

## Mitteilungen.

### 439. K. A. Hofmann: Sauerstoff-Übertragung durch Osmiumtetroxyd und Aktivierung von Chlorat-Lösungen.

[Mitteil. aus dem Anorg.-chem. Laborat. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1912.)

Bekanntlich<sup>1)</sup> wirkt Osmiumtetroxyd auf Fett schwärzend und dient deshalb zum Nachweis dieser Substanz in der Mikroskopie. Die schwarze Ausscheidung besteht aus hydratischem Osmiumdioxyd, das durch die reduzierende Wirkung der Ölsäure<sup>2)</sup> aus dem Tetroxyd gebildet wird.

Auch wußten schon Claus, Deville<sup>3)</sup> und Fremy, daß eine wäßrige Lösung von Osmiumtetroxyd durch Oxydation Indigolösung entfärbt, Alkohol in Aldehyd und Essigsäure verwandelt, Kohlehydrate und höhere Alkohole zu Oxalsäure und Essigsäure oxydiert.

Von dieser oxydierenden Wirksamkeit des Osmiumtetroxydes hat man für präparative Zwecke bis jetzt keinen weiteren Gebrauch gemacht, weil dieses Material sehr teuer ist, und weil man wohl glaubte, daß die Oxydation ohne Anhalten bis zu den wertlosen Endprodukten führen müsse. .

Der hohe Preis würde die Verwendbarkeit des Osmiumtetroxydes als Oxydationsmittel nicht beeinträchtigen, wenn es gelänge, während des Prozesses das Tetroxyd aus dem Dioxyd immer wieder zu regenerieren und so mit einer kleinen Menge Osmium große bezw. unbegrenzte Mengen Sauerstoff auf das zu oxydierende Objekt zu übertragen.

Die Möglichkeit einer solchen Sauerstoff-Katalyse durch Osmiumoxyde ließ sich vorausahnen; denn das Osmium hat seinen Namen von dem eigenartigen Geruch, den es selbst ebenso wie seine niederen Oxyde in feinverteilterm Zustand an der Luft verbreitet. Es bildet sich hierbei schon in der Kälte das flüchtige Osmiumtetroxyd zurück.

Wie F. C. Phillips<sup>4)</sup> gefunden hat, wird die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Luft durch die Gegenwart feinverteilter Metalle sehr begünstigt, und in der Reihe der Metalle steht als das wirksamste obenan das Osmium.

<sup>1)</sup> Siehe die neue Arbeit von O. Schultze, Ztschr. wiss. Mikroskopie 27, 465 [1910].

<sup>2)</sup> F. Golodetz, C. 1910, I, 1648.

<sup>3)</sup> C. r. 44, 1101; A. 63, 355.

<sup>4)</sup> Am. 16, 163, 255 [1894].

J. Milbauer<sup>1)</sup> stellte fest, daß die Oxydation von Wasserstoffgas durch konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Platinmetallen sehr beschleunigt wird, und zwar wirkt auch hier das Osmium stärker als alle anderen Katalysatoren. Ruff<sup>2)</sup> fand, daß  $\text{OsO}_3$  beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in  $\text{OsO}_4$  zurückverwandelt wird. Auch bei der Katalyse von Wasserstoffsperoxyd besitzt nach Paal und Amberger<sup>3)</sup> unter den Metallen der Platingruppe das Osmium die stärkste katalytische Wirkung.

Ich fand nun zunächst, daß Osmiumtetroxyd den atmosphärischen Sauerstoff zwar merkbar, aber ziemlich langsam überträgt. Z. B. werden schwach saure Lösungen von *p*-Leukanilin und Leukomalachitgrün nach Zusatz von ca. 1 mg  $\text{OsO}_4$  pro  $\frac{1}{2}$  l der einprozentigen Lösungen beim Schütteln mit Luft in der Kälte nach Ablauf einiger Stunden stark gefärbt.

Läßt man den Sauerstoff unter 10 Atm. Druck bei 50–100° wirken, so lassen sich recht gute Oxydationswirkungen erzielen. Zu diesen Versuchen wurde der Sauerstoff einer Bombe entnommen und mittels Kupferrohr in ein zylindrisches Gefäß mit eingeschraubtem Deckel geleitet. Dieses Gefäß besteht aus zähem Martinstahl von 1 cm Wandstärke, um eventuelle Verpuffungen aushalten zu können. Als Material für die Ventiltteile erwies sich Bronze geeignet, weil diese gegen saure Dämpfe beständiger ist als Stahl. Die zu oxydierende Lösung befindet sich in einem Becherglas oder Glasrohr innerhalb des Stahlzylinders.

Als Sauerstoff-Überträger diene 0.01 g  $\text{OsO}_4$  pro 200 ccm Flüssigkeit.

So ergab sich, daß 40-prozentiger Spiritus binnen 3–4 Stunden zu Essigsäure und Aldehyd bzw. Acetal nebst Spuren von Crotonaldehyd oxydiert wird.

Ein Gemisch von Methylalkohol mit 50 % Wasser wird zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydiert.

Auffallenderweise wirkt das Osmiumtetroxyd auf die Aldehyde nur langsam oder gar nicht ein. So zeigen z. B. Paraaldehyd und Acetal binnen 8 Tagen bei 20° keine Reduktion gegen eine 2-prozentige wäßrige Osmiumtetroxydlösung. Eine wäßrige Formalinlösung bleibt nach Zusatz von Osmiumtetroxydlösung bei 20° 2 Stunden lang farblos, während der aufgesetzte Korkstopfen sich bald schwärzt. Nach 12 Stunden läßt sich die Reduktion wahrnehmen, aber zunächst nicht in der Lösung, sondern im Gasraum, indem die Glaswände

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 57, 649 [1907].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 65, 429.

<sup>3)</sup> B. 40, 2201 [1907].

oberhalb der Flüssigkeit schwarzen Beschlag zeigen. Vielleicht darf man diese seltsame Erscheinung zugunsten der Annahme<sup>1)</sup> deuten, daß Formaldehyd im Gaszustand als solcher vorhanden ist, während die Lösung fast ausschließlich das Hydrat  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  und nicht flüchtige Polyhydrate enthält. Erst später erscheint das schwarze Osmiumoxyd auch in der Flüssigkeit.

Auch kompliziertere Aldehyde sind gegen Osmiumtetroxyd-Lösung auffallend beständig, z. B. zeigt Vanillin erst nach 24 Stunden beginnende Graufärbung.

Dagegen wirken<sup>2)</sup> Methylalkohol und besonders Äthylalkohol auf Osmiumtetroxyd in wäßriger Lösung bei 20° nach 1—2 Stunden reduzierend. So kommt es, daß die Oxydation von Alkoholen mit Sauerstoff unter Druck nicht sogleich zu den Säuren führt, sondern daß im Reaktionsprodukt bei kürzerer Versuchsdauer die Aldehyde überwiegen.

Die einfachen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, sind gegen Sauerstoffübertragung durch Osmium sehr beständig. Auch wenn man Ameisensäure mit Kalilauge fast neutralisiert, geht die Oxydation unter den obenstehenden Bedingungen nur langsam vor sich.

Daß Anilin-sulfat in wäßriger Lösung nach dem oben mitgeteilten Verfahren zu braunrotem Farbstoff oxydiert wird, will nicht viel bedeuten, wohl aber die Tatsache, daß Anthracen in essigsaurer Lösung zu Anthrachinon oxydiert werden kann.

In einer späteren ausführlichen Mitteilung werde ich diese Fälle der Übertragung von gasförmigem Sauerstoff mittels Osmiumtetroxyd näher darlegen.

Eine Beobachtung, die ich im Laufe meiner Arbeiten über die Chloroxyde machte, ließ mich eine Sauerstoffquelle finden, die für die Osmiumoxydationen viel ergiebiger und viel leichter verwendbar ist als alle anderen<sup>3)</sup>.

Taucht man einen mit Osmiumdioxhydrat bedeckten Papierstreifen in eine **neutrale** Lösung von Natrium- oder Kaliumchlorat, so verschwindet die Schwärzung binnen wenigen Sekunden, indem das Dioxyd zum Tetroxyd oxydiert wird.

Diese Sauerstoffabgabe der **neutralen** Chlorate an Osmiumdioxyd kann man zu den schönsten Oxydationsreaktionen verwenden bei

<sup>1)</sup> B. 21, 3503 [1888]; 22, 472 [1889].

<sup>2)</sup> NB.! Alle diese Angaben beziehen sich nur auf Mischungen ohne Säure- oder Alkalizusatz.

<sup>3)</sup> Hydroperoxyd wird zwar nach Paal sehr kräftig katalysiert, wenn man Spuren von Osmium zugibt, aber der Sauerstoff entweicht in den meisten Fällen zu schnell in gasförmigem Zustande, als daß er ausgenützt werden könnte.

allen den Materien, die durch Osmiumtetroxyd oxydiert werden. Einige der auffälligsten Beispiele, die sich auch zu Vorlesungsexperimenten eignen, seien im Folgenden mitgeteilt.

Übergießt man ein Gemisch von 15 g Arsenik und 10 g Kaliumchlorat mit 50 ccm Wasser, so erfolgt keine Reaktion, auch nicht nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure. Gibt man nun 1 ccm Osmiumtetroxydlösung<sup>1)</sup> zu, so steigt die Temperatur von 20° rapide an, und in einer Minute ist unter heftigem Überkochen der Arsenik zu Arsensäure oxydiert<sup>2)</sup>. Die Reaktion verläuft so schnell und vollständig, daß man in einem Weinholdschen Gefäß, wie es zur Handhabung von flüssiger Luft dient, die Wärmetönung der Reaktion annähernd bestimmen kann.

Verwendet 3 g  $As_2O_3$ , 2.25 g  $NaClO_3$ , 45 ccm Wasser, 1 ccm der Osmiumlösung. Gefunden pro 1 Mol.  $AsO_4H_3$  41.3 Cal., während aus den bekannten Daten 43.2 Cal. folgen.

Noch heftiger verläuft die Oxydation von unterphosphoriger Säure, 5 g mit 10 g Kaliumchlorat und 45 ccm Wasser, und zwar gleichfalls erst nach Zusatz von 1 ccm Osmiumtetroxyd.

Hydrazin-sulfat-Lösung<sup>3)</sup> wird von kalter Kaliumchloratlösung in absehbarer Zeit nicht oxydiert. Setzt man aber eine Spur Osmiumtetroxyd zu, so wird das Hydrazinsulfat glatt zu Stickstoff oxydiert.

0.2288 g  $N_2H_4 \cdot SO_4H_2$  mit 50 ccm Wasser, 2 g  $KClO_3$  und 1 ccm der Osmiumtetroxydlösung im Kohlensäurestrom lieferten 43.64 ccm Stickstoff im Azotometer bei 21° und 741 mm, reduziert.

0.2466 g  $N_2H_4 \cdot SO_4H_2$  mit 50 ccm Wasser, 2 g  $KClO_3$ , 5 ccm 5-proz. Schwefelsäure und 1 ccm der Osmiumlösung desgleichen 47.10 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm, reduziert.

Ber. N 21.55. Gef. N 21.59, 21.82.

Der aufgefangene Stickstoff ist frei von Stickoxyd und Stickoxydul. Diese Methode eignet sich also unter den angegebenen Bedingungen zur Bestimmung von Hydrazin-sulfat.

Eine tiefblau gefärbte Indigocarminlösung wird nach Zusatz von 10 ccm gesättigter Kaliumchloratlösung pro 100 ccm in der Kälte auch nach 3 Tagen nicht verändert. Gibt man 0.5 ccm der Osmiumtetroxydlösung zu, so ist die Entfärbung nach 3—4 Stunden erreicht. Ist die Lösung 1-prozentig schwefelsauer, so bleibt sie ohne Osmiumzusatz in der Kälte gleichfalls unverändert blau; durch einen solchen (0.5 ccm)

<sup>1)</sup> Als Osmiumtetroxydlösung dient hier die Auflösung von 1.5 g  $OsO_4$  in 100 ccm Wasser.

<sup>2)</sup> Vanadinsäure kann hier das Osmium nicht ersetzen.

<sup>3)</sup> Einwirkung von Chlorat auf Hydrazinsulfat: Jannasch, B. 38, 1576 [1905].

wird sie schon nach 30 Minuten entfärbt. Hier wirkt Osmiumtetroxyd ähnlich wie Vanadinsäure.

Hydrochinon (2 g) mit Natriumchlorat (2 g) in 100 ccm Wasser bleibt bei 20° tagelang unverändert. Fügt man 0.5 ccm der Osmiumlösung zu, so zeigt sich augenblicklich intensive Braunfärbung, und bald darauf fallen die prächtig grünlänzenden Krystalle von Chinhydron nieder.

Anilin (2 g) mit 10 ccm Kaliumchloratlösung und 100 ccm 2-prozentiger Schwefelsäure nimmt bei 20° binnen 8 Tagen nur eine ganz blaß rötliche Tönung an. Gibt man 0.5 ccm der Osmiumlösung zu, so erscheint nach 5 Minuten eine blaugrüne Trübung, und nach 15 Minuten scheiden sich rein blaue, voluminöse Flocken in Masse ab. Nach 1 Stunde geht die blaue Farbe merklich in Grün über, und man erhält so das Emeraldin. Wie Vergleichversuche ergaben, übertrifft das Osmiumtetroxyd bei dieser Reduktion die bisher als Beschleuniger zugesetzten Salze von Cer unverhältnismäßig und steht auch der Vanadinsäure voran.

Auch Monomethyl-anilin gibt unter den gleichen Bedingungen erst nach Osmiumtetroxyd-Zusatz eine dunkelgrüne Fällung mit indigblauem Filtrat.

Dimethyl-anilin aber liefert nur eine bichromatfarbene Lösung.

Benzidin (5 g) kann mit 5 g Natriumchlorat, 250 ccm Wasser und 6 ccm Eisessig heiß gelöst und fast farblos filtriert werden. Sowie man zu dem erkalteten Filtrat 1 ccm der Osmiumtetroxydlösung fügt, tritt tiefblaue Farbe auf, und bald scheidet sich in großen Mengen ein dunkelblauer Niederschlag von kupferrotem Glanz ab, der mit dem Diphenochinon-diimid von Willstätter<sup>1)</sup> identisch sein dürfte oder doch in diese Klasse gehört. Vanadinsäure bleibt hier weit hinter dem Osmiumtetroxyd zurück.

Auch *p*-Leukanilin und Leukomalachitgrün werden als Chlorhydrate unter den vorstehenden Bedingungen sehr schnell schon bei 20° in die Farbsalze übergeführt.

Brenzcatechin wird durch unser Reagens sofort leuchtend rotbraun gefärbt, Tannin wird dunkelgrün, Resorcin braunrot gefärbt.

Anthracen wird von 12-prozentiger Natriumchloratlösung bei 120—130° binnen 23 Stunden nicht oxydiert, und das Chlorat zeigt danach keine Fällung mit Silbernitrat. Fügt man aber 1—2 ccm der Osmiumtetroxydlösung hinzu, so wird unter sonst gleich bleibenden Bedingungen Anthrachinon gebildet und das Chlorat zu Chlorid reduziert.

<sup>1)</sup> B. 39, 3476 [1906]; Saget, »Benzidin-Blau«, C. 1902, II, 897; Schlenk, Über merichinoide Immoniumverbindungen aus Benzidin, A. 363, 324 [1908].

Will man auf diesem Wege Anthrachinon in vorzüglicher Ausbeute erhalten, so muß man, um die Löslichkeit des Anthracens zu befördern, Eisessig zufügen. 9 g Anthracen mit 12 g Kaliumchlorat, 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig liefern für sich allein auch beim Erhitzen kein Anthrachinon, während nach Zugabe von 2 ccm der Osmiumtetroxydlösung schon im Wasserbad nach einigen Stunden reichliche Mengen Anthrachinon entstehen und bei 130—140° ist binnen 10 Stunden fast alles zu Anthrachinon oxydiert (erhalten 6 g Anthrachinon), während das Chlorat fast ganz zu Chlorid reduziert wird.

Um festzustellen, ob das von mir hier empfohlene Reagens, nämlich eine durch Osmiumtetroxyd aktivierte neutrale oder schwach saure Kalium- bezw. Natriumchloratlösung zum Unterschied von stark sauren Chloratlösungen lediglich sauerstoffabgebend wirkt, ohne störende Chlorierungen zu veranlassen, wurden quantitative Versuche mit dem System Chlorat, Wasser, Alkohol durchgeführt.

2.346 g  $\text{KClO}_3$ , 30 ccm Alkohol, 50 ccm Wasser, 1 ccm der  $\text{OsO}_4$ -Lösung, 10 Stunden bei 120°, liefern eine wie Champagner moussierende, nach Acetal riechende Flüssigkeit, die mit Silbernitrat sofort 2.688 g  $\text{AgCl}$  fällte. Diese Menge entspricht, auf Chlorat umgerechnet, 2.304 g  $\text{KClO}_3$ . In einem abgezogenen Teil wurde das noch unverbrauchte Chlorat jodometrisch bestimmt und gefunden: 0.026 g  $\text{KClO}_3$ .

Die Summe  $2.304 + 0.026 = 2.330$  g stimmt so gut mit der eingewogenen Menge Chlorat überein, daß man sagen darf: selbst der gegen Chlor und niedrige Chloroxyde sehr leicht chlorempfängliche Alkohol wird vom Chlorat-Osmiumreagens nur oxydiert, nicht oder kaum chloriert.

Zur Bestätigung wurde derselbe Versuch mit folgenden Mengen wiederholt: 2.5184 g  $\text{KClO}_3$ , 20 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser, 1 ccm der  $\text{OsO}_4$ -Lösung, wie vorhin, gaben 2.784 g  $\text{AgCl} = 2.387$  g  $\text{KClO}_3$  und jodometrisch noch unverbraucht 0.062 g  $\text{KClO}_3$ , Summe = 2.4492 g  $\text{KClO}_3$ .

Also war auch hier nur Sauerstoff und fast kein Chlor auf den Alkohol übergegangen.

Daß ohne den Zusatz von Osmiumtetroxyd der verdünnte Alkohol das Chlorat nicht reduziert, ergab der Kontrollversuch:

2.4965 g  $\text{KClO}_3$ , 30 ccm absoluter Alkohol, 50 ccm Wasser ohne Osmiumtetroxyd 22 Stunden bei 125°. Die Flüssigkeit war geruchlos, gab mit Silbernitrat nur ganz schwache Trübung und enthielt das Chlorat unverändert.

Übrigens sind Äthyl- und Methylalkohol im Vergleich mit den weiter oben besprochenen Stoffen verhältnismäßig unempfindlich gegen das Reagens. Doch werden sie bei 130—140° in 40-prozentiger wäßriger Lösung in die Aldehyde bezw. Acetale und die Säuren übergeführt. Formalin wird hierbei nur wenig gefunden, weil selbst verdünnte Lösungen von 15% Gehalt an Formaldehyd schnell weiter

oxydiert werden, und zwar so heftig, daß die Röhren regelmäßig platzen.

Ameisensäure, die mit Kalilauge fast neutralisiert wurde, entwickelt mit dem Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur andauernd Kohlensäure. Erhitzt man auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit bald stark alkalisch, indem unter vollkommener Oxydation des Formiates Carbonat entsteht.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, daß die wäßrigen Lösungen von Alkalichloraten<sup>1)</sup> durch geringe Beifügung von Osmiumtetroxyd sehr kräftig aktiviert werden und schon in neutraler oder schwach saurer Lösung präparativ brauchbare Oxydationswirkungen geben.

Im vollen Umfang läßt sich die Anwendbarkeit<sup>2)</sup> dieser Oxydationsmethode noch nicht erkennen, bevor nicht die im hiesigen Laboratorium begonnenen größeren Versuchsreihen abgeschlossen sind. Aber zur Orientierung, in welchen Fällen die Sauerstoff-Übertragung durch Osmium Erfolge verspricht, seien noch kurze Bemerkungen über die Empfindlichkeit organischer Stoffe gegen Osmiumtetroxyd angefügt.

Nach F. Golodetz<sup>3)</sup> ist die Osmiumreaktion auf Fette an die Ölsäure bzw. deren Glycerinester gebunden, während die gesättigten Säuren nicht wirken.

In der Tat wirken Stoffe mit olefinischen Doppelbindungen wie Äthylen, Propylen, Amylen, Inden, *r*-Pinen prompt auf die wäßrige Osmiumtetroxydlösung. Auch Dichlor-äthylen,  $\text{CHCl:CHCl}$ , fällt schon nach 30 Minuten bei  $20^\circ$  fast alles Osmium als schwarzes Dioxydhydrat aus. Trichlor-äthylen,  $\text{CHCl:CCl}_2$ , wirkt erst nach mehreren Stunden, Perchloräthylen fast gar nicht ein. Die reduzierende Wirkung von Acetylen auf Osmiumtetroxydlösungen hat schon O. Makowka<sup>4)</sup> beobachtet, doch dürfte die von ihm erhaltene kolloidale Lösung nicht Osmium, sondern Osmiumdioxyd enthalten. O. Ruff<sup>5)</sup> hat nämlich in Übereinstimmung mit Paal nachgewiesen, daß Osmiumtetroxyd durch Alkohol, Formaldehyd und Hydrazin nicht zum Metall, sondern zum schwarzen Dioxydhydrat reduziert wird.

Die Oxydierbarkeit der Doppelbindung erkennt man auch am Vergleich von Äthylalkohol mit Allylalkohol, indem letzterer enorm viel schneller wirkt, sowie an dem Vergleich von Vanillin mit dem Isoeugenol. Vanillin bleibt, obwohl es ein Aldehyd und ein Brenz-

<sup>1)</sup> Für stark saure Lösungen kennt man verschiedene Katalysatoren, z. B. die Vanadinsäure, cf. Luther, Z. El. Ch. 13, 437.

<sup>2)</sup> Das Verfahren ist zum Deutschen Reichs-Patent angemeldet.

<sup>3)</sup> C. 1910, I, 1648. <sup>4)</sup> B. 41, 943 [1908]. <sup>5)</sup> Z. a. Ch. 65, 429.

catechinderivat ist, stundenlang unverändert, während Isoeugenol sofort oxydiert wird, und zwar fast ausschließlich zum Vanillin.

Benzol aus Teer zeigt auch nach viermaligem Umkrystallisieren durch Ausfrieren mit Osmiumtetroxyd bald Schwärzung. Doch kommt die reduzierende Wirkung nicht dem Benzol selbst zu, sondern einer Beimengung, wahrscheinlich dem Thiophen. Denn absolut reines Benzol aus Benzoesäure zeigt auch nach 24 Stunden keine Schwärzung, sondern bleibt durch Tetroxyd, das sich leicht darinnen löst, blaßgelb gefärbt. Man hat in der wäßrigen Osmiumtetroxyd-Lösung ein gutes Mittel, um zu erkennen, ob man reines Benzol in Händen hat. Auch reines Pentan und Hexan werden zum Unterschied von den Handelspräparaten nicht geschwärzt.

Benzoessäure, Brom-benzoessäure, Naphthalin in reinem Zustande werden nicht geschwärzt.

Die vergleichsweise auffallende Beständigkeit der Aldehyde gegen Osmiumtetroxyd ist schon weiter oben erwähnt worden. Benzaldehyd zeigt erst nach 12 Stunden beginnende Schwärzung.

Gesättigte Ketone scheinen unempfindlich zu sein, wenigstens gibt Methyläthylketon binnen 24 Stunden keine Wirkung. Sogenanntes reines käufliches Aceton wird wohl infolge einer Beimengung geschwärzt.

So wirkt denn das Osmiumtetroxyd keineswegs auf alles und jedes oxydierend, wie man bisher wohl glauben mochte, sondern scharf auswählend.

Dadurch wird unserem Reagens, nämlich der mit Osmiumtetroxyd-Lösung aktivierten Alkalichloratlösung, eine wohl regulierbare oxydierende Wirksamkeit für präparative Zwecke gesichert, und den Grad der Wirkung kann man jeweils dadurch kontrollieren, daß man nach dem Vorausgehenden das infolge des Sauerstoffverbrauches aus dem Chlorat entstandene Chlorid mit Silberlösung titriert. Verwendet man das schwerer lösliche Kaliumchlorat an Stelle von Natriumchlorat, so kann man auch an der Abnahme des Bodenkörpers den Fortgang der Reaktion beurteilen.

Außer für präparative Zwecke dürfte die Aktivierung der Chloratlösungen auch medizinisches Interesse bieten, da ein orientierender Versuch zeigte, daß die bactericide Wirkung der Chloratlösungen durch Zusatz von Spuren an Osmiumtetroxyd gesteigert wird.

Doch muß ich auch nach dieser Richtung hin auf spätere ausführlichere Mitteilungen verweisen.

Dem Hrn. Oskar Ehrhart und D. Storm sage ich für die bei einzelnen Teilen der Arbeit geleistete Hilfe meinen besten Dank.