

XXXI.

Zur Katalyse des Sauerstoffs.

Von

E. Lenssen und J. Löwenthal.

Unter Katalyse versteht man bekanntlich eine jede chemische Reaction die stattfindet, ohne dass der Erreger dieser Reaction in die Producte der Reaction selbst eingeht. So wirkt die Kohle zersetzend auf das Wasserstoffhyperoxyd, der Platinschwamm auf das Knallgas etc. — Eine besondere Reihe dieser katalytischen Erscheinungen findet bei den Oxydationen auf nassem Wege statt, wenn diese Oxydationen bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff vor sich gehen. Der Eine von uns*) hat zuerst die Katalyse des indifferenten Sauerstoffs bei der Oxydation des Zinnoxyduls mittelst Chromsäure und Chamäleon constatirt, und wenn in dieser Arbeit demselben Gegenstande ein eingehendes systematisches Studium gewidmet ist, so geschieht diess, um einiges früher angegebene zu berichtigen und hauptsächlich um manche neue Beobachtung mitzutheilen.

Es ist eine schon längst bekannte und vielfach bestätigte Thatsache, dass bei Oxydationsanalysen der freie Sauerstoff, der vom Wasser absorbirt ist, zuweilen störend einwirkt. Das Eisenoxydul wird durch das Chamäleon gemessen, ohne dass eine Spur des freien Sauerstoffs dabei Antheil an der Oxydation nimmt, wogegen bei der Titrirung des Zinnoxyduls mit demselben Oxydationsagens, der Sauerstoff fast vollständig dem Zinnoxydul anheim fällt. Dieser entgegenstehenden Beispiele werden wir in der Folge noch viele aufstellen, und ist der Gegensatz des Sauerstoffs bei diesen Vorgängen derartig, dass man die zwei folgenden Fälle aufstellen muss:

1) Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff absolut unthätig ist.

*) Dies. Journ. LXXXVI, 484.

2) Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff in seiner ganzen Masse derartig activ wird, dass man gezwungen ist, eine Metamorphose desselben im Sinne des Schönbein'schen Ozon oder Antozon anzunehmen.

Gerade durch diese Trennung der Oxydationsprocesse wird der Eindruck hervortretender, dass man es bei dieser Erscheinung nicht mit einer langsamen Oxydation durch den Sauerstoff im gewöhnlichen Sinne (wie man z. B. schlecht-hin sagt: Eisenoxydul- und Zinnoxidulsalze werden an der Luft oxydirt) zu thun hat. Es tritt jene Activität des Sauerstoffs vielmehr mit einem Schlage und der Art auf, dass man dieselbe mit dem Abbrennen eines explosiven Gemisches nur vergleichen dürfte. Als Beispiel möge ein Fall hier vorgeführt werden: Setzt man zu 1 Liter mit Salzsäure angesäuertem Wasser einige Tropfen verdünnter Chromsäure und fügt nun eine bedeutende Menge schwefliger Säure (in wässriger Lösung) zu, so ist auch sogleich eine dem absorbirten Sauerstoff des Wassers entsprechende Menge Schwefelsäure entstanden.

1) Als 1 Liter Wasser*) mit 25 C.C. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) und 5 C.C. Jodkaliumlösung (1 Grm. KJ in 10 C.C.), dann 2 C.C. Chromlösung (10 Grm. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à 1 Liter) versetzt worden, hätten, um diese Chromsäure zu reduciren, 3,8 C.C. Zinnlösung (12 Grm. $\text{SnCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ à 1 Liter) hingereicht. In der That waren aber 10,5 C.C. Zinnlösung nöthig, ehe die Jodamylonreaction verschwand.

2) Als derselbe Versuch wiederholt wurde, und nur statt der Zinnlösung eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zur Reduction angewandt wurde, hätten den 2 C.C. Chromlösung entsprechend 4,5 C.C. dieser Lösung gerade erforderlich sein müssen. Es waren aber in diesem Falle nur 2,5 C.C. $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2$ nöthig; also war die Hälfte der Chromsäure noch unzersetzt**). Und betrachte man nun wieder Versuch 1, so ist ersichtlich, dass die Neigung des Zinnsalzes mit dem Sauerstoff des Wassers sich zu vereinen so bedeutend ist,

*) Alle Versuche sind mit destillirtem Wasser angestellt, was sich durch Stehen an der Luft mit Sauerstoff gesättigt hatte.

**) S_2O_2 und CrO_3 zersetzen sich gegenseitig nicht.

dass sogar, wenn Jod, Chromsäure neben freiem Sauerstoff zugegen sind, das Zinnoxydul zuerst den freien Sauerstoff und dann erst CrO_3 und Jod reducirt; wogegen das unterschwefligsaure Natron gegen Chromsäure und auch gegen Sauerstoff ganz indifferent ist.

Es galt nun zuerst die Umstände zu ermitteln, an welche die Activität des Sauerstoffs geknüpft ist, und die vorliegende Combination diene uns dazu als Ausgangspunkt.

Die zwei Versuche beweisen vorerst, dass die Gegenwart des activen Sauerstoffs an die Gegenwart von Zinnsalz geknüpft ist, da solches nicht durch unterschwefligsaures Natron ersetzt werden konnte, dagegen ist es noch unentschieden, ob die Activität des Sauerstoffs auch an die Gegenwart von Jod, Chromsäure und Jodwasserstoff geknüpft ist, denn alle diese Körper waren zugegen. Zu den angestellten Versuchen dienten Lösungen von dem Gehalt wie solcher in Versuch 1 bereits angegeben ist; zu bemerken ist noch, dass 5 C.C. Chromlösung zur Entmischung 9,5 C.C. Zinnlösung erforderten (die CrO_3 wurde hierbei durch überschüssigen JH völlig zersetzt und das ausgeschiedene Jod direct mit der Zinnlösung gemessen, indem zugleich ausgekochtes Wasser beim Titriren angewandt wurde). In gleicher Weise wurde ermittelt, dass 10 C.C. Chromlösung 22,2 C.C. unterschwefligsaures Natron, durch Vermittelung des Jods, oxydirten.

3) Unter welchen Umständen zerfällt die Chromsäure mit Jodwasserstoff in Jod und Chromoxyd?

Je 1 Liter Wasser wurde versetzt mit*):

	a. C.C.	b. C.C.	c. C.C.	d. C.C.	e. C.C.	f. C.C.	g. C.C.
Salzsäure 1,12	5	10	20	30	40	50	60
Jodkalium	5	5	5	5	5	5	5
Chromlösung	2	2	2	2	2	2	2
Nach 10 Min. waren zur Entbläuung unter- schwefligs. Natron nöthig:	0,2	0,8	0,8	1,8	2,2	3,2	3,6

*) Bei dieser Form der Mittheilung ist zu bemerken, dass die Substanzen in derselben Reihenfolge gemischt wurden wie solche unter einander stehen.

Wäre alle Chromsäure umgesetzt worden, so würden 4,5 C.C. des $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2$ erforderlich gewesen sein. Man ersieht daher, dass *steigende Mengen Salzsäure die Zersetzung der CrO_3 zwar befördern aber nicht zu Ende führen.* Ein noch höherer Zusatz von Salzsäure war unzulässig insofern die Endreaction dann nicht mehr scharf eintrat. Jene Lösungen dunkelten alle stark nach, ein Beweis, dass die Wirkung der CrO_3 auf den JH eine ganz allmähliche ist.

Um eine völlige Zersetzung der CrO_3 zu erzielen, schienen uns der Weg richtiger zu sein, an Stelle der Salzsäure die Jodwasserstoffsäure zu erhöhen.

4) Zu je 1 Liter Wasser wurde hinzugesetzt:

	a. C.C.	b. C.C.	c. C.C.	d. C.C.
Salzsäure	25	25	25	25
Jodkaliumlösung	10	20	30	40*)
Chromlösung	2	2	2	2
Nach 5 M. waren erforderlich $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2$	2,0	3,5	4,5	4,5

In c und d dieses Versuchs ist alle Chromsäure entmischt worden. Nachdem diese Umstände ermittelt waren, wurde der Versuch 1 wiederholt und zwar mit Zusatz von so viel Jodkalium, dass keine freie CrO_3 mehr existiren konnte.

5) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 50 C.C. Jodkalium und 5 C.C. Chromlösung versetzt erforderten 8,2 C.C. Zinnlösung zur völligen Entfärbung, während 7,9 C.C. hätten hinreichen müssen. Dieser Versuch zeigt, dass *der Sauerstoff nicht mehr activ wird, sobald alle Chromsäure zerzerfallen ist.* Bei der Wiederholung wurde uns diess immer bestätigt, doch haben wir dabei die Erfahrung noch gemacht, dass man vor dem Zurücktitriren mit Zinnsalz die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen muss, denn die Zersetzung der Chromsäure durch Jodwasserstoff, selbst wenn derselbe so stark vorwaltet wie oben angegeben, erfordert eine gewisse Zeit, und die geringste Spur noch vorhandener Chromsäure genügt, um den Sauerstoff stark activ zu machen.

*) Die Jodkaliummenge ist hier nicht so hoch, dass KJ durch die Salzsäure unzersetzt bleiben könnte.

Wir waren hiernach im Reinen darüber, dass die Erscheinung des activen Sauerstoffs an die Gegenwart von Zinnsalz und Chromsäure geknüpft ist. Welche Rolle spielen aber die anderen Körpern Jod und JH, welche noch zugegen waren?

6) Nach Versuch 5 kann freies Jod mit Zinnlösung bei Gegenwart von JH gemessen werden, ohne dass der Sauerstoff erregt wird. Da aber bei der Combination $\text{SnCl} + \text{JH}$ zu CrO_3 man umgekehrt mit einem Messen des SnO durch Jod zu thun hat, so haben wir noch einige Versuche gemacht zur Entscheidung, ob das Messen des SnO mittelst Jod ganz unabhängig ist vom Sauerstoff des Wassers.

10 C.C. Zinnlösung erforderten bei directer Titrirung ohne Zusatz von Wasser 29,2 und 29,8 C.C. Jodlösung.

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	$\frac{1}{4}$ Liter.	$\frac{1}{4}$ Liter.	$\frac{1}{4}$ Liter.	$\frac{1}{4}$ Liter.	$\frac{1}{4}$ Liter.
Salzsäure	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.
Jodkaliumlösung	—	5	10	20	50
Jodlösung	27,7 „	22,5 „	20,2 „	18,7 „	18,4 „

Mit steigender Jodwasserstoffmenge steigt die Menge des vom Zinnoxidul aufgenommenen Sauerstoffs. Dass von 4 auf 5 keine Steigerung stattgefunden, hat seinen Grund darin, dass die Sauerstoffmenge des Wassers erschöpft war, denn aus den Daten von 5 berechnet sich im Liter 0,01432 Sauerstoff, eine Maximalzahl. Es ist hierdurch die folgende auffallende Erscheinung constatirt:

1) Wenn Jod bei Gegenwart von viel JH mittelst Zinnchlorür gemessen wird, *wirkt der Sauerstoff nicht ein.*

2) Wenn Zinnchlorür bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mittelst Jod gemessen wird, *so wirkt der Sauerstoff stark ein.*

Dass diese Erscheinung nun mit derjenigen des activen Sauerstoffs in keinem Zusammenhange steht*), zeigte uns

*) Es handelt sich vielmehr um eine directe Sauerstoffaufnahme des Zinnjodürs, welche zu ihrer Einleitung gar nicht einer gleichzeitigen Oxydation, sei es durch Jod oder Chromsäure, bedarf. Es ist nämlich eine Eigenschaft des Zinnjodürs bei Gegenwart von JH den Sauerstoff rasch aufzunehmen. Die Jodwasserstoffsäure wirkt *allein* und zwar der Art, dass sie mit steigender Menge, die Sauer-

der folgende Versuch: Versetzt man 1 Liter Wasser mit Salzsäure und Jodlösung in gemessener Quantität, so erfordert eine Lösung; die Zinnjodür neben JH enthält, beim Zurücktitriren immer nahezu dieselbe Anzahl C.C., ganz gleich wie viel lufthaltiges Wasser zugegen ist. Wenn nun bei der Oxydation des Zinnjodürs durch Jod der Sauerstoff activ wird, so muss diess auch bei der Reduction des Jods mittelst Zinnjodür der Fall sein. Da diess aber nicht eintritt, so ist damit bewiesen, dass der Sauerstoff überhaupt nicht activ wird.

Vergleicht man die Versuchsreihen 4 und 6, so ist der Gehalt an JH gleich in Versuch b und 2, ferner in Versuch a und 3. In den hervorgehobenen Versuchen der letzten Reihe war die Wirkung des Sauerstoffs schon sichtbar, während in den entsprechenden Versuchen der Reihe 4 die völlige Umsetzung der Chromsäure durch JH stattgefunden. Somit ergibt sich aus der Vergleichung dieser Versuchsreihen aufs schlagendste, dass, *von dem Punkte an, wo die JHmenge so hoch ist, dass alle CrO_3 zerfällt, die Menge des JH auch schon genügend ist, um vor der Titrirung den Sauerstoff, der im Wasser absorbiert enthalten, zu disponiren, dass er das Zinnoxydul oxydirt.*

Bis hierher glauben wir den Beweis geliefert zu haben, dass:

- 1) Wird Zinnchlorür mit Jod oxydirt und ist nur wenig JH zugegen, so wirkt der indifferente Sauerstoff nicht ein.
- 2) Ist viel JH zugegen, so wirkt der O oxydirend.
- 3) Ist CrO_3 und viel JH zugegen, so zerfällt alle CrO_3 und Fall 2 ist da.
- 4) Ist wenig JH zugegen und wird das SnCl mit CrO_3 titirt, so wird eine gewisse Menge CrO_3 unzersetzt neben

stoffaufnahme beschleunigt. Um so längere Zeit die Berührung dauert, um so mehr O wird aufgenommen.

1 Liter Wasser mit 40 C.C. Jodkaliumlösung, 40 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Zinnlösung versetzt, erforderte mit Jodlösung titirt:

- a) unmittelbar = 29,8 CC., b) nach 10 Minuten = 17,1 C.C., c) nach 20 Minuten = 14,9 C.C.

Es findet hier eine Oxydation des Zinnjodürs im gewöhnlichen Sinne durch den O im Wasser statt, eine Oxydation, die das Zinnchlorür nicht fähig ist einzugehen.

JH bestehen können, während die andere Menge CrO_3 entweder direct das SnCl oder durch Vermittelung des Jods dasselbe oxydirt. Es sind also hier im Verlauf des Processes zwei Fälle möglich;

- a) Oxydation durch CrO_3 und Jod.
- b) Oxydation durch CrO_3 allein.

Diese letzteren Möglichkeiten wurden von uns weiter verfolgt:

A. Oxydation der Zinnlösung durch Chromsäure und Jod in einer Flüssigkeit.

7) 2 Liter Wasser wurden mit 20 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Jodkaliumlösung versetzt; nun in zwei gleiche Theile getrennt und Theil a mit 5 C.C. Chromlösung versetzt. Beide Flüssigkeiten waren nach Zusatz von Stärkelösung in 10 Minuten blau gefärbt. Der Theil a wurde mit 0,8 C.C. unterschwefligsaurem Natron versetzt, so dass derselbe eben so lichtblau war wie b. — Der Theil a enthielt Chromsäure und Jod in kleiner Menge, b dagegen enthielt nur eine kleine Menge Jod. Durch Titiren dieser zwei Flüssigkeiten musste eine Entscheidung über den obigen Fall 4 zu wege gebracht werden:

a erforderte 10,8 C.C. und $b = 2$ Tropfen Zinnlösung zur völligen Entfärbung. Die Combination SnCl , JH und CrO_3 hat folgenden Verlauf: Die Chromsäure wird durch den JH bis zu einem gewissen Minimum reducirt; das entstandene Jod oxydirt das Zinnoxidul ohne dass O activ wird; dagegen genügt das Minimum an CrO_3 , um den O stark activ zu machen. Das Zinnoxidul nimmt zuerst den activen Sauerstoff, dann die CrO_3 und zuletzt das Jod weg.

Es waren nun noch einige Punkte in diesem Process aufzuklären:

„Ist, wenn eine so kleine Menge CrO_3 den Sauerstoff so stark zu erregen vermag, hierbei die Gegenwart von JH nöthig, und in diesem Fall, welchen Einfluss übt hierbei der JH aus?“

8) 2 Liter Wasser mit 30 C.C. Salzsäure und 0,4 C.C. Chromlösung versetzt, dann in 2 gleiche Theile getrennt und a) mit 10 C.C. Jodkaliumlösung und 20 C.C. Zinn-

lösung, b) nur mit 20 C.C. Zinnlösung versetzt, erforderte beim Zurücktitriren mit Jodlösung

$$a = 26,8 \text{ C.C. und } b = 15,0 \text{ C.C.}$$

Dieser Versuch entscheidet vollständig. Es ist bewiesen, dass *eine geringe Menge JH* *diess Activwerden des O bei der Combination $\text{CrO}_3 : \text{SnCl}$ hemmt**).

Die folgenden Versuche in etwas anderer Weise ausgeführt beweisen dasselbe:

9) Als man in 2 Liter Wasser 25 C.C. Salzsäure und 5 C.C. Zinnlösung brachte und setzte 1 C.C. Chromlösung zu, so hätte man vermuthen dürfen, dass (da 5 C.C. Zinnlösung = 2,74 C.C. Chromlösung entsprachen) alle CrO_3 entnischet sei. Dem ist aber nicht so; alles SnO ist allerdings oxydirt, aber meist nur durch den O des Wassers. Die CrO_3 besteht ihrer Hauptmenge nach noch unzersetzt, erkennbar an der gelben Färbung der Flüssigkeit, und daran, dass Jodkaliumstärke tief gebläut wird. Als obige Flüssigkeit nun in zwei gleiche Theile getrennt wurde, zu a sodann 10 C.C. Jodkaliumlösung und dann 15 C.C. Zinnlösung, zu b dagegen direct 15 C.C. Zinnlösung hinzugefügt wurden, erforderte nach etwa 5 Minuten $a = 12,0 \text{ C.C.}$ und $b = 6,4 \text{ C.C.}$ Jodlösung zum Zurücktitriren. Ferner zu je 1 Liter wurden zugesetzt:

	a. C.C.	b. C.C.	a. C.C.	b. C.C.
10) Salzsäure	12	12	12	12
Zinnlösung	1,5	1,5	—	—
Chromlösung	0,3	0,3	0,1	0,1
Jodkaliumlösung	10	—	10	—
Zinnlösung	15	15	20	20
Jodlösung	19,8	10,2	31,0	21,5

In allen Fällen wirkte der JH in der Verdünnung hemmend auf die Erregung des Sauerstoffs, wenn SnCl mittelst CrO_3 oxydirt wurde. Ein Activwerden des Sauer-

*) Auch directe Titrirungen stimmen hiermit überein:

a) 1 Liter Wasser, 10 C.C. Jodkaliumlösung, 20 C.C. Salzsäure und 1 C.C. Chromlösung erforderten 20,8 C.C. Zinnlösung.

b) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure und 1 C.C. Chromlösung erforderten 26,0 C.C. Zinnlösung. (Titrirung b wurde mit Hälfte der Mischung von Ferridecyanalium und Eisenchlorid zu Ende gebracht.)

stoffs tritt jedoch hierbei immer ein, und es genügt sogar, die sehr kleine Menge von 0,00068 Grm. CrO_3 in 1 Liter Wasser, um den absorbierten Sauerstoff energisch zu erregen.

Die Wirkung kleiner JHmengen findet aber nur dann statt, wenn die CrO_3 sehr verdünnt ist; denn wir überzeugten uns, dass, sobald die Erregung des O so gewaltig wird, keine Spur indifferenten O in der Flüssigkeit zurückbleibt:

	1.	2.	3.
Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
Chromlösung	3,0 C.C.	0,2 C.C.	0,2 C.C.
Jodkaliumlösung	10 „	10 „	—
Zinnlösung	20 „	20 „	20 „
Jodlösung	5 „ (corrig. 6,9*)	26,8 „	15 „

In 2 und 3 ersieht man die Bestätigung früherer Versuche, dass die JH die Erregung des O hemmt, während bei Versuch 1 diese Erregung trotz des JH durch die Erhöhung der Chromsäure so gewaltig vermehrt worden, dass aller vorhandener absorbirter Sauerstoff des Wassers an das Zinnoxidul getreten ist. Denn aus 1), wo 10 C.C. Zinnlösung in Wirklichkeit 22,6 C.C. Jodlösung entsprachen und 100 C.C. Jodlösung 0,5 Jod enthielten, berechnet sich der Gehalt an absorbirtem Sauerstoff in 1 Liter Wasser zu 0,01206 Grm. einer Maximalzahl.

Es ist hier am Orte zu bemerken, dass die hemmende Wirkung des JH, wenn in kleinen Quantitäten vorhanden, sich bei allen Versuchen, die wir über die Katalyse des O gemacht, immer wieder bestätigt hat. Es ist dieselbe nicht dadurch zu erklären, dass die JHsäure das Oxydationsagens, z. B. die CrO_3 , zerstört, und dadurch den Erreger des activen Sauerstoffs vernichtet; denn diese Wirkung des JH zeigte sich dann am stärksten, wenn so wenig CrO_3 zugegen, dass dieselbe fast gar nicht mehr mit JH in Wechselwirkung treten konnte.

Auch trat diese Wirkung des JH ein, als das SnO mit

*) Hier ist, um die drei Versuche vergleichbar zu machen, die Jodlösung um so viel erhöht worden, als die Chromlösung in 1 mehr O zugeführt hat als in 2 und 3.

Jodlösung direct titirt wurde. Als 1 Liter Wasser versetzt wurde mit:

	1.	2.
12) Salzsäure	25 C.C.	25 C.C.
Jodkaliumlösung	10 "	—
Zinnlösung	10 "	10 " waren
Jodlösung erforderlich	29,2 "	27,8 "

während bei Titirung ohne Wasserzusatz 10 C.C. Zinnlösung 29,5 C.C. Jodlösung entsprachen.

Diese Wirkung kleiner Mengen Jodwasserstoff ist räthselhaft, wir werden unten auf dieselbe zurückkommen.

B. Oxydation des Zinnoxyduls durch Chromsäure allein.

Die Entscheidung, ob der Sauerstoff bei den Oxydationen des Zinnoxyduls, wenn kein JH zugegen ist, auch erregt wird, war sehr einfach. Zu je 1 Liter Wasser wurde eine gemessene Menge Chromlösung gebracht, und dann Zinnchlorür so lange zugefügt, bis die Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid schwach gebläut wurde.

	1.	2.	3.	4.
13) Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
Chromlösung	0,1 C.C.	0,2 C.C.	0,5 C.C.	1,0 C.C.
Salzsäure	10 "	10 "	10 "	10 "
Zinnlösung	5 "	8 "	11 "	14 "
Dem O entsprechende Menge				
Zinnlösung	4,8 "	7,6 "	10 "	11,9 "

Hiernach wird der absorbirte Sauerstoff bedeutend katalysirt durch die directe Oxydation des SnO mit CrO_3 , und ist die Menge der CrO_3 dabei von grossem Einfluss.

Recapituliren wir in wenig Worten den Verlauf der Oxydation des Zinnchlorürs mit Chromsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff:

1) Ist die JHmenge so bedeutend, dass die Chromsäure dadurch ganz zerfällt, so findet eine directe Titirung des Zinnoxyduls mit Jod statt, und der absorbirte Sauerstoff

wirkt von vornherein oxydirend. (*Eine Oxydation im gewöhnlichen Sinne.*)

2) Ist die JHmenge klein, so dass eine gewisse Menge Chromsäure daneben bestehen kann, so gehen die folgenden Fälle einzeln oder neben einander her.

a) Das Zinnchlorür wird zum Theil mit CrO_3 allein oxydirt, und erst wenn alles SnO oxydirt, tritt die Wirkung der CrO_3 auf JH ein.

b) Die Chromsäure zersetzt sich zum Theil mit dem Jodwasserstoff, und es findet ein gleichzeitiges Oxydiren des SnO durch CrO_3 und Jod statt.

Sowohl der Fall a als b erregt den absorbirten Sauerstoff, denn die Katalyse desselben ist an die Gegenwart von CrO_3 und SnO in diesen Fällen geknüpft. (Katalytische Oxydation.)

Bereits oben wurde erkannt, dass die Gegenwart kleiner Quantitäten Jodwasserstoff auf die Menge des activen Sauerstoffs Einfluss hat. Im Folgenden haben wir untersucht, ob die *Quantität* der anderen Körper, die bei jener Combination zugegen sein müssen, auch einen Einfluss auf die Quantität des entstehenden activen Sauerstoffs ausübt.

Tabelle I.

Auf je 1 Liter Wasser.	Salzsäure.	Jodkaliumlösung.	Chromlösung.	Zinnlösung *).	Zurückgebliebene Jodlösung.	Der CrO_3 äquivalente Zinnlösung.	Zinnlösung, die mit Jod hätte titirt werden müssen.	Der zurückgebliebenen Jodlösung entspr. Zinnlösung.	Rest d. Zinnlösung dem activen O entsprechend.
C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
a.	20	5	0,2	20	20,4	0,4	19,6	8,16	11,4
b.	20	5	0,5	20	17,0	1,0	19,0	6,7	12,2
c.	20	5	1,0	20	9,0	2,1	17,9	3,6	14,3
d.	20	5	2,0	20	4,5	4,1	15,9	1,8	14,1
e.	20	5	5,0	30	7,6	10,4	19,6	3,0	16,6
f.	20	5	10,0	40	9,2	20,8	19,2	3,7	15,5

*) 20 C.C. Zinnlösung entsprachen 9,6 C.C. Chromlösung.
10 „ „ „ 25,0 „ Jodlösung.

Tabelle II.

	1.	2.	3.
Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
Salzsäure	10 C.C.	20 C.C.	30 C.C.
Chromlösung	0,5 „	0,5 „	0,5 „
Zurücktitrirte			
Zinnlösung *)	12,5 „	12,0 „	11,5 „

Tabelle III.

Wasser	2 Liter.	1 Liter.
Salzsäure	36 C.C.	18 C.C.
Jodkaliumlösung	10 „	5 „
Chromlösung	1 „	1 „
Zurücktitrirte		
Zinnlösung	15,5 „	11,5 „

Tabelle IV.

Wasser.	Salzsäure.	Jodkalium- lösung.	Chrom- lösung.	Zinnlös. (*)	Zurücktitr. Jodlösung.	Zinnlösung die durch d. CrO ₃ u. den O oxydirt ist.
Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
1) 1	20	10	0,1	6	0,8	4,8
2) 1	20	10	0,1	12	1,8	11,3

Aus Tabelle II. zeigt sich, dass der Einfluss der Salzsäure auf die Menge des katalysirten Sauerstoffs unbedeutend ist. Dagegen aus Tabelle I. ist ersichtlich, dass die Menge der Chromsäure im Zusammenhange steht mit der Menge des activen O. Aus III. ist aber auch ersichtlich, dass die Menge des indifferenten Sauerstoffs Einfluss hat. Ebenso wie aus Tabelle IV. hervorgeht, dass die Menge des SnO von sehr hohem Einfluss ist.

Hiernach ist die Quantität des katalysirten Sauerstoffs der Art abhängig von der Menge der CrO₃, des JH, des des SnO und des indifferenten Sauerstoffs, dass:

*) Die Endreaction wurde durch die Mischung des Ferridcyankaliums und Eisenchlorid erzielt.

**) 6 C.C. Zinnlösung entsprachen 4 C.C. Jodlösung.

- 1) Mit steigender CrO_3 steigt der active Sauerstoff.
 - 2) Mit Erhöhung des indifferenten Sauerstoffs steigt die Menge des activen Sauerstoffs.
 - 3) Kleine Mengen JH vermindern den activen Sauerstoff.
 - 4) Je mehr Zinnchlorür um so mehr activer O entsteht (relativ).
 - 5) Grosse Mengen JH führen die Combination $\text{J} : \text{SnO}$ herbei, in welcher der indifferente Sauerstoff ohne katalytischen Einfluss einwirkt, ohne dass also eine gleichzeitige Oxydation erforderlich ist, und zwar so, dass vom SnO um so mehr O aufgenommen wird als:
 - a) JH zugegen ist,
 - b) als indifferenter Sauerstoff zugegen ist.
-

Nachdem uns der Vorgang bei diesen katalytischen Erscheinungen völlig klar geworden, gingen wir dazu über, andere Körper in dieser Hinsicht genauer zu studiren*). Wir haben dabei gefunden, dass das Zinnoxydul, wenn es mit Chamäleon, Wasserstoffhyperoxyd, Ozon, chloriger und Unterchlorsäure oxydirt wird, den indifferenten Sauerstoff katalysirt. Dagegen findet diess nicht statt bei der Oxydation mittelst Brom, Chlor, ClO und Jodsäure etc.

1) Zinnoxydul zu Chamäleon.

10 C.C. Chamäleonlösung mit Salzsäure und überschüssigem Jodkalium versetzt erforderten 3,4 C.C. Zinnlösung zur Vernichtung des ausgeschiedenen Jods.

10 C.C. der Zinnlösung erforderten 25,0 C.C. Jodlösung.

*) Es ist verschiedentlich schon gezeigt worden, dass das Zinnoxydul titrirt werden kann, ohne dass der absorbirte Sauerstoff des Wassers mitwirkt, wenn eine gewisse Menge Fe_2Cl_3 zugesetzt wird. Wir haben diess bestätigt gefunden und können hier noch zur Aufklärung mittheilen, dass dadurch, dass SnCl und Fe_2Cl_3 sich zu SnCl_2 und FeCl umsetzen, man also mit einem Messen von FeCl zu thun hat, die normale Titrirung ermöglicht wird. Durch alle Agentien, vermittelt deren man also das Eisenoxxydul messen kann, ist man auch im Stande das SnO zu messen.

18) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zinnlösung und dann 10 C.C. Chamäleonlösung versetzt, erforderte zum Zurücktitriren 3,1 C.C. Jodlösung. Hieraus berechnet sich, dass, während Chamäleon nur 3,4 Zinnlösung oxydirt hatte, der Sauerstoff im Wasser 15,4 C.C. oxydirt hat.

19) Einfluss des JH. — 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure 5 C.C. Jodkalium und 10 C.C. Chamäleon versetzt, erforderte 36,7 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren. Es wurden hier nur 1,9 C.C. Zinnlösung durch den activen Sauerstoff oxydirt, also auch hier hemmt eine kleine Menge JH die Erregung des Sauerstoffs bedeutend. Wird die JH noch mehr erhöht, so zerfällt das Chamäleon von vornherein in Jod und MnO-Salz und dann wird kein Sauerstoff activ.

Es wurden eine grosse Anzahl Versuche über das Verhalten des Chamäleons zum Zinnchlorür angestellt, in ähnlicher Weise wie bei der CrO_3 . Alle führten zu demselben Resultat, dass nämlich ohne die Gegenwart von Chamäleon der active Sauerstoff nicht existirt.

2) Zinnoxydul zu chloriger Säure.

Die chlorige Säure wurde nach der Vorschrift Schiel's (Jahresber. 1859. 97) erhalten.

10 C.C. derselben mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure versetzt erforderten 13,5 C.C. Zinnlösung zur Vernichtung des ausgeschiedenen Jods. 10 C.C. Zinnlösung entsprachen direct = 25 C.C. Jodlösung.

20) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure, 20 C.C. Zinnlösung, 5 C.C. chloriger Säure erforderten 4,2 C.C. Jodlösung. Es waren hiernach 11,6 C.C. Zinnlösung durch den activen Sauerstoff und 6,7 C.C. durch die chlorige Säure oxydirt.

21) Einfluss des JH*). — 1 Liter Wasser, 20 C.C.

*) Die chlorige Säure kann neben JH in verdünnter Lösung lange Zeit unzersetzt bestehen, der Art, dass, wenn man Mischungen beider Körper mit Zinnchlorür versetzt bis die Jodamylonreaction verschwunden, die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken wieder tief blau wird. Man kann so $\frac{1}{2}$ Stunde titriren, ehe das Spiel des Nachdunkelns aufhört. Gegenüber S_2O_2 hält sich die ClO_2 nicht un-

Salzsäure, 10 C.C. Jodkaliumlösung und 20 C.C. Zinnlösung mit 5 C.C. chloriger Säure versetzt erforderten 1,5 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren.

Die chlorige Säure macht den Sauerstoff activ, ganz gleich, ob JH zugegen ist oder nicht.

3) *Zinnoxydul zu Unterchlorsäure.*

Die Unterchlorsäure wurde erhalten nach den Angaben Calvert und Davies (Jahresber. 1858. 101).

50 C.C. Zinnlösung mit 80 C.C. Unterchlorsäure und Jodkalium versetzt erforderten 52,0 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren. — 10 C.C. Zinnlösung erforderten direct titirt 24 C.C. Jodlösung.

22) $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser, 25 C.C. Salzsäure, 100 C.C. Zinnlösung, 100 C.C. Unterchlorsäure vermischt erforderten 45,5 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

Hiernach hat der active Sauerstoff 45,6 C.C. und die Unterchlorsäure 35,5 C.C. Zinnlösung oxydirt.

23) Einfluss des JH. — $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser, 25 C.C. Salzsäure, 5 C.C. Jodkalium, 100 C.C. Zinnlösung und 100 C.C. ClO_4 gemischt erforderten 32,7 C.C. Jodlösung.

Der active Sauerstoff hat hier 50,9 C.C. Zinnlösung oxydirt.

Die Unterchlorsäure katalysirt den indifferenten Sauerstoff, ganz gleich, ob JH zugegen ist oder nicht.

4) *Zinnoxydul zu Wasserstoffhyperoxyd.*

5 C.C. der Lösung des Hyperoxyds mit Jodkalium und starker Salzsäure versetzt erforderten 6,0 C.C. der Zinnlösung. — 10 C.C. Zinnlösung = 25 C.C. Jodlösung.

24) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, 20 C.C. Zinnlösung und 5 C.C. Hyperoxyd versetzt erforderten 24,0 C.C. Jodlösung.

In diesem Fall hat der active Sauerstoff 4,4 C.C. und das Wasserstoffhyperoxyd 6,0 Zinnlösung oxydirt.

zersetzt. Die Zersetzung beider Körper ist energisch; sogar bei der Verdünnung, wo ClO_2 nicht mehr auf JH wirkt, wird die S_2O_2 sofort unter Schwefelabscheidung zersetzt.

25) Einfluss des JH. — 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, 5 C.C. Jodkaliumlösung, 20 C.C. Zinnlösung und 5 C.C. Wasserstoffhyperoxyd versetzt erforderte 35,0 C.C. Jodlösung.

Es war also gar kein Sauerstoff activ geworden. — Das Wasserstoffhyperoxyd macht mit Zinnchlorür den Sauerstoff stark activ. Durch JH wird diese Erscheinung völlig aufgehoben.

5) Zinnoxidul zu Ozon.

Eine 6 Liter haltige Flasche wurde in der üblichen Weise mit Phosphorstangen zur Ozonbildung angesetzt. Nach Verlauf einiger Stunden wurde die ozonhaltige Luft mittelst Einlassen von Wasser durch eine Jodkaliumlösung getrieben, die schwach angesäuert war. Die ausgeschiedene Menge Jod betrug immer nur wenig; dieselbe erforderte in mehreren Versuchen zwischen 0,1 und 0,3 C.C. Zinnlösung zur Entfärbung. Da das effective Oxydationsvermögen des so erzeugten Ozons so sehr gering ist, so wurde dasselbe bei den folgenden Versuchen gar nicht in Rechnung gebracht.

10 C.C. Zinnlösung in 1 Liter Wasser erforderte 28,0 C.C. Jodlösung.

26) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Zinnlösung versetzt, dann die Flasche mit ozonhaltiger Luft ganz durchgetrieben, erforderte 7,6 C.C. Jodlösung zum Zurücktitiren *).

Der katalysirte Sauerstoff hatte hiernach 7,0 C.C. und das Ozon 0,3 C.C. Zinnlösung oxydirt.

Wir haben in diesem Sinne noch eine Menge Versuche gemacht, die alle zu dem Resultate führten, dass das Ozon ähnlich der Chromsäure, schon in der geringsten Menge im Stande ist, den indifferenten Sauerstoff zu erregen.

*) In einem Gegenversuch, wo dasselbe Volum an gewöhnlicher Luft durch die gleiche Zinnlösung getrieben worden, stellte sich heraus, dass die Wirkung derselben kaum messbar war.

Wir stellten ferner noch Versuche an, ob der Sauerstoff katalysirt wird, bei der Oxydation des:

SnCl mittelst Fe_2Cl_3 .

SnCl „ Brom, Chlor und unterchloriger S.

SnCl „ CuCl.

FeCl „ ClO_3 .

Cu_2Cl „ Chamäleon.

Diese Versuche gaben alle negative Resultate; keine Spur Sauerstoff geht aus dem indifferenten in den activen Zustand über. — Als wir dagegen statt des Zinnchlorürs andere Reductionsmittel wählten, trat uns die Erscheinung des activen Sauerstoffs von neuem entgegen. Es ist namentlich die schweflige Säure, welche in sauren Flüssigkeiten oxydirt, oftmals den absorbirten Sauerstoff des Wassers erregt.

6) Schweflige Säure zu Jod.

50 C.C. schweflige Säure, direct titirt, erforderten 15,6 C.C. Jodlösung. Dieselbe Menge schwefliger Säure erforderte nach Zusatz von Natronbicarbonat 13,8 CC.
Auf Zusatz von 50 C.C. KJLösung u. 25 C.C.

Salzsäure in 1 Liter Wasser 15,6 C.C.

Auf Zusatz von 1 Liter Wasser 15,6 C.C.

Es tritt also in saurer Lösung keine Katalyse des Sauerstoffs ein. Sobald die schweflige Säure alkalisch wird, dann wirkt der Sauerstoff sogleich oxydirend.

7) Schweflige Säure zu Chromsäure.

Schweflige Säure kann nur dann die CrO_3 völlig zersetzen, wenn die erstere sehr stark vorwaltet. Eine geringe Menge CrO_3 macht aber schon den absorbirten Sauerstoff des Wassers stark activ, so dass die entsprechende Menge SO_2 oxydirt wird.

50 C.C. schwefliger Säure vernichteten genau die Menge Jod, welche durch 2,84 C.C. Chromlösung aus JH ausgeschieden wurden.

28) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 50 C.C. schwefliger Säure und 0,2 C.C. Chromlösung versetzt, hätten, wenn der Sauerstoff des Wassers nicht eingewirkt hätte,

14,8 C.C. zum Zurücktitriren erfordert. Da jedoch nur 6,4 C.C. nöthig waren, so entsprach die Menge des activen Sauerstoffs = 8,4 C.C. Jodlösung. Man sollte vermuthen, dass die Bestimmung der schwefligen Säure mittelst Chromlösung dann normal vor sich gehen würde, wenn die Jodwasserstoffmenge derart erhöht würde, dass alle CrO_3 sofort in die äquivalente Menge Jod sich umsetze; aber die angestellten Versuche gaben unbefriedigende Resultate. Es stellte sich nämlich heraus, dass, sobald SO_2 zugegen ist, die CrO_3 den JH nicht mehr zersetzt. Flüssigkeiten, die viel JH enthalten und nur eine ganz kleine Menge SO_2 können durch CrO_3 tief gelb gefärbt werden, ohne dass Jod ausgeschieden wird. Erst nach längerem Stehen beginnt eine Zersetzung. Die S_2O_2 verhält sich genau ebenso.

Sobald man aber die CrO_3 mit starkem JH zuvor völlig zersetzt, dann kann mittelst schwefliger Säure die Beziehung zwischen beiden festgestellt werden.

8) *Schweflige Säure zu Chamäleon.*

20 C.C. Chamäleonlösung mit JH und Salzsäure zersetzt, dann 10 C.C. schwefliger Säure*) zugefügt, erforderten 15,8 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

29) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Chamäleon und 10 C.C. schwefliger Säure erforderten 8,5 C.C. Jodlösung. Der Sauerstoff wird also katalysirt.

30) Einfluss des JH: — 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure, 10 C.C. Jodkaliumlösung, 10 C.C. schwefliger Säure und 20 C.C. Chamäleon zugesetzt, erforderten 16,0 C.C. Jodlösung. Hiernach verhindert JH hier vollständig die Katalyse des Sauerstoffs.

9) *Schweflige Säure zu chloriger Säure.*

10 C.C. der schwefligen Säure entsprachen 22,6 CC. Jodlösung. 10 C.C. chloriger Säure mittelst KJ und Salz-

*) Der Titer der SO_2 und Jodlösung war in No. 7 und 8 genau derselbe wie in 6.

säure völlig zersetzt, erforderten nach Zusatz von 20 C.C. schwefliger Säure 9,4 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

31) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. schwefliger Säure, dann mit 10 C.C. chloriger Säure versetzt, gaben eine gelb gefärbte Flüssigkeit*), die während des Zurücktitrirens mit Jodlösung farblos wurde. Es waren 8,8 C.C. erforderlich. Die Differenz ist zu klein, um die Annahme der Katalyse des Sauerstoffs zu gestatten. Da dieselbe Differenz auch stattfand, als bei Gegenwart von Jodwasserstoff der Versuch wiederholt wurde, so glauben wir, dass diese Differenz daher kommt, dass eine kleine Menge ClO_3 unzersetzt bleibt, eine Ansicht, die durch das starke Nachdunkeln der Flüssigkeit auch bestätigt wird.

10) *Schweflige Säure zu Unterchlorsäure.*

5 C.C. schwefliger Säure entsprachen 19,5 C.C. Jodlösung; 21,9 C.C. schwefliger Säure reducirten durch Vermittlung von JH gerade 100 C.C. ClO_4 .

32) $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 62 C.C. schwefliger Säure und 100 C.C. ClO_4 versetzt, erforderten beim Zurücktitriren 140,5 C.C. Jodlösung.

Hiernach hat die $\text{ClO}_4 = 21,9$ schwefliger Säure, der active O scheinbar $= 4,1$ C.C. schwefliger Säure oxydirt.

Dieselben Gründe, die in 9 bei der chlorigen Säure uns leiteten, bestimmten uns auch hier, diese Differenz nicht dem katalysirten Sauerstoff zuzuschreiben.

11) *Schweflige Säure zu Wasserstoffhyperoxyd.*

10 C.C. schwefliger Säure erforderten 20,5 C.C. Jodlösung. 10 C.C. Hyperoxydlösung mit JH versetzt, erforderten nach Zusatz von 20 C.C. schwefliger Säure $= 15,5$ C.C. Jodlösung.

33) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, dann 10 C.C. Hyperoxydlösung und 20 C.C. schwefliger Säure versetzt, erforderten 16,0 C.C. Jodlösung.

Der Sauerstoff wird also nicht katalysirt.

*) In einem Gegenversuch konnte SO_2 und ClO_3 neben einander nachgewiesen werden.

12) *Schweflige Säure zu Ozon.*

34) 100 C.C. schwefliger Säure erforderten mit 25 C.C. Salzsäure und $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser versetzt

a) direct titirt = 170 C.C. Jodlösung.

b) nachdem 7 Liter ozonhaltige Luft durchgetrieben waren = 136 C.C. „

c) nachdem 7 Liter gewöhnliche Luft durchgetrieben waren = 127,5 C.C. „

Diese Versuche wurden mehrmals mit gleichem Resultat wiederholt, und immer zeigte die gewöhnliche Luft dieselbe Wirkung auf die schweflige Säure, wie die ozonhaltige Luft. Hiernach wird der Sauerstoff nicht katalysirt.

Nachdem wir uns überzeugt, dass andere Oxydationsagentien, z. B. Brom, Chlor und ClO mit SO_2 zusammengebracht, den indifferenten Sauerstoff nicht katalysiren, gingen wir dazu über, das Verhalten des Schwefelwasserstoffs in dieser Richtung zu untersuchen.

Es zeigte sich zwar hierbei, dass der Sauerstoff niemals erregt wird, wir theilen aber unsere Versuche dennoch hier mit, weil dieselben uns eine eigenthümliche Erscheinung kennen lehrten.

13) *Schwefelwasserstoff zu den Oxydationsagentien.*

35) 10 C.C. Schwefelwasserstoffwasser mit 1 C.C. Salzsäure in 1 Liter Wasser gebracht, erforderte 10,3 C.C. Jodlösung. 10 C.C. SH in 1 Liter Wasser mit 2 Grm. Natronbicarbonat gebracht, erforderte 10,3 C.C. Jodlösung.

36) SH : CrO_3 . Beide Körper wirken fast gar nicht auf einander.

0,01 Grm. KO, 2CrO_3 in 1 Liter Wasser hätten 5,6 C.C. SH oxydiren müssen (zu S und Cr_2O_3). Es blieben aber 4,8 C.C. SH unzersetzt neben der Chromsäure.

