

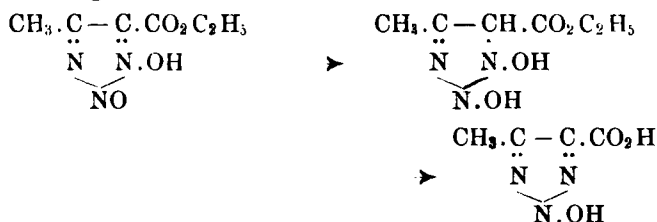
hieraus Glyoximperoxyde, für welche ebenfalls die Wahl zwischen den beiden Structuren:



noch frei steht.

Aus an anderer Stelle eingehender mitzutheilenden Versuchen geht hervor, dass dieser Körper indessen nicht identisch ist mit dem von Jovitschitsch aus Diisonitrosobuttersäureester und Salpetersäure erhaltenen.

Der Uebergang zu den von uns¹⁾ beschriebenen Isotriazolen stellt sich nun folgendermaassen dar:



Es bildet sich also aus dem α -Isonitroso- β -nitrosaminobuttersäureester in der früher angegebenen Weise (Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure) Methyl-dioxy-triazolin-carbonsäureester und hieraus durch Hydrolyse und Wasserabspaltung Methyl-oxy-triazol-carbonsäure.

Stockholm's Högskola.

9. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

IX. Mittheilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.

(Eingeg. am 15. Decbr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Autoxydation der Cerosalze in wässriger Kaliumcarbonatlösung durch Luftsauerstoff oder reines Sauerstoffgas auf 2 Atome Cer nicht, wie E. Baur³⁾ angegeben hat, 3 Atome, sondern nur 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, sowie dass bei Gegenwart von arseniger Säure als Acceptor die gleiche Sauerstoffaufnahme stattfindet, unter häufiger Uebertragung dieses Sauerstoffs an die arsenige Säure.

¹⁾ Diese Berichte 36, 4253 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2642 [1903].

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 251.

Die Versuche von Baur hatte ich wiederholt, weil ich es nach Analogie bei ähnlichen Autoxydationsvorgängen und bei dem besonderen Verhalten der Cerosalze gegenüber gewöhnlichen, atomistisch wirkenden Oxydationsmitteln nicht für wahrscheinlich hielt, dass unter den fraglichen Bedingungen der Sauerstoff in dem Verhältniss von 2 Atomen Cer zu 3 Atomen Sauerstoff aufgenommen würde und ein Activirungsverhältniss gegenüber einem gewöhnlichen Acceptor von 2:1 stattfinde, dass vielmehr die Aufnahme in der oben angegebenen Menge vor sich gehe und der aufgenommene Sauerstoff nur hälftig — Activirungsverhältniss 1:1 — weitergegeben werde. Baur ¹⁾ hat daraufhin seine Versuche mit Cerosalz-Kaliumcarbonat-Lösung ohne Acceptor wiederholt und seine früheren Resultate entgegen den meinigen bestätigt gefunden.

Diesem auffallenden Widerspruch unserer beiderseitigen Ergebnisse gegenüber sah ich mich, obgleich meine erstmitgetheilten Versuche schon mit besonderer Sorgfalt ausgeführt waren, genöthigt, eine nochmalige gründliche Prüfung der in Frage stehenden Sauerstoffaufnahme vorzunehmen. Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls Cerchlorid statt des Sulfates angewendet, weil sich dabei nach Baur weniger basisches Salz abscheidet. Vorsichtshalber wurde in jeder neu bereiteten Cerchloridlösung der Cergehalt nach jeweils zwei Methoden festgestellt ²⁾.

Die Versuche I — X und XXIII, XXIV wurden genau nach der Vorschrift von Baur (a. a. O. S. 3038 — 3039) ausgeführt: In eine gewöhnliche kegelförmige Saugflasche von ca. $\frac{3}{4}$ L Inhalt wurden 30 ccm Kaliumcarbonatlösung (1:1) und 10 ccm Cerchloridlösung gegeben, umgeschüttelt, mit 55 ccm Wasser verdünnt, der Hals der Flasche mit Kautschukstopfen verschlossen, der nach oben gerichtete

¹⁾ Diese Berichte 36, 3038 [1903].

²⁾ Das Cerchlorid war in zwei verschiedenen Sendungen als chemisch reines Präparat von Schuchardt in Görlitz bezogen. Die Bestimmung des Cergehaltes geschah im einen Fall durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Glühen des Rückstandes bis zum constanten Gewicht und Wägen des Cerdioxydes, im anderen durch Fällen als Oxalat, Glühen und Wägen.

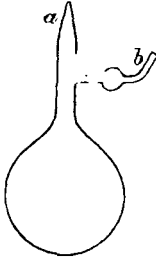
5 ccm Lösung ergaben:

	I.	II.
über das Oxalat . . .	0.2272	0.2279 g Cer
	0.2277	—
	0.2284	—
über das Sulfat . . .	0.2347	0.2370 „ „

Bei der Prüfung des Cerchlorides auf Fremderden nach der Methode von Knorre erwies sich dasselbe als nahezu chemisch rein. Es wurde dabei in das Sulfat umgewandelt. — Auch die fast weisse Farbe des Cerdioxydes spricht für die Reinheit des Präparates. —

Saugstutzen der auf der Schüttelmaschine liegenden Flasche mit der Messbürette luftdicht mittels guten Saugschlauches verbunden und bei raschem Lauf der Maschine kräftig geschüttelt.

Um einen durch Berührung der alkalischen Cerlösung mit Kautschuk möglicher Weise bedingten Fehler auszuschliessen, wurde bei den Versuchen XI — XVII als Absorptionsgefäss ein Kolben von nebenstehender Form und $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ L Capacität benutzt, welcher bei noch offenem Hals *a* mit 30 ccm Kaliumcarbonatlösung (1:1), 55 ccm Wasser und 10 ccm der in ein dünnwandiges Glaskölbchen vorsichtig eingeschmolzenen Cerchloridlösung beschiekt war. Alsdann wurde der bei *a* zugeschmolzene Kolben bei *b* mit der Messbürette luftdicht verbunden, nach Temperatenausgleich der Bürettenstand abgelesen, das Glaskölbchen zerschlagen und im Uebrigen dann wie oben verfahren¹⁾.



Die Versuche XVIII — XXII sind nach der Vorschrift von Baur (wie I — X) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass, um eine Sauerstoffabsorption während des Temperatenausgleichs zu verhindern, die Cerchloridlösung im zugeschmolzenen Glaskölbchen eingegeben wurde. Ferner wurden zur Feststellung einer etwaigen Beeinflussung der Absorption durch Lichtwirkung die Versuche XVIII bis XXII im directen Sonnenlicht, die Versuche XXII — XXIV im Dunkelraum, alle übrigen im gewöhnlichen zerstreuten Tageslicht ausgeführt. Es mag schon hier bemerkt werden, dass sich ein in's Gewicht fallender Unterschied dabei nicht ergab.

¹⁾ Bei den Versuchen — VIII wurde anfangs und am Ende nicht besonders abgewartet, bis die Temperatur sich vollkommen ausgeglichen hatte. Man kann hierbei, wenn bei dem grossen Gesamtgasvolumen die Absorptionsflasche z. B. nicht mit besonderer Vorsicht angefasst wird, leicht zu hohe Werthe erhalten. Auch bei offenem Einfüllen der Cerchloridlösung in die Saugflasche lässt sich übrigens der Temperatenausgleich ohne die Gefahr einer vorzeitigen, nennenswerthen Sauerstoffabsorption abwarten, wenn man das Wasser vorsichtig so aufgiebt, dass es die Cerosalzlösung bedeckt.

Die Berechnung erfolgte folgendermaassen; z. B. für Versuch V: 0.4590 g Cer entsprechen bei 1 Ce: 1 O = 0.05236 g oder 36.6 ccm Sauerstoff.

Gesamtgasvolumen zu Anfang: 718 ccm bei 22°, 742.1 mm.

Reducirt auf trocken, 0° und 760 mm 631.7 ccm

Gesamtgasvolumen am Ende: 669.5 ccm bei 21°, 748 mm.

Reducirt auf trocken, 0° und 760 mm 596.6 ccm

Absorbirt, O: 35.1 ccm

Das Gesamt-Gasvolumen setzt sich zusammen aus Luftvolumen im »leeren« Theil der Saugflasche + des Saugschlauches + des Büretteninhalts.

No. des Versuchs	Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Minuten ¹⁾	Anfangs- und End-		Anfangs- und End-Stand in cem der Bürette	Gesamt-Influvolumen am Anfang und Ende	Absorb. Sauerstoff in cem, reductirt auf Trockenheit u. Normalbedingungen	Sauerstoff in cem berechnet	pCt. der Theorie 1Ce : 10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			Temperatur	Barometerstand																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
I.	0.4186	135	20 ⁰	748.3	94	624	31.9	33.4	95.4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			18	748.3	53	583				II.	0.4186	270	18	750.3	87	617	32.2	33.4	96.3	18	751	51	581	III.	0.4186	100	19	744	88.5	618.5	33.5	33.4	100.2	19	744.8	50.5	580.5	IV.	0.4186	245	16	740	87.5	717.5	36.2	33.4	108.4	15.5	741	45	675	V.	0.4590	245	22	742.1	88	718	35.1	36.6	95.9	21	748	39.5	669.5	VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6	20	739.6	52	682	VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8
II.	0.4186	270	18	750.3	87	617	32.2	33.4	96.3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			18	751	51	581				III.	0.4186	100	19	744	88.5	618.5	33.5	33.4	100.2	19	744.8	50.5	580.5	IV.	0.4186	245	16	740	87.5	717.5	36.2	33.4	108.4	15.5	741	45	675	V.	0.4590	245	22	742.1	88	718	35.1	36.6	95.9	21	748	39.5	669.5	VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6	20	739.6	52	682	VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673								
III.	0.4186	100	19	744	88.5	618.5	33.5	33.4	100.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			19	744.8	50.5	580.5				IV.	0.4186	245	16	740	87.5	717.5	36.2	33.4	108.4	15.5	741	45	675	V.	0.4590	245	22	742.1	88	718	35.1	36.6	95.9	21	748	39.5	669.5	VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6	20	739.6	52	682	VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																						
IV.	0.4186	245	16	740	87.5	717.5	36.2	33.4	108.4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			15.5	741	45	675				V.	0.4590	245	22	742.1	88	718	35.1	36.6	95.9	21	748	39.5	669.5	VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6	20	739.6	52	682	VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																				
V.	0.4590	245	22	742.1	88	718	35.1	36.6	95.9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			21	748	39.5	669.5				VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6	20	739.6	52	682	VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																		
VI.	0.4590	60	20	739.6	91.5	721.5	35.0	36.6	95.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			20	739.6	52	682				VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5	19.5	739.6	44.8	674.8	VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																
VII.	0.4590	60	19.5	745	79.8	709.8	35.7	36.6	97.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			19.5	739.6	44.8	674.8				VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8	19	745	54	684	IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																														
VIII.	0.4186	160	19	745	92	722	34.0	33.4	101.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			19	745	54	684				IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6	20	754.5	44.5	784.5	X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																												
IX.	0.4452	60	19.2	754.5	80.2	820.2	35.1	35.6	98.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			20	754.5	44.5	784.5				X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3	17	747	39.5	779.5	XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																										
X.	0.4452	55	17	749	75	815	34.3	35.6	96.3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			17	747	39.5	779.5				XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1	16	747.0	38	618	XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																								
XI.	0.4590	360	16	751.4	73.5	653.5	35.9	36.6	98.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			16	747.0	38	618				XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2	18	746.4	24.5	654.5	XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																						
XII.	0.4590	345	18	748.7	60.5	690.5	34.5	36.6	94.2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			18	746.4	24.5	654.5				XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8	19	746.4	39.0	619.0	XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																				
XIII.	0.4590	280	18	748.7	72.5	652.5	34.7	36.6	94.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			19	746.4	39.0	619.0				XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3	23	755	59.0	719.0	XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																		
XIV.	0.4590	200	22	754.7	93.5	753.5	33.8	36.6	92.3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			23	755	59.0	719.0				XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9	22	752.1	46	596	XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																
XV.	0.4590	195	21	754	81	631	35.5	36.6	96.9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			22	752.1	46	596				XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5	21	748.2	31.5	661.5	XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																														
XVI.	0.4590	105	20.5	742	79	709	38.6	36.6	105.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			21	748.2	31.5	661.5				XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8	20.0	745.3	40.5	670.5	XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																												
XVII.	0.4590	85	19.5	750.1	73	703	34.7	36.6	94.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			20.0	745.3	40.5	670.5				XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7	17	762.5	37.5	667.5	XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																										
XVIII.	0.4650	130	17	762.8	75.5	705.5	35.5	37.1	95.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			17	762.5	37.5	667.5				XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6	17	762.5	39	519	XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																								
XIX.	0.4650	80	17	762.8	75.5	555.5	34	37.1	91.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			17	762.5	39	519				XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7	16	759.3	43.5	483.5	XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																						
XX.	0.4650	80	16	760.5	81	521	35.5	37.1	95.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			16	759.3	43.5	483.5				XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1	16	759.3	38.5	668.5	XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																																				
XXI.	0.4650	85	16	760.5	75.5	705.5	35.3	37.1	95.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			16	759.3	38.5	668.5				XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6	16	755.1	37.5	517.5	XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																																																		
XXII.	0.4650	60	15	756.8	73	553	36.2	37.1	97.6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			16	755.1	37.5	517.5				XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5	20	757	42.5	672.5	XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																																																																
XXIII.	0.4650	320	20	757	82	712	35.8	37.1	96.5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			20	757	42.5	672.5				XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1	20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
XXIV.	0.4650	85	20	757.5	84	714	36.8	37.1	99.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
			20	758	43	673																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

¹⁾ Die hier gegebenen Zeiten bedeuten die Gesamtzeiten bis zur letzten Ableseung incl. Zeit für Temperaturengleich. Das Ende der Absorption trat stets früher ein.

Dass die von mir gefundene geringere Sauerstoffaufnahme gegenüber den von Baur mitgetheilten Werthen, welche 150 pCt. der meinigen ausmachen, nicht durch Nebenreactionen verursacht sein kann, darf ohne weiteres daraus geschlossen werden, dass bei meinen Versuchen die Sauerstoffabsorption ebenso rasch, zum Theil noch rascher von statten ging, als bei denjenigen Baur's. Ich greife, um ein Bild des zeitlichen Verlaufs dieser Sauerstoffabsorption ohne zu grossen Ballast von Einzeldaten bringen zu müssen, nur die folgenden 5 Beispiele als Durchschnittsstichproben aus den obigen 24 heraus.

Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Minuten	Temperatur	Barometerstand	Stand der Bürette in cem
0.4186 (siehe Versuch II)	—	18 ^o	750.3	87
	10	—	—	63
	15	—	—	55
	30	—	—	51.5
	60	—	—	51
0.4186 (siehe Versuch III)	270	18	751	51
	—	19	744	88.5
	15	—	—	71
	45	—	—	51
	60	—	—	50.5
0.4590 (siehe Versuch VI)	100	19	744.8	50.5
	—	20	739.6	91.5
	30	—	—	52.0
	45	—	—	52
	60	20	739.6	52
0.4452 (siehe Versuch X)	—	17	749	75
	25	—	—	40.5
	35	—	—	39.5
	55	17	747	39.5
	0.4650 (siehe Versuch XXIV)	—	20	757.5
30		—	—	54
60		—	—	43
75		—	—	43
85		20	758	43

Ein Vergleich der beiderseitigen Versuchsergebnisse ergibt bei mir im allgemeinen dieselbe, in einzelnen Fällen noch eine grössere Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als bei Baur. Durch Nebenreactionen erklären sich sonach unsere abweichenden Resultate nicht.

Um mich davon zu überzeugen, ob in der That die Sauerstoffabsorption unter Anwendung von Cerchlorid nennenswerth rascher verläuft, als von Cerosulfat, habe ich noch einen Versuch mit chemisch reinem Cerosulfat, welches ich der Güte des Hrn. Prof. Brauner verdanke, gemäss Baur's Vorschrift durchgeführt. Unter Anwendung von Cerosulfat mit 0.4273 g Cer war die Absorption bei sehr kräfti-

gem Schütteln nach 30 Minuten beendet und ergab 102.6 pCt. der auf 1 Ce:1 O berechneten Sauerstoffmenge. Ausscheidung von basischem Cerosalz war nicht wahrzunehmen. Die Versuche gelingen hiernach ebensogut mit Sulfat wie mit Chlorid.

Die obigen 24 Versuche sind theils von mir und meinem Assistenten Dr. Broniatowski gemeinschaftlich, theils unabhängig von Jedem allein durchgeführt, eine Bestimmung (Nr. VII) hat auf meine Veranlassung Hr. Dr. Arnold mit Cerochloridlösung, deren Gehalt er selbst feststellte, völlig selbstständig auf Grund der Baur'schen Angaben durchgeführt. Trotzdem in dieser dreifachen Controlle schon eine genügende Garantie für die Richtigkeit unserer Resultate zu erblicken war, erschien mir in Rücksicht auf die Besonderheit des vorliegenden Falles noch eine weitere Controlle durch einen unbetheiligten, geübten Experimentator erwünscht, und es hat deshalb auf meine Bitte Hr. Professor Roland Scholl die Freundlichkeit gehabt, zwei Bestimmungen der Sauerstoffabsorption durch Cerochloridlösungen genau nach der Methode Baur's zu machen. Seinem Bericht über den Ausfall der Versuche entnehme ich, dass er Saugflaschen von 700 (Versuch 1) bzw. 710 ccm (Versuch 2) Capacität als Absorptionsgefäße verwandte, dass bei dem ersten Versuch sehr kräftig, bei dem zweiten mittelstark geschüttelt, dass der Cergehalt der Cerochloridlösung nach zwei Methoden, über das Oxalat und über das Sulfat, festgestellt und im Uebrigen die üblichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet wurden. Diese beiden Versuche¹⁾ ergaben:

Nr.	Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Min.	Anfangs- u. End-		Anfangs- u. End-Stand in ccm d. Bür.	Absorbirt. Sauerstoff in ccm, reduc. auf Normalbeding.	Sauerstoff für 1 Ce:1 O	
			Temp.	Druck			in ccm berechnet	in pCt. der Theorie
1	0.4452	60	21 ⁰	745 mm	90.8	33.8	35.6	94.9
			21.2 ⁰	742.8 »	55.5			
2	0.4452	70	21.8 ⁰	739 »	75.3	32.8	35.6	92.1
			21.7 ⁰	737.8 »	38.8			

Bei Versuch 1 war die Sauerstoffabsorption nach 35 Minuten, bei Versuch 2 nach 50–60 Minuten Schütteln beendet.

Auch diese Versuche bestätigen sonach die Richtigkeit meines bisherigen Befundes.

¹⁾ Ein dritter Versuch Prof. Scholl's, wobei der Temperatenausgleich am Anfang und Ende absichtlich nicht mit besonderer Sorgfalt abgewartet wurde, ergab 100.8 pCt. der theoretischen, für das Verhältniss 1 Ce:1 O berechneten Menge.

Es wurde nun auch noch eine directe Bestimmung des in Form von Peroxyd in der autoxydirten Cerlösung vorhandenen activirten Sauerstoffs durchgeföhrt. — Die schon von Job¹⁾ gemachte Beobachtung der Reduction des Cerperoxyds zu Cerioxyd ist mit einem so deutlichen Farbenumschlag von kirschroth in hellgelb verbunden, dass man dieses Verhalten zur titrimetrischen Bestimmung des in Form von Peroxyd activirten Sauerstoffs in der autoxydirten alkalischen Cerlösung benutzen kann²⁾. Die Menge an frisch oxydirter, kirschrother Cerlösung, welche zu einer bestimmten Menge Arsenitlösung zugesetzt werden muss, bis die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist, bis also die rothe Farbe weiter zugesetzter Cerperoxydlösung nicht mehr verschwindet, lässt sich für die beiden strittigen Activirungsverhältnisse berechnen: Sie beträgt bei gleicher Sauerstoffaufnahme für das Activirungsverhältniss 2:1 (Baur) nur $\frac{3}{4}$ von derjenigen für das Activirungsverhältniss 1:1 (Engler). Die folgende Zusammenstellung enthält nun die Resultate von Versuchen, bei denen frisch oxydirte, bei einigen der obigen Versuche erhaltene und jeweils auf 100 ccm verdünnte, rothe Cerperoxydlösungen zu je 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung aus einer Bürette zugegeben wurde, bis auch nach mehrstündigem Stehen die rothe Farbe nicht mehr verschwand³⁾. Auf diese Weise lässt sich die Grenze des Umschlages bis auf ca. $\frac{1}{2}$ ccm (Cerlösung) Genauigkeit genügend sicher bestimmen. Noch ein Ueberschuss der rothen Peroxydlösung von $\frac{1}{4}$ ccm kann bei einiger Uebung in dem hellen Gelb des Cerioxydes erkannt werden.

Peroxylösung von Versuch	Gramm Cer	Absorbirte ccm Sauerstoff		5 ccm Arsenitlösung verbrauchen von der Cerperoxydlösung			Aufgenommener Sauerstoff, berechnet durch Verdoppelung des titrimetrisch gefundenen
		berechnet für 1 Ce:1 O	gefunden	für Activirungsverhältniss berechnet		gefunden	
				2:1	1:1		
XVII	0.4590	36.6	34.7	11.5	15.3	16	34.9
XVIII	0.4650	37.1	35.5	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XX	0.4650	37.1	35.5	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XXI	0.4650	37.1	35.3	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XXII	0.4650	37.1	36.2	11.1	15.1	15.3—15.5	36.5—35.8

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 20, 205.

²⁾ Ueber einen dahingehenden Vorversuch habe ich schon in der ersten Mittheilung berichtet.

³⁾ Dass nach tagelangem Stehen an der Luft die rothe Cerperoxydlösung sich allmählich von selbst entfärbt, ist bekannt, lässt sich aber von der Entfärbung durch arsenige Säure sehr wohl unterscheiden.

Auch diese Versuche erweisen zur Evidenz, dass der aufgenommene Sauerstoff hälftig und nicht zu $\frac{2}{3}$ activirt ist, ansonst hätte schon nach Zusatz von rund 11 ccm der rothen Cerperoxydlösung dauernd Röthung auftreten müssen anstatt erst mit rund 15 ccm. Noch weniger Peroxydlösung würde verbraucht worden sein, wenn die Gesamtsauerstoffaufnahme in der von Baur vorausgesetzten $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge unter Activirung von $\frac{2}{3}$ dieses Sauerstoffs vor sich gegangen wäre. Auch der aus dem Peroxydverbrauch auf Grund des Activirungsverhältnisses 1:1 zurückgerechnete Sauerstoff (letzte Columnne) stimmt befriedigend mit dem direct durch Absorption festgestellten.

Nachdem wir nunmehr bei 34 im Wesentlichen mit einander übereinstimmenden Einzelbestimmungen eine durch Cerosalz-Kaliumcarbonat-Lösungen stattfindende Aufnahme von 1 Molekül Sauerstoff auf 2 Atome Cer in Form von Cerosalz nachgewiesen haben, und nachdem die hälftige Wiederabgabe des aufgenommenen Sauerstoffs an den Acceptor arsenige Säure neuerdings auch noch auf anderem Wege als durch Messung des Sauerstoffgases gelang, kann ich unter Mitberücksichtigung des mit meinen Ergebnissen in der Hauptsache übereinstimmenden Befundes von Job (siehe a. a. O.), wonach der aufgenommene Sauerstoff stets zwischen der dem Cerioxyd und dem Cerperoxyd entsprechenden Menge sich bewegt, nur annehmen, dass bei den Versuchen von Baur irgend ein Irrthum untergelaufen ist.

Unzutreffend ist es übrigens auch, wenn Baur meint, das Auffinden eines Activirungsverhältnisses von 2:1 oder eines anderen Activirungsverhältnisses als 1:1 müsse meiner »Superoxydtheorie verderblich werden«. Wenn allerdings durch stringente Versuche nachgewiesen wäre, dass eine Sauerstoffaufnahme von 3 Atomen und eine Wiederabgabe von 2 Atomen sich vollziehe, so hätte Hr. Baur recht. Zu einem solchen Nachweis gehörte aber doch noch etwas mehr als selbst das, was Baur festgestellt zu haben glaubt.

Es bedarf jedoch nur geringer Ueberlegung, um zu begreifen, dass bei dem notorischen Vorhandensein von Activirungsverhältnissen von 2:0 (z. B. Cerosalze gegenüber Glucose u. a.), von 3:1 (z. B. beim Kaliumperoxyd u. a.) etc., sowie bei der keineswegs ausgeschlossenen Möglichkeit der Bildung noch höherer Oxydationsstufen des Cers¹⁾, sodass nebeneinander theilweise 1 Molekül, theilweise 2 Moleküle Sauerstoff aufgenommen werden könnten, bei der Möglichkeit endlich des Verlaufs polymolekularer Reactionen auch wesentlich andere Activirungsverhältnisse als 1:1 des aufgenommenen Sauerstoffs auftreten können. Hauptsache ist, dass auch bei anderen Activirungsverhältnissen als 1:1

¹⁾ Job hat bekanntlich die Existenz eines noch höheren Cerperoxyds als CeO_3 constatirt.

ganze Moleküle Sauerstoff aufgenommen werden. — Nach den bisherigen Versuchsergebnissen ordnen sich aber die Cerosalze dem gewöhnlichen Process der Peroxybildung mit hälftiger Uebertragung des Sauerstoffs an mittelstarke Acceptoren wie arsenige Säure unter, und es bedarf nicht der Ausnahme von Complicationen. Die Interpretation des Reactionsverlaufs mit intermediärer Bildung von Wasserstoffperoxyd bleibt somit auch dieselbe, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung gegeben habe. —

Zu den theoretischen Betrachtungen, die Hr. Baur für nothwendig erachtete¹⁾, muss ich mir noch einige Bemerkungen gestatten.

Für die Sache selbst und auch für mich persönlich ist es völlig gleichgültig, ob Baur die von mir seit Jahren vertretene Auffassung »dass die fraglichen Peroxyde« durch Anlagerung einer ganzen Zahl von Molekülen Sauerstoff an das Molekül der oxydablen Substanz« entstehen, nur für eine, »wenn man will geistvolle Conjectur«, oder für eine »Theorie« erklärt. Unsere Wissenschaft wird diese Frage nicht a priori, sondern auf Grund der mit dieser »Conjectur« gemachten oder noch zu machenden Erfahrungen beantworten, und wenn sich unter Nutzenanwendung derselben experimentelle Irrthümer stets so deutlich erkennen lassen, wie im vorliegenden Falle, so wird sie wohl trotz des Einspruchs des Hrn. Baur dazu kommen, meiner Bemerkung den Rang einer Theorie, vielleicht sogar den eines Erfahrungsgesetzes, einzuräumen.

Hr. Baur lässt meine Auffassung nicht als Theorie gelten, weil sie der »logischen Begründung« entbehre; er macht sich aber ihre Begründung aus dem ungesättigten Charakter des Sauerstoffs selbst zu eigen, was nur verständlich ist, wenn seine Logik sich nicht in Widerstreit befindet mit dem Zusammenhang zwischen der »inneren Verfassung« des Sauerstoffmoleküls und der Aufnahme ganzer Sauerstoffmoleküle durch den oxydablen Stoff, sondern mit der Vorstellung von der inneren Verfassung des Sauerstoffs selbst. Diese Grundvorstellung hat aber mit der »Logik« nichts zu thun; sie besitzt wie jede naturwissenschaftliche Grundvorstellung hypothetischen Charakter und wird beurtheilt nach ihrer Brauchbarkeit in der Erfahrungswelt. Unsere Gesetze sind eben nur Erfahrungsgesetze oder doch nur die mathematische Umformung empirisch gewonnener Sätze, und sie bieten uns eine prägnante Zusammenfassung und die Verallgemeinerung einer Summe von Beobachtungen, die um so glücklicher ist, je vollkommener sie die Erscheinungen beschreibt. Auch nach E. Mach giebt das Natur-

¹⁾ Auf die von mir durch eine Fussnote veranlassten Bemerkungen Baur's über die Vorgänge im Auer-Brenner behalte ich mir vor, bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

gesetz bloss eine erschöpfende Beschreibung der Beziehung von Thatsächlichem zu Thatsächlichem, und selbst der am »logischsten begründeten«, der Naturwissenschaften, der Mechanik, weist Kirchhoff nur die Aufgabe zu, die in der Natur vor sich gehenden Bewegungen zu beschreiben.

Völlig unverständlich ist mir aber, wie Baur dazu kommt, meine »Conjectur« über die Wirkungsweise des Sauerstoffs bei Autoxydationsvorgängen als überflüssig zu erklären, weil sich das volle Verständniss derselben schon auf Grund des Ostwald'schen Satzes von der Vorliebe der Natur für nacheinander verlaufende, stufenweise Verwandlungen gewinnen lasse. Ich verkenne durchaus nicht die grosse Bedeutung des Ostwald'schen Satzes; meiner Meinung nach liegt dieselbe aber vor allem darin, dass er eine Summe von Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfasst und sie in zutreffender Weise beschreibt, nicht aber in seiner »logischen« Begründung im Sinne Baur's. Es ist deshalb auch ganz unwesentlich für die Bedeutung jenes Satzes, ob die Einwendungen gegen seine theoretische Begründung von Wald¹⁾ richtig sind oder nicht, ebenso unwesentlich wie etwa die Erklärungen aus der Elektronentheorie für das Faraday'sche Gesetz, und wie die Annahme oder Ablehnung der Vorstellung einer Fernkraft für die Wichtigkeit des Gravitationsgesetzes.

Der Ostwald'sche Satz umfasst vor allem auch nicht die Erklärung des Mechanismus der bei chemischen Verwandlungen sich abspielenden Prozesse: Er handelt nur von den Producten, welche sich dabei bilden oder möglicherweise bilden können. Auf welchem Wege und in welchen Phasen sich die Bildungen vollziehen, welche der oft zahllosen möglichen Producte wirklich auftreten oder übersprungen werden, ist aus dem Ostwald'schen Satze nicht ableitbar. Darin liegt aber gerade eine Wesenheit der Erkenntniss, die wir durch die Erforschung des Mechanismus einer Reaction zu erlangen trachten. Lässt sich denn etwa aus dem Ostwald'schen Satze ableiten, wer von uns Beiden in der vorliegenden Controverse über die Autoxydation der Cerosalze recht hat, Hr. Baur oder ich?

Ueber den Mechanismus der Autoxydation ist seit mehr als einem halben Jahrhundert von namhaften Forschern wie Schönbein, Brodie, Clausius, Traube, Hloppe-Seyler, van't Hoff und Anderen bis in die neueste Zeit gestritten worden. Alle dabei aufgestellten und vertheidigten Ansichten hefinden sich im Einklang mit dem Satze von Ostwald, denn Producte der Zwischenreactionen, welche unstabiler sind als die Endstoffe, hat Jeder angenommen; und wenn deshalb auch der Ostwald'sche Satz schon vor fünfzig Jahren in seiner jetzigen

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 509.

Fassung bekannt gewesen wäre, die vielen Experimente und theoretischen Discussionen über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme wären der chemischen Forschung deshalb doch nicht erspart geblieben. Zudem war ja auch der Hauptinhalt dieses Satzes, soweit er für die Autoxydationslehre in Betracht kommt, von Schönbein¹⁾ gleich in den Anfängen der Erforschung dieser Gebiete ausgesprochen worden. Will Hr. Baur die ganze Jahrzehnte lange Erörterung durch den Ostwald'schen Satz für erledigt und weitere Forschungen darüber für überflüssig halten, so ist dies ein gleich merkwürdiger Irrthum, wie wenn er etwa Nernst's Theorie vom Mechanismus der galvanischen Kette für überflüssig halten wollte, weil Helmholtz und van't Hoff, die allgemeinen Gesetze für die Dynamik der Kette früher ausgesprochen hatten, oder wie wenn er Kohlrausch's Gesetz vom Mechanismus der Stromleitung in Elektrolyten durch unabhängige Wanderung der Ionen für gegenstandslos ansehen wollte, weil wir die maassgebliche Grundbeziehung zwischen Strom und Spannung bereits durch Ohm früher kennen gelernt haben. Man müsste geradezu annehmen, das Atom bedeute nichts als das empirische Verbindungsgewicht, um ein Bedürfniss für tieferes Eindringen in den Mechanismus der hier behandelten Vorgänge im Hinblick auf den Ostwald'schen Satz abzuweisen.

Ich erkenne vollständig Werth und Bedeutung physikalisch-chemischer Gesichtspunkte an. Unangebracht aber erscheinen sie mir, wenn sie im Zusammenhang mit fehlenden sorgfältigen Experimenten, oder gar an Stelle solcher, vorgebracht werden, und sie sind besonders unerfreulich, wenn sie in der anspruchsvollen Form auftreten, die im vorliegenden Falle gewählt wurde. Es ist deshalb nicht meine Absicht, ein zweites Mal gegenüber Hrn. Baur darauf einzugehen.

10. Felix Kaufler: Ueber einige β -Substitutionsproducte des Anthrachinons.

(Eingegangen am 17. December 1903.)

Nachdem zum Zwecke der Darstellung von Anthrachinon-azofarbstoffen²⁾ die Bedingungen für die glatte Diazotirung des β -Amidoanthrachinons ermittelt waren, lag es nahe, im Anschluss daran durch entsprechenden Ersatz der Diazogruppe einige β -substituirte Anthra-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [I] 55, 152; [I] 105, 228.

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2 [1903].