

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 Princips 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:

„Action de l'iodure de potassium sur l'eau oxygénée. — Entre l'eau oxygénée absolument pure et l'iodure de potassium rigoureusement neutre, il n'exerce guère d'action, et l'on peut mettre en doute si la très légère coloration qui se produit peu à peu ne serait pas attribuable au concours de l'acide carbonique de l'air, ou à celui des matériaux des vases de verre.“

Die Menge des bei dieser Reaktion sich ausscheidenden freien Jods ist in der That nur sehr gering; ich habe sie für verschiedene Concentrationen quantitativ bestimmt (l. c. S. 241), und sie innerhalb der Grenzen, in denen ich operirte, von 2 bis 10 mg im Liter gefunden. Ich habe den Grund, warum dies so ist, in meiner Abhandlung angegeben und gezeigt, dass er darin besteht, dass das Wasserstoffhyperoxyd durch Jodkalium, wie gesagt, im Wesentlichen in Wasser und Sauerstoff „katalysirt“ wird, wobei jedoch von den intermediären Zersetzungsprodukten kleine Mengen von freiem Jod und freiem Alkali dauernd zurückbleiben.

Was den Einfluss der Kohlensäure der Luft oder denjenigen der Materien des Glases (welcher?) betrifft, so ist die Möglichkeit desselben bei meinen Untersuchungen berücksichtigt, resp. eliminirt und nicht nur von mir, sondern bereits vor mir von Professor Alexander Schmidt in Dorpat. Hätte Herr Berthelot meine Abhandlung und auch die übrige, den Gegenstand betreffende Literatur gekannt, so hätte er ersehen, dass seine Voraussetzungen bezüglich des Grundes der Jodausscheidung — welche selbst er ja nicht leugnet — bereits experimentell widerlegt sind.

Diejenigen, welche sich für die Reaktion interessiren, lade ich ein, beispielsweise folgendes Experiment zu machen: Man nehme absolut neutrales und reines Jodkalium, löse es in absolut reinem Wasser (zu meinen Versuchen diente Wasser, welches nach Stas und ausserdem durch Ozon gereinigt war), mische die möglichst concentrirte Lösung mit einer absolut reinen, namentlich auch kohlenstofffreien, starken Wasserstoffhyperoxydlösung, gleichviel ob in Glas- oder Porzellan- oder Platin- oder sonstigen Gefässen und gleichviel, ob in offenen oder geschlossenen, dergestalt, dass auf 100 ccm der Mischung nicht weniger wie 25 g Jodkalium und nicht weniger wie 1 g Wasserstoffhyperoxyd kommen. Dann wird man, nicht allmählig, sondern sofort Folgendes beobachten: 1) eine heftige, fast stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas, 2) eine Gelbfärbung (freilich, wie gesagt, keine starke) der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod, und bei Zusatz von Stärkeabkochung eine tief dunkelblaue Färbung, 3) eine alkalische Reaktion der Flüssigkeit, die letztere selbst dann, wenn die Hyperoxydlösung eine schwach saure Reaktion hatte. Also die Jodausscheidung wird begleitet von Sauerstoffent-

wicklung und Bildung von kaustischem Kali. Wie kann man diesen Thatsachen gegenüber eine Aufeinanderwirkung von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd in Abrede zu stellen und wie kann hier die Rede sein von einer Mitwirkung der Kohlensäure, der Luft oder irgend welcher Materien des Glases?

Im Uebrigen verweise ich auf meine Abhandlung, in welcher eine ausführliche Erklärung aller Erscheinungen gegeben ist, eine Erklärung, welche wohl zu ergänzen ist in thermochemischer Hinsicht — und das wird die Sache sein des ausgezeichneten Autors des „Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie“ — von welcher ich aber sonst etwas zurückzunehmen keine Veranlassung finde.<sup>1)</sup>

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau,  $\frac{28. \text{ Februar}}{11. \text{ März}}$  1880.

## 162. J. M. Stillman: Ueber das ätherische Oel der *Onodaphne californica* oder des „California Bay-tree“.

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der sogenannte „*California Bay-tree*“ bekannt unter den verschiedenen botanischen Namen von „*Onodaphne californica*“, „*Laurus californica*“, „*Tetrauthera*“ und „*Umbellaria Californica*“, bildet einen grossen, schönen, immergrünen Baum, der sehr allgemein in den Thälern der Küstengebirge von Californien gefunden wird.

Sein Holz, das sogenannte „*California Laurel*“, findet viele Anwendung zur Herstellung feiner Möbel und zu ähnlichen Zwecken. Das Blatt enthält ein ätherisches Oel, welches einen scharfen Geruch besitzt, und, wenn es zu stark eingeathmet wird, zu Thränen reizt.

Das Oel wurde im grossen Massstabe dargestellt, indem ein Fass mit den Blättern gefüllt und Wasserdampf durch die Masse hindurch geleitet wurde. Aus etwa 30—35 kg der Blätter wurden über 800 g des reinen Oeles erhalten.

Eigenschaften. Hellgelb gefärbtes Oel, dünnflüssig und klar, wird nicht dickflüssig beim längeren Stehen, riecht aromatisch und sehr angenehm, wenn es nicht zu stark eingeathmet wird, in welchem Falle es, wie gesagt, die Schleimhäute heftig angreift. Das specifische Gewicht bei 11° wurde zu 0.94 gefunden.

<sup>1)</sup> Was das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu Jodwasserstoffsäure oder zu Gemischen von Jodkalium mit überschüssigen Säuren betrifft, wovon in der Mittheilung des Herrn Berthelot gleichfalls die Rede ist, so ist es von demjenigen zu neutralem Jodkalium völlig verschieden. Ich habe es gleichfalls studirt und verweise bezüglich seiner auf meine Abhandlung „Ueber die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds“ in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 18. Jahrg. (1879) 142—150.