

Dass die Oxydationswirkungen so häufig, wie z. B. beim Terpentinöl, Hexylen, Benzaldehyd, Triäthylphosphin, durch das Licht in auffallender Weise beschleunigt werden, ist eine Thatsache, die noch der Aufklärung bedarf. Es erscheint immer noch nicht ausgeschlossen, dass die Sauerstoffmoleküle durch Belichtung in einen activeren Zustand versetzt werden; denn wenn auch Bredig und Pemsel<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, dass unmittelbar vor dem Eintritt in eine zu oxydirende Sulfidlösung belichteter Sauerstoff keine energischeren Oxydationswirkungen zeigte, als unbelichteter, und wenn auch mit Bredig zugegeben werden mag, dass die Oxydationsgeschwindigkeit auch durch Belichtung, insbesondere schnellere Zerstäubung der zu oxydirenden Substanz selbst zunimmt, so ist es unter der Voraussetzung, dass die Activität der belichteten Sauerstoffmoleküle auf einer Lockerung der vorher geschlossenen Moleküle (schematisch zu .O.O. oder .O:O.) beruht, doch auch denkbar, dass die Wiederschliessung in dem Moment stattfindet, in welchem die Belichtung aufhört, oder dass nur so wenig Moleküle gelockert sind, dass die Wirkung, sofern nicht sofortige Nachbildungen an Ort und Stelle erfolgen, nicht stark genug hervortritt, oder endlich, dass nur der von dem Autoxydator zuerst gelöste Sauerstoff durch das Licht activirt wird.

### 180. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[6. Mittheilung: Demonstration der Bildung des Wasserstoff-superoxyds und anderer Superoxyde als Producte directer Oxydation.]

(Eingegangen am 19. Januar.)

Wenn man Wasserstoffgas in der ursprünglichen Versuchsanordnung von Cavendish oder unter ähnlichen Bedingungen verbrennt, so finden sich in dem verdichteten Wasser nur so geringe Spuren Wasserstoffsuperoxyd, dass der directe Nachweis, zumal durch die Chromsäurereaction, nicht gelingt. Dagegen lässt sich, wie schon Moritz Traube gefunden hat, das beim Verbrennen des Wasserstoffs in Luft gebildete Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man eine Wasserstofflampe so auf Wasser leitet, dass sie sich darauf ausbreitet. Das Wasser zeigt dann deutlich die Reactionen des gebildeten Peroxydes.

Am leichtesten gelingt der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds, wenn man in folgender Weise verfährt: aus einem Kipp'schen

<sup>1)</sup> Photogr. Arch. 1. 33. Zeitschr. für Elektrochem. VI, 137. Zeitschr. für anorg. Chem. 1899, 386.

Apparat oder einem Gasometer entnimmt man Wasserstoffgas, das man, falls es sich um Darstellung reinen Wasserstoffsuperoxyds handelt, über Jod, dann durch Kalilauge und festes Aetzkali leitet. Das Ende des Apparates ist durch einen etwa halbmeterlangen Schlauch mit einer 15—20 cm langen, in eine Spitze ausgezogenen oder mit Platinspitze versehenen Glasröhre verbunden, an deren Ende der Wasserstoff aus enger Oeffnung ausströmend in einem Flämmchen von 1—2 cm Länge brennt. In einer kleinen Glasschale liegt ein Stück möglichst kaltes Eis von stark Nussgrösse, gegen welches das Wasserstoffflämmchen so gerichtet wird, dass es sich allmählich in das Eisstück einbohrt und in der gebildeten Höhlung, immer in Berührung mit dem Eisstückchen, weiterbrennt, bis fast alles Eis geschmolzen ist. In dem gebildeten Schmelzwasser lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd leicht durch Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumstärke, Ansäuern und Zugabe einer Spur Eisenvitriollösung, oder aber durch Schütteln mit Aether und Chromsäure nachweisen.

Da das Flämmchen in Folge zu starker Kühlung an dem Eis oft verlöscht, muss es so beweglich angeordnet sein, wie oben angegeben. damit es an einer daneben aufgestellten Lampe sofort wieder entzündet werden kann.

Auf diese Weise lässt sich das bei der Verbrennung des Wasserstoffs primär gebildete Wasserstoffsuperoxyd, welches in der gewöhnlichen, nicht gekühlten Flamme durch die grosse Hitze wieder zerstört wird, in sehr einfacher Weise zeigen und damit die Vereinigung des Wasserstoffs mit ganzen Sauerstoffmolekülen erläutern.

Dass dabei nicht allenfalls eine Zersetzung kleiner Wassermengen durch die Hitze der Wasserstoffflamme die Ursache der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds ist, wurde indirect dadurch nachgewiesen, dass ein durch den elektrischen Strom zum Weissglühen gebrachter Platindrabt gerade an die Oberfläche einer kleinen Menge gut gekühlten Wassers mehrere Stunden lang gehalten wurde, sodass ebenfalls starke Erhitzung der nächstgelegenen Wassertheilchen eintreten musste. Es liess sich aber in dem Wasser keine Spur Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

Nach Bach<sup>1)</sup> bildet das Kohlenoxyd beim Verbrennen zunächst Carbonsuperoxyd, welches mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd giebt, eine Peroxydbildung, die ebenfalls schon von Moritz Traube beobachtet wurde. Auch diese Superoxydbildung kann man, ebenso wie diejenige beim Verbrennen von Leuchtgas, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc., in der oben beschriebenen Weise leicht zeigen.

<sup>1)</sup> Monit. scient. 1897 (4), 12, 484.

Zur raschen Nachweisung des beim Verbrennen des Natriums entstehenden Natriumsuperoxyds erhitzt man ein erbsengrosses Stückchen Natrium auf Aluminiumblech, lässt abbrennen und giebt den Rest in Wasser, welches nach dem Ansäuern starke Wasserstoff-superoxydreaction zeigt.

Auch beim Verbrennen des Magnesiums lagert sich zunächst molekularer Sauerstoff an; das gebildete Superoxyd wird jedoch bei der grossen Hitze zersetzt. Zerschneidet man aber dünnes Magnesiumband der Länge nach in etwa 1 mm breite Streifen und brennt diese, also in kleiner Flamme, ab, oder hält man brennendes Magnesiumband an Eis oder auf kaltes Wasser, wobei die Flamme wenigstens theilweise abgekühlt wird, so kann man in dem Verbrennungsproduct mit Jodkaliumstärkekleister in der angesäuerten Flüssigkeit das Peroxyd nachweisen.

**181. Arthur Rosenheim und Robert Cohn:  
Ueber Metaldoppelrhodanide.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. April.)

Das Studium der Metaldoppelsalze schwacher Säuren hat für die anorganische Chemie erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem man den Dissociationsvorgängen in den Lösungen solcher Salze grössere Aufmerksamkeit schenkt. Vor Allem die schwachen Säuren sind zur Bildung »complexer« Metallsalze geneigt, und ihre eingehendere Untersuchung kann daher zur Aufklärung über die Entstehungsbedingungen complexer Ionen beitragen.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir vor mehreren Monaten die Untersuchung der Metaldoppelrhodanide in Angriff genommen, die sich in ihren Zielen an frühere Arbeiten über Metaldoppelnitrite<sup>1)</sup>, Metallsulfite und Metallthiosulfate<sup>2)</sup> anschliesst. Da von verschiedenen anderen Seiten ähnliche Experimentaluntersuchungen unternommen zu sein scheinen, so theilen wir, um die Richtung unserer Versuche zu charakterisiren, einige der bisher erhaltenen Resultate hierdurch mit.

Das Quecksilberrhodanid,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , bildet drei verschiedene Reihen von Doppelverbindungen. Einmal ist der eine Rhodan-

<sup>1)</sup> A. Rosenheim und I. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 35

<sup>2)</sup> S. Steinhäuser, Inaug.-Dissert. Berlin 1899.