

wendungen des Hauptstückes; c) Anwendung zum Ansaugen von Hebern (unten mit dem Finger oder Stopfen verschlossen, dann das Saugrohr hinaufgeschoben).

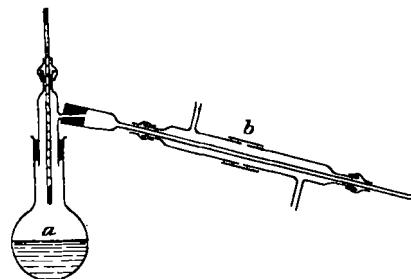


Fig. 9.

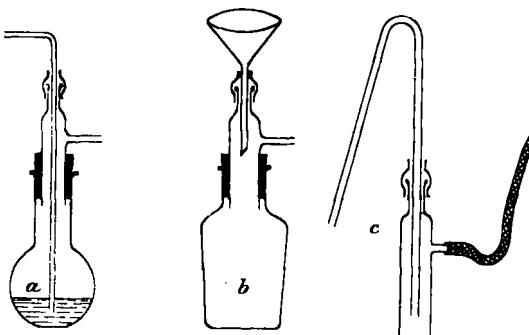


Fig. 10.

V. Fig. 11 stellt einen heizbaren Vacuumexsiccator dar, der etwas anders eingerichtet ist, als die von Brühl⁴⁾ und Anschütz⁵⁾ angegebenen Verdunstungsapparate. Ein gläserner Vacuumexsiccator ist mit 2 seitlichen Tuben *a* und *b* versehen, durch

Fig. 11.

welche eine Bleirohrspirale von solcher Stärke geführt ist, dass dieselbe auch bei 100° den Innendruck von 1 Atm. aushält. Diese Spirale liegt auf einer vielfach durchlochten Blei-

platte *d* auf, welche die Wärme möglichst von der Schale mit dem hygroskopischen Mittel abhält. Als solche kann P_2O_5 , aber für weniger empfindliche Versuche auch conc. Schwefelsäure eingebracht werden. Die letztere bleibt genügend kalt und verdunstet selbst bei starkem Evacuire nicht merkbar, wovon man sich z. B. leicht durch Einstellen von reiner Soda überzeugen kann. In dieser konnte ich nach vielfachem Evacuire und Heizen kein Sulfat nachweisen.

Man heizt zunächst bei offenem Hahn an und beginnt erst etwas später mit dem Evacuire, dann wird in der trockenen Luft die Substanz zunächst leichter warm und weiterhin die Feuchtigkeit schnell abgegeben. Die störenden Oxydationen bei der analytischen Trockensubstanzermittlung werden möglichst vermieden, was beispielsweise bei den empfindlichen Gerbstoffmaterialien von Bedeutung ist. Die Trockensubstanz gibt da etwas andere Zahlen als im Trockenschrank, wohl aber richtigere Zahlen.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ gibt die 4 locker gebundenen Krystallwassermoleküle allerdings etwas schwieriger ab als im Trockenschrank. Für solche Krystallwasserbestimmungen wäre also letzterer geeigneter.

Um Platinschalen unbedenklich auf die Heizspirale aufsetzen zu können, überdeckt man letztere mit etwas sog. „Platinrausch“ (dünntem Platinblech). Die Spirale kann auch direct in einen Wärmespeicher eingetaucht werden, z. B. in eine flache Schale mit (geschmolzenem) Hartparaffin, so dass die Heizwirkung auch nach Unterbrechung des Dampfstromes anhält. An Stelle der Spirale könnte schliesslich das Brühl'sche Heizkästchen aus Kupfer (l. c.) eingesetzt werden. Eine ganze Reihe solcher Exsiccatoare, hinter einander geschaltet, sind natürlich gleichzeitig durch Dampf heizbar.

Auch diesen heizbaren Exsiccator vertreibt die Firma F. Hugershoff unter Musterschutz.

Allgemeiner Bericht über Sauerstoff-activirung.

Von E. Baur in München.

Unter Sauerstoffactivirung versteht man die Thatsache, dass neben der Oxydation, welche oxydable Stoffe an der Luft erleiden, Hydroperoxyd oder Stoffe vom Typus desselben oder Ozon entstehen, bez. gleichzeitig anwesende, für sich durch Luft entweder gar nicht oder nur sehr langsam oxydable Stoffe mitoxydiert werden.

Z. B. erhält man Reaction auf Hydroperoxyd bei der Oxydation der folgenden Stoffe: nascierender Wasserstoff, Phosphor, Natrium,

⁴⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 1891, 2457.

⁵⁾ Lieb. Ann. **228**, 1885, 305.

Kalium, Thallium, Zink, Blei, Eisen; der Alkohole, der Aldehyde, des Glycerins und Traubenzuckers, der Essig-, Oxal- und Weinsäure, der Phenