure *nicht* von Einfluß sey. Jedes Stück der Reihe wurde demzufolge abgebrochen, sobald sich dieser Einfluß zeigte, der, wie die früheren Beobachtungen vermuthen ließen, bei weiterer Verdünnung oder Entsäuerung zugenommen haben würde; also wurde z. B. in der erwähnten Verdünnung von 300 CC. Wasser der Titer beim Zusatz von 5 CC. Salzsäure gar nicht mehr gemessen.

Um allen Zweifel zu lösen habe ich nachträglich (1863,

Sept. 21) diese Versuche in so abgeänderter Weise wiederholt, dafs sie ermöglichen, die von Hrn. L. angeregte Streitfrage, ob die Weinsteinsäure, namentlich in den von ihm gebrauchten Verdünnungen, wirklich von Einflufs sey, zu entscheiden. Denn ich könnte mich vielleicht gerade bei dem einen Versuche, welcher nach den gemachten Zugeständnissen nur noch als Stütze meiner Behauptung übrig blieb, versehen haben.

Ich stellte zwei, sowohl im  $\text{SbO}_3$ , als im  $\text{HCl}$ -Gehalt unter sich und beziehentlich des ersten auch mit der von Hrn. L. (Journ. f. pr. Chemie, Bd. 78 S. 197) gebrauchten gleich starke Lösungen dar.

A war gemischt aus 20 CC. Zehntel  $\text{SbO}_3$ -Lösung, 20 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 100 CC. einer wässrigen Lösung von 150 Mllgr. Weinsteinsäure.

B aus 20 Zehntel  $\text{SbO}_3$ , 20 Salzsäure, 100 Wasser.

Von diesen beiden Lösungen wurden abwechselnd immer 10 CC. in verschiedenen Verdünnungen mittelst einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali titirt. Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 18 bis 20° C.

VWasser. Salzsäure.		Permanganatlösung abgelesen		Permanganatlösung corrigirt wegen der Farbe		Diffe- renz
		bei A.	bei B.	bei A.	bei B.	
0	5	10,00	10,05	9,95	10,00	—0,05
30	10	10,25	10,15	10,15	10,05	+0,10
30	5	10,15	10,20	10,05	10,10	—0,05
100	20	10,40	10,35	10,20	10,15	+0,05
100	10	10,20	10,00	10,00	9,80	+0,20
100	5	10,15	10,00	9,95	9,80	+0,15
250	40	10,50	10,55	10,15	10,20	—0,05
250	20	10,45	10,45	10,10	10,10	0,00
250	10	10,90	10,55	10,55	10,20	+0,35
250	5	11,55	10,80	11,20	10,45	+0,75
600	40	11,50	11,30	10,90	10,70	+0,20
600	20	12,00	11,55	11,40	10,95	+0,45
600	10	12,55	12,10	11,95	11,50	+0,45
600	5	13,65	12,05	13,05	11,45	+1,60

Das für den vorliegenden Zweck wesentliche Resultat dieser Versuche ist durch die letzte Columnne (der Differenzen) augenfällig gemacht. Man sieht sofort aus denselben, daß der Einfluß der Weinsteinsäure sowohl durch die Vermehrung des Wassers, als durch die Verminderung der Salzsäure gesteigert wird <sup>1)</sup>, daß er bei den größeren Verdünnungen jedenfalls überall in demselben Sinne wirkt.

Hr. L. sagt weiterhin: „Kessler hat auch nicht einen einzigen Beweis geliefert, daß meine Ansicht über den Verlauf jener Oxydation ( $\text{SbO}_3$  durch  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) eine irrthümliche ist.“

Wenn ich meinen Beweis früher nicht deutlich genug dargelegt habe, so stelle ich die einzelnen Theile desselben hier noch einmal näher zusammen.

Aus den S. 35 und 37 meiner Abh. mitgetheilten Versuchen von Aug. 20 geht zunächst hervor, daß bei hinreichend verschiedenen Mengen von überschüssiger  $\text{CrO}_3$  (0,9 bis 4,5 CC. zwanzigstel Lösung), bei verschiedenen Wartezeiten (0' bis 2'), und bei verschiedenem Wasserzusatz (0 bis 100 CC.) zu einer Mischung von 20 CC. zehntel  $\text{SbO}_3$ -Lösung und 20 CC. Salzsäure die Mengen der zur Oxydation des  $\text{SbO}_3$  verbrauchten  $\text{CrO}_3$  durchaus constant sind. Auch die Versuche von Sept. 25, S. 38, zeigen, daß in 20 Salzsäure und 100 Wasser die verbrauchte  $\text{CrO}_3$ -Menge durchaus proportional der von 5 bis 20 CC. wechselnden  $\text{SbO}_3$ -Lösung sey. Bei so vielfach abgeänderten Bedingungen hätte eine unvollständige Oxydirbarkeit des  $\text{SbO}_3$  in stark salzsaurer Lösung nothwendig einigemale zu abweichenden Resultaten führen müssen. Es durfte also zunächst als sicher betrachtet werden, den wahren

1) Außerdem läßt die Vergleichung der Zahlen der zweiten B Columnne unter sich leicht den combinirten Einfluß der unvollständigen Reduction des  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , auf deren Nachweis ich später zurückkommen werde, und der inducirten Reduction des gelösten Sauerstoffs (vergl. diese Ann. Bd 119, S. 244) — denn es wurde hier lufthaltiges Wasser angewendet — erkennen. Aus dem Zusammenwirken beider Ursachen erklärt es sich, warum mit der Verminderung der Salzsäure der Titer in 100 CC. abnimmt, in 600 CC. zunimmt.

ren Titer einer  $\text{SbO}_3$ -Lösung mittels  $\text{CrO}_3$  unter solchen Umständen finden zu können<sup>1)</sup>. Hiernach ermittelte ich in den Versuchen von Sept. 6, S. 57 u. 58, mittelst  $\text{CrO}_3$  den Titer einer  $\text{SbO}$ -Lösung, sodann durch Vergleichung mit einer  $\text{FeO}_4$ -Lösung den Titer einer  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung, was, wie niemals bezweifelt worden ist, genau ausgeführt werden kann. Damit konnte ich berechnen, dafs in dem gegebenen Falle 10 CC.  $\text{SbO}_3$ -Lösung 17,73 CC.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung verbrauchen müßten, wenn beide Reagentien sich genau zu  $\text{SbO}_3$  und  $\text{MnO}$  umsetzten. Die Versuche zeigten nun, dafs in den ersten drei Verdünnungen, *direct* gemessen (ich erörterte auch, warum die gleichzeitig angestellten Restanalysen nicht stimmfähig waren) bei sechs Versuchen 10 CC. der  $\text{SbO}_3$ -Lösung 17,60 bis 17,80, im Mittel 17,71 CC., also so nahe als möglich die berechnete Menge  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung erforderten. Eine Entstehung von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in diesen Flüssigkeiten war auch nicht wahrzunehmen, denn (vergl. S. 59 meiner Abb.) dieselben blieben bis zum Momente der Röthung völlig farblos. Endlich zeigten noch die Versuche von Sept. 24, S. 59, dafs in 20 Salzsäure und 100 Wasser die verbrauchte  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Menge genau proportional der von 5 bis 20 CC. wechselnden  $\text{SbO}_3$ -Lösung sey. Dabei hätte aber nothwendigerweise eine Disproportionalität sich zeigen müssen, wenn das  $\text{SbO}_3$  unvollständig oxydirt worden wäre, oder nicht etwa, was im höch-

1) Das es in concentrirt salzsauren Lösungen nicht einmal eines Ueberschusses von  $\text{CrO}_3$  oder einer Rücktitrirung mit  $\text{FeO}$  bedarf, um das  $\text{SbO}_3$  vollständig zu oxydiren, resp. den Titer einer Lösung davon zu finden, sondern dafs man sogar *direct* beobachten kann, wie die Zersetzung zwischen  $\text{SbO}_3$  und  $\text{CrO}_3$  völlig *normal* (selbst in der von Hrn. L. beschränkten Bedeutung des Wortes) sey, habe ich bereits in meiner Abhandlung über die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons, Pogg. Ann. Bd. 95, S. 149, 152, 153, gezeigt, wo von den unter »vorläufig« und »schliesslich« notirten  $\text{CrO}_3$ -Mengen, erstere die nach der Farbe der Flüssigkeit, letztere die nach starker Verdünnung durch Restanalyse gefundenen bezeichnen, und beide doch nahe genug übereinstimmen. Auch beweisen spätere Versuche (Pogg. Ann. Bd. 119, S. 236), dafs in 80 Wasser und 20 Salzsäure bei alternirend zugesetzten  $\text{SbO}_3$  und  $\text{CrO}_3$ -Lösungen die Reaction ganz »normal« verläuft.

sten Grade unwahrscheinlich, die Menge des unoxydirten  $\text{SbO}_3$  proportional der gerade vorhandenen  $\text{SbO}_3$  geblieben wäre.

Hierdurch erachte ich es für völlig erwiesen, daß in Lösungen mit einem Gehalte von 15 bis 25 Volumproc. gewöhnlicher Salzsäure die Zerlegung zwischen  $\text{SbO}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  genau zu  $\text{SbO}_3$  und  $\text{MnO}$  vor sich gehe, und zwar ohne daß man dabei einen Ueberschuß des Oxydationsmittels („Massenwirkung“ L.), oder ein zweites Reductionsmittel und Oxydationsmittel („Restanalyse“ L.) zu Hülfe zu nehmen habe.

Allerdings muß ich noch andere Gründe zur Erhärtung meiner Ansicht auführen, wenn ich mich, scheinbar wenigstens, dem folgenden über allen Beweisen stehenden Postulate des Hrn. L. anbequemen will. Derselbe sagt S. 172 seines Aufsatzes: „Restmethoden haben nur so lange Berechtigung zu ihrer Existenz, als Methoden auf directe Oxydation sich stützend nicht existiren.“ Denn hiermit wäre die Existenz eines nothwendigen Gliedes derjenigen meiner obigen Argumentationen, auf welche ich das meiste Gewicht legte, unmöglich geworden. Ich erinnere also noch an einige kürzlich von mir publicirte Versuche, bei welchen nur die nach Hrn. L. in diesem Falle allein berechnete, sogenannte „directe Oxydation“ vorkommt, und an welchen sich die von Hrn. L. vertretene Theorie gerade sehr gut erläutern läßt.

In einer luftfreien Mischung von 100 Wasser und 20 Salzsäure erforderten 5 Fünftel  $\text{SbO}_3$ -Lösung bei 20°, in zwei Versuchen, corrigirt wegen der Farbe, 9,75 und 9,80, im Mittel 9,77  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung. Ebenso bei 400 Wasser und 20 Salzsäure 10,05 und 10,10; im Mittel 10,07  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung (Pogg. Ann. Bd. 119 S. 244).

Vom Standpunkt der Lenssen'schen Theorie aus würde man diese Versuche folgendermaßen zu deuten, resp. daraus weiter zu schließen haben:

Das alkalipathische Reductionsagens  $\text{SbO}_3$  vermöge in der stark sauren Flüssigkeit sich weniger vollständig zu

oxydiren, als in der schwach sauren; es sey also in der ersten Flüssigkeit nach erfolgter Röthung noch eine, mindestens 0,30 CC. Zehntel  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung entsprechende Menge  $\text{SbO}_3$  vorhanden. Diese kleine Menge müßte aber oxydirbar werden, wenn man nunmehr mit 300 Wasser verdünnte; die Flüssigkeit würde sich durch Verdünnung entfärben, und sodann, abzüglich der zur Färbung nöthigen, noch eine entsprechende Menge  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (0,30 CC.), verbrauchen.

Um die Richtigkeit dieser Erklärung und Folgerung zu prüfen, stellte ich daher (1863, Sept. 20) folgende Versuche an. (Alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme der  $\text{SbO}_3$ - und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösungen, waren luftfrei, kohlsauer, die Temperatur  $20^\circ\text{C.}$ ) 5 Fünftel  $\text{SbO}_3$ -Lösung in 20 Salzsäure und 100 Wasser erforderten bis zur deutlichen Röthung in zwei Versuchen

	I.	II.	
abgelesen	10,05	10,10	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung
corrigirt wegen der Farbe	10,00	10,05	dto.

Jede der beiden Proben sofort mit 300 luftfreien Wassers verdünnt, zeigte noch sehr schwache Röthung, welche aber auf Zusatz von je einem Tropfen  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung wieder deutlich und dauernd hervortrat. So erforderten die Proben im Ganzen

	I.	II.	
abgelesen	10,10	10,15	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung
corrigirt wegen der Farbe	10,00	10,05	dto.

Es stellt sich also der Verbrauch von, zur Oxydation jener hypothetischen Mengen  $\text{SbO}_3$  erforderlicher  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , gerade auf 0 heraus. Folglich kann auch in der stark sauren Flüssigkeit kein unoxydirtes  $\text{SbO}_3$  vorhanden gewesen seyn <sup>1)</sup>).

1) Es wurden außerdem noch, der Zeit nach zwischen I und II folgende Versuche angestellt:

5 Fünftel  $\text{SbO}_3$ -Lösung mit luftfreien 20 Salzsäure und 400 Wasser vermischt erforderten in drei Versuchen:

abgelesen	10,45; 10,45; 10,40	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung
corrigirt wegen der Farbe	10,35; 10,35; 10,30	„ „

Hier entspricht also wieder einem vorherigen Mehrzusatz von 300 Wasser ein Mehrverbrauch von 0,30 Zehntel  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung, übereinstim-

Hierdurch ist also *eine* Consequenz der L.'schen Theorie, die nicht nur ich, sondern der Autor der Theorie selbst gezogen, als falsch erwiesen, und nach den Regeln der Logik muß demzufolge die Theorie selbst unrichtig seyn. Die Vertheidiger derselben könnten aber vielleicht folgende Aenderung anbringen:  $\text{SbO}_3$  sey eine Säure von so schwacher Acidität, daß sie starken Säuren gegenüber sich wie eine Basis verhalte, d. h.  $\text{SbO}_3$  sey ein acidipathisches Reductionsagens.

Auf diese Weise würde aber die Stellung der Reagentien in dem Lenssen'schen System abhängig werden von ihrem Verhalten bei der Oxydations- und Reductions-Analyse, d. h. dieses Verhalten müßte man *vor* der Aufstellung des Systems kennen; während umgekehrt der Urheber der Theorie (so weit ich denselben zu verstehen glaube) die Absicht hatte, aus sonstigen bekannten Eigenschaften der Reagentien auf deren Verhalten bei der Oxydations- und Reductions-Analyse schließen zu lassen. Demgemäß bestände das ganze »System« in der Einführung zweier neuer Namen — alkalipathisch und acidipathisch, welche gerade so viel- oder nichtssagend sind, als ein schon längst gebräuchlicher — praedisponirende Wahlverwandschaft.

Zu der Lenssen'schen Theorie ist neuerdings noch ein Supplement erschienen in der Aussage, »daß die Erscheinung des activen Sauerstoffs dann statthabe, wenn ein alkalipathisches Reductionsagens in saurer Flüssigkeit, oder ein acidipathisches Oxydationsagens in alkalischer Lösung gemessen werde« (Journ. f. pr. Chem., Bd. 86, S. 214).

mend mit den Versuchen von März 5. Wenn aber eine bestimmte Menge  $\text{SbO}_3$  einmal durch eine gewisse Menge  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (in concentrirt salzsaurer Lösung) vollständig oxydirt wird und ein andermal (in verdünnterer Lösung) etwas mehr  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  verbraucht, so läßt sich dieß unwidersprechlich dadurch erklären, daß im zweiten Falle  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  weniger vollständig reducirt, d. h. theilweise nur bis zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  reducirt wird. Oder, wie ich mich früher kurz ausdrückte: die Reducirbarkeit der  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  nimmt mit der Verdünnung ab (vergl. meine Abh. S. 62). In der That bildet sich  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in der concentrirt salzsaurer Lösung nicht, denn diese bleibt bis kurz vor der eintretenden Röthung farblos. Wohl aber sieht man bei noch verdünnteren oder weniger sauren Flüssigkeiten als die hier angewendeten bei einem entsprechenden Mehrverbrauch von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  die braune Farbe des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vor der Röthung recht deutlich.



Es wird aber, soweit aus meinen Beobachtungen (Pogg. Ann. Bd. 118, S. 30—33 und S. 54) hervorgeht, der Sauerstoff *nicht activ*, wenn arsenige Säure (alkalipathisches Reductionsagens nach Lenssen) in saurer Flüssigkeit gemessen wird. Ferner nach Lenssen und Löwenthal (Journ. f. prakt. Chem., Bd. 86, S. 209) wird der Sauerstoff *activ*, wenn schwefelige Säure (doch wohl alkalipathisch, insofern  $\text{SO}_3$  entsteht?) in alkalischer Lösung mit Jod gemessen wird — *nicht activ* aber in saurer Lösung bei demselben Oxydationsmittel.

Wie diese Beispiele zeigen, findet also weder ein Activwerden des Sauerstoffs statt in *allen* Fällen, wo, um es kurz auszudrücken, die Lösung antipathisch ist, noch auch ist die Lösung antipathisch in *allen* Fällen, wo der Sauerstoff activ wird. Die oben erwähnte Aussage müßte also, um den Thatsachen nicht zu widersprechen, folgendermaßen modificirt werden: die Erscheinung des activen Sauerstoffs findet statt in *einigen* Fällen, wo usw. — ein Urtheil, das, wie auf der Hand liegt, auf nichts Gesetzmäßiges hinweist, also ebenso gut unausgesprochen geblieben wäre.

Schließlich erkläre ich noch, eine mir von Hrn. L. gemachte Zumuthung nicht erfüllen zu können, die nämlich, daß ich, indem ich sein System (oder seine Theorie) verwerfe, ein neues, besseres aufzustellen habe. Die Gründe, warum dieß nicht geschehen kann, ausführen, hiefse die hier gesteckten Gränzen überschreiten. Sie lassen sich übrigens für diejenigen, welche mit den Principien wissenschaftlicher Naturforschung bekannt sind, in folgenden Worten zusammenfassen:

*Die heutige Chemie ist noch keine deductive Wissenschaft, sie ist experimentell.*

Berichtigungen zu Bd. 119 dieser Annalen.

S. 236 ist von den unter IV stehenden zwei Columnen die erste mit *C*, die zweite mit *A* (anstatt umgekehrt) zu überschreiben.

S. 243 Z. 9 von oben in der vierten Columnne stehe 14,95 anstatt 14,92.