37) SH : Mn_2O_7 .

1 Liter Wasser mit 5 C.C. Salzsäure, 10 C.C. und SH 10 C.C. Chamäleon versetzt, erforderten 8,5 C.C. Jodlösung anstatt 6,9 C.C., die nöthig gewesen, wenn beide Körper

zu S und MnO-Salz zerfallen wären. 1,8 : 3,4 ist das Verhältniss des SH, der wirklich oxydirt ist, zu dem der nach der Formel oxydirt hätte werden müssen.

38) SH : ClO₃.

1 Liter Wasser mit 20 C.C. SH und 5 C.C. ClO₃ versetzt, erforderten 16,1 C.C. anstatt der berechneten 2,8 C.C. 4,5 : 17,8 ist das Verhältniss des SH, der wirklich oxydirt ist, zu dem der nach der Formel : ClO₃ + 4SH == ClH + 4S + 3HO hätte oxydirt werden müssen.

39) SH : Chlor.

1 Liter Wasser mit 10 C.C. SH und 50 C.C. Chlorwasser versetzt erforderte 7,5 C.C. anstatt 1,5 C.C. Jodlösung. 2,8 : 8,8 ist das Verhältniss des wirklich oxydirten SH zu dem der nach der Formel Cl + SH = S + ClH hätte oxydirt werden müssen.

Bei allen diesen Oxydationen entsteht aus dem SH etwas SO₃, welche auch durch Chlorbaryum leicht nachweisbar ist.

Die Menge der Schwefelsäure, welche die verschiedenen Oxydationsagentien unter annähernd gleichen Umständen erzeugen, entspricht folgenden relativen Zahlen, welche zugleich einen Werth darstellen für die Oxydationsenergie dem Schwefelwasserstoff gegenüber; nach der Annahme, je mehr Schwefelsäure entstanden, um so mehr Energie hat das Oxydationsagens.

$$\text{Chamäleon} = \frac{3,4}{1,8} = 1,94.$$

$$\text{Chlorige Säure} = \frac{17,8}{4,5} = 3,95.$$

$$\text{Chlor} = \frac{8,8}{2,8} = 3,14.$$

14) Bleihyperoxyd zu SnCl und SO₂.

Man kann sehr leicht eine Lösung des Bleihyperoxyds darstellen.

1) Durch Digeriren von starker Essigsäure mit Mennige.

2) Durch Schütteln von gesättigter Kochsalzlösung mit wenig Salzsäure und Bleihyperoxyd.

Diese beiden Flüssigkeiten erregen den indifferenten Sauerstoff gar nicht, gleich ob dieselben durch SnCl oder SO_2 reducirt werden.

Nach allen bisherigen Versuchen zeigt sich die Katalyse des indifferenten Sauerstoffs einzig bei der Oxydation des Zinnoxiduls und der schwefligen Säure.

	Zinnchlorürs der schwefligen Säure	
mittelst <i>Chromsäure</i>	activ	activ
„ <i>Chamäleon</i>	activ	activ
„ <i>Chloriger Säure</i>	activ	nicht activ
„ <i>Unterchlorsäure</i>	activ	nicht activ
„ <i>Wasserstoffhyperoxyd</i>	activ	nicht activ
„ <i>Ozon</i>	activ	nicht activ.

Betrachtet man diese Erscheinungen mit Rücksicht auf diejenigen Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit in diesem Journal (Bd. 78. 193) niedergelegt hat, so muss es auffallen, dass die Erscheinung des activen Sauerstoffs dann statt hat, wenn ein *alkalipathisches* Reductionsagens in *saurer* Flüssigkeit gemessen wird. Hiermit stimmt auch eine neue Beobachtung Kessler's überein*) welcher den activen Sauerstoff auffand, als ein *acidipathisches* Oxydationsagens in *alkalischer* Lösung angewandt wurde (Oxydation der AsO_3 mit alkalischer Chromsäure).

Die Grundsätze der Oxydation sind in der zuerst angeführten Arbeit derart formulirt worden, dass eine Oxydation immer anormal ist, wenn die Körper nicht ihren specifischen Eigenschaften gemäss oxydirt werden, also die bei der Oxydation Basen bildenden Körper in saurer Lösung, mittelst Oxydationsagentien, welche bei der Reduction ebenfalls Basen bilden.

Da die obigen Versuchsreihen alle keineswegs diesen Grundsätzen entsprechen, so müssen alle jene Oxydationsvorgänge als anormale bezeichnet werden, und in der That bekundete sich diese Anormalität in dem Nachbleichen

*) Poggend. Ann. 113. 142.

und Nachdunklen bei der Beendigung der titrimetrischen Versuche, denn diese Erscheinung ist stets ein sicheres Zeichen, dass ein Theil des Oxydations- und des Reductionsagens unzersetzt eine Zeit lang nebeneinander bestehen kann. *)

Wir wagen es nicht, ein Urtheil darüber abzugeben, ob die anormale Oxydation im Zusammenhang steht mit der Erscheinung des activen Sauerstoffs.

An einen schon längst aufgestellten Grundsatz von Laplace und Berthollet wollen wir hier erinnern: nämlich, dass ein durch irgend eine Kraft in Bewegung gesetztes Atom seine eigene Bewegung einem andern Atom mittheilen kann, welches sich in Berührung damit befindet. — Man könnte in sofern die obigen katalytischen Erscheinungen mit dem Ausdruck „anorganische Fermentation“ bezeichnen. Schon sehr kleine Quantitäten des anorganischen Fermentes, z. B. der Chromsäure, genügen, um die Zersetzungsprocesse hervorgerufen. — Warum nun diese Erregung des indifferenten Sauerstoffs nicht bei allen Oxydationsvorgängen stattfindet, sondern nur bei jenen einzelnen Fällen, hierüber sind wir nicht im Stande, irgend eine Ansicht aufzustellen.

Schlüsslich müssen wir noch darauf aufmerksam machen, dass einzelne in dieser Arbeit mitgetheilte Erscheinungen darauf hindeuten scheinen, dass ebenso wie die *Activität* der Moleküle sich auf einen indifferenten Körper übertragen lässt, — sich ebenfalls die *Inactivität* einem andern Körper mittheilt. So verhindern kleine Mengen von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Chromsäure; so hemmen Spuren von JH die Wirkung des indifferenten Sauerstoffs auf Zinnoxidul.

*) Diess Nachbleichen findet z. B. statt, wenn Zinnchlorür mit Jod gemessen wird und ist hier dem zeitweisen Nebeneinandersein von SnO und Jodamylon zuzuschreiben.