

bei Anwendung von rothem Lichte und der Temperatur 12.68° für die Constanten A und B die Werthe:

$$A = -1.1799 \quad B = +14.315.$$

Aus dem Umstande, dass sich für die Constante A , d. h. der specifischen Drehung der reinen Substanz, ein negativer Werth herausstellte, schloss Biot, dass die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse.

Ferner berechnete er die Zusammensetzung der Lösung, bei welcher der Wechsel der Rotationsrichtung eintreten wird, d. h. $[\alpha] = 0$ ist. Für diesen Fall wird $q = \frac{1.1799}{14.315} = 0.0824$, somit der

Procentgehalt der Lösung an Weinsäure = 92. Im Jahre 1849 gelang es dann Biot¹⁾, an Platten von fester, gegossener Weinsäure in der That Linksdrehung zu beobachten.

Arndtsen²⁾ hat gefunden, dass sehr concentrirte alkoholische Lösungen von Weinsäure für stark brechbare Lichtarten, wie den blauen Strahl e , Linksdrehung zeigen können. Sowie der Lösung Wasser zugesetzt wird, tritt die gewöhnliche Ablenkung nach rechts auf.

Beobachtungen dagegen, wo bei Anwendung eines und desselben Lösungsmittels und zugleich innerhalb leicht erreichbarer Concentrationsgrenzen Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt, waren bis jetzt unbekannt. Möglich, dass diese Erscheinung sich noch bei vielen andern schwach drehenden Substanzen zeigen würde, wenn es gelänge, genügend concentrirte Lösungen herzustellen.

Aus den vorstehenden Erfahrungen ergibt sich noch, dass, wenn man von einer auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Substanz bloss eine einzige Lösung untersucht, der Fall eintreten könnte, dass gerade die inaktive getroffen und dem Körper hierdurch das Drehungsvermögen abgesprochen wird.

Die obigen Untersuchungen werde ich fortsetzen.

Aachen, im Februar 1880.

160. Em. Schöne: Zur Geschichte der Zersetzung (sogenannten Katalyse) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden.

(Eingegangen am 18. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur des dérivés du bioxyde de baryum“ bespricht Hr. Berthelot im 8. Heft der Comptes rendus de l'Academie des sciences vom 23. Februar 1880 (90, 334—337) die Rolle,

¹⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 29, p. 351, 366.

²⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, p. 415.

welche die von mir entdeckten ¹⁾ Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyds mit den Dioxyden der alkalischen und erdalkalischen Metalle bei dem Zerfallen (der sog. Katalyse) des Wasserstoffhyperoxyds in Wasser und Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden spielen.

Speziell ist jedoch nur die Rede von der Baryumverbindung $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; mit den Verbindungen der Alkalimetalle, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, scheint sich Hr. Berthelot bisher nicht beschäftigt zu haben.

Was das Thatsächliche betrifft, so werden meine früheren, die Verbindung $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ betreffenden Angaben in der Mittheilung des Hrn. Berthelot nur ergänzt durch Zahlen, welche die von mir bereits beobachtete und erwähnte Wärmeentwicklung bei der Bildung und freiwilligen Zersetzung der Doppelverbindung näher präzisiren. Eine Differenz zwischen Hrn. Berthelot und mir besteht nur bezüglich des Wassergehaltes des Baryumdioxydhydrats, welches sowohl beim Vermischen von Wasserstoffhyperoxydlösung mit überschüssigem Barytwasser, als auch bei der freiwilligen Zersetzung der Verbindung $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ unter Wasser entsteht.

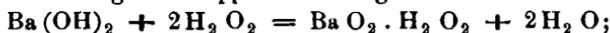
Was den letzteren Differenzpunkt betrifft, so behalte ich mir vor, in einer späteren Mittheilung näher auf ihn einzugehen.

Gegenwärtig wünschte ich nur einige Bemerkungen zu machen zu der Theorie, welche Hr. Berthelot über die Zersetzung („Katalyse“) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien giebt.

Den Lesern meiner Abhandlungen in den Annalen der Chemie und Pharmacie ist bekannt, dass ich bereits eine solche Theorie aufgestellt habe. Aus dieser meiner Theorie hat Hr. Berthelot folgende Punkte adoptirt (wie gesagt, ist bei ihm nur die Rede von der Baryumverbindung):

1. die Annahme von Kreisreaktionen, d. i. von immer sich wiederholenden Bildungen und Zersetzungen; dieselben sind:

2. die Bildung der Doppelverbindung:



3. die Reduktion des Wasserstoffhyperoxyds in dieser Verbindung:



Zu den unter 2. und 3. bezeichneten Reaktionen fügt Hr. Berthelot eine dritte, die Reduktion des in 3. gebildeten Baryumdioxyds zu Monoxyd. Hiermit kann ich mich nur bedingt einverstanden erklären. Denn erstens kann, so lange die Flüssigkeit überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd enthält, schwerlich die anfänglich gebildete Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 257—287 und 193, 241—297.

bindung $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, durch das einfache Dioxydhydrat $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hindurch, völlig zu Monoxydhydrat reducirt werden, da das gebildete $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit noch vorhandenem H_2O_2 sofort die Doppelverbindung $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ wiederherstellen wird, welche dann weiter die Reduktion zu $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und so fort erfährt. Wenn auch nach dem, was in meiner Abhandlung¹⁾ erwähnt ist, durch Disaggregation des BaO_2 mit Wasser in freies Ba(OH)_2 und freies H_2O_2 ein Theil des nach 3. entstehenden $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzt werden mag, so wird dies doch nur ein verschwindend kleiner Theil sein, welcher für den Vollzug der „Katalyse“ des H_2O_2 selbst kaum von Bedeutung ist; zweitens unterscheidet sich die Reduktion des $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ zu $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowohl ihrem Charakter als namentlich ihrer Schnelligkeit nach durchaus von der Reduktion des einfachen $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu Ba(OH)_2 : während die erstere, selbst bei niedriger Temperatur, in wenigen Tagen ganz beendet ist, bedarf die zweite zu ihrer völligen Beendigung sehr viele Jahre; so besitze ich 15 Jahre alte Krystalle von der ursprünglichen Zusammensetzung $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in welchen noch heute mehr als die Hälfte des Bariums als Dioxyd enthalten ist. Von der von Hrn. Berthelot angenommenen dritten Reaktion kann wesentlich erst die Rede sein, wenn das freie H_2O_2 aus der Flüssigkeit verschwunden ist, also das $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine Gelegenheit mehr hat zur Bildung von $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; in diesem Falle kann aber auch nicht mehr die Rede sein von einer Zersetzung des H_2O_2 selbst.

Im Uebrigen erklärt Hr. Berthelot die Prozesse der Reduktion der Verbindungen $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gemäss den bekannten, thermochemischen Grundsätzen, dadurch, dass diese Reaktionen exothermisch sind. Hierdurch hat Hr. Berthelot meine Theorie ergänzt. Aber in der seinigen ist ein Umstand unberücksichtigt geblieben: dieselbe lässt eine Erscheinung völlig ausser Acht, welche die Selbstzersetzung der Verbindungen $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (in wasserfreiem Zustande) und, in ganz ausgezeichneter Weise, der Kaliumverbindung $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ immer begleitet, nämlich die Gelbfärbung — eine Erscheinung, welche mir das Interessanteste und Eigenthümlichste an den in Rede stehenden Vorgängen zu sein scheint und welche mir bekanntlich den Schlüssel zu der von mir aufgestellten Theorie geliefert hat.

Diese Gelbfärbung der ursprünglich völlig farblosen Doppeldioxyde beginnt, wächst, hält an, nimmt ab und verschwindet genau gleichzeitig mit Beginn, Stärkerwerden, Abnahme und Aufhören der Entwicklung des Sauerstoffs und zwar bis zu dem Moment, wo von den Doppelverbindungen die einfachen Metaldioxyde zurückgeblieben sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 266.

Wenn durch Erwärmen die Sauerstoffentwicklung beschleunigt wird, so zeigt sich gleichzeitig ein Tieferwerden der Gelbfärbung. Bei der Baryumverbindung $BaO_2 \cdot H_2O_2$ und der wasserfreien Natriumverbindung $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ ist dies genau so, obgleich die Gelbfärbung schwächer ist, als bei der Kaliumverbindung. Letztere zeigt eine Eigenthümlichkeit insofern, als das Endprodukt der sich mit viel grösserer Energie, Schnelligkeit und Wärmeentwicklung vollziehenden Selbstzersetzung, vorausgesetzt, dass sich die letztere in einer ganz trocknen Atmosphäre vollzieht, dauernd gelb gefärbt erscheint. So besitze ich noch einige 7 Jahre alte, in Glasröhrchen eingeschmolzene Proben dieses Zersetzungsprodukts, welche ihre gelbe Farbe bis heute unverändert erhalten haben. Wie ich gezeigt habe, enthalten sie neben Kaliummonoxydhydrat eine höhere Oxydationsstufe des Kaliums, Tetraoxyd [$4(KOH + H_2O) + K_2O_4$], und dem Gehalte des letzteren verdanken sie ihre gelbe Farbe und auch die Beständigkeit der letzteren; die Existenz und Beständigkeit von K_2O_4 war bereits früher von Vernon Harcourt ausser Zweifel gestellt. Bei der Behandlung des gelben Zersetzungsprodukts mit Wasser erfolgt Entfärbung unter Zersetzung des K_2O_4 in sich entwickelnden Sauerstoff und zurückbleibendes Dioxyd, K_2O_2 .

Im Hinblick auf die offenbare Parallelität der Gelbfärbung und Sauerstoffentwicklung bei der Zersetzung der Doppeldioxyde zu einfachen Metalldioxyden kann ein Causalnexus zwischen beiden Erscheinungen unmöglich in Abrede gestellt werden, und die von mir festgestellten Thatsachen bezüglich der Selbstzersetzung der Kaliumverbindung $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ berechtigen uns, diesen Causalnexus darin zu erblicken, dass in den ursprünglichen, farblosen Doppelverbindungen das Wasserstoffdioxyd mit den farblosen Metalldioxyden einfach verbunden ist, dass dann eine weitere Oxydation zu gelben, höheren Oxydationsstufen der Metalle, und zwar auf Kosten des Sauerstoffs des Wasserstoffhyperoxyds eintritt, und endlich, dass die Entwicklung des Sauerstoffs erst bedingt ist durch die Unbeständigkeit dieser höheren Oxydationsstufen und durch deren Tendenz sich zu Dioxyden zu reduciren, sei es für sich, wie beim Baryum und Natrium, sei es durch das Eingreifen von Wasser, wie beim Kalium.

Indem ich im Uebrigen auf meine früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand verweise, halte ich mich, auf Grund des Dargelegten, für berechtigt, die von Hrn. Berthelot gegebene Theorie als unvollständig zu bezeichnen, da sie von einer die Selbstzersetzung der Doppeloxyde immer begleitenden Erscheinung keine Rechenschaft giebt, und halte meine Ansicht aufrecht, nach welcher die Bildung höherer Oxydationsstufen der Metalle (Tri- oder Tetraoxyde, möglicherweise auch Pentaoxyde — der Analoga der Schweflungs-

stufen) bei der Zersetzung („Katalyse“) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden eine wesentliche Rolle spielt.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{25. \text{Februar}}{11. \text{März}}$ 1880.

161. Em. Schöne: Zur Frage über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium.

(Eingegangen am 18. März 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie, 195, 228—252 habe ich eine Arbeit über das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodkalium veröffentlicht. Unter meinen bisher gedruckten Untersuchungen über das Hyperoxyd habe ich, wie aus meiner Abhandlung zu ersehen ist, gerade dem Studium dieser Reaktion eine ganz besondere Sorgfalt gewidmet, eine Sorgfalt, wie man sie wohl nur selten, und nur bei ganz besonders delikaten Untersuchungen anwenden mag. Hierzu veranlassten mich folgende Umstände: 1) Die Widersprüche, welche sich in der Literatur in den Angaben verschiedener Forscher vorfanden. 2) Die Wichtigkeit für die Entscheidung von Fragen in Betreff des oxydirenden Principis der freien atmosphärischen Luft. 3) Die Ausarbeitung einer auf diese Reaktion gegründeten colorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in sehr schwachen Lösungen, z. B. in den atmosphärischen Niederschlägen. Endlich 4) meine Entdeckung, dass das Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von reinem Jodkalium unter gewissen Umständen eine energische Zersetzung („Katalyse“) in Wasser und Sauerstoff erfährt, welcher Process von interessanten Erscheinungen begleitet ist, welche in meiner Abhandlung denn auch näher bezeichnet sind.

Meine Versuche habe ich in derselben Abhandlung mit einer grösseren Ausführlichkeit beschrieben, als dies in gegenwärtiger Zeit vielleicht üblich ist. Dies geschah im Hinblick auf die Verwirrung, welche in der auf den in Rede stehenden Gegenstand bezüglichen Literatur herrschte und in der Absicht, meinen Lesern die Möglichkeit zu einem Urtheil über die Zuverlässigkeit meiner eigenen Versuche zu geben.

Nach allem diesem verhehle ich nicht, überrascht worden zu sein, als ich in einer Abhandlung des Herrn Berthelot „über die Bildungswärme der Ueberschwefelsäure“ in den „Comptes rendus de l'Acad. des sciences“ vom 23. Februar 1880 (90, 333) folgenden Passus vorfand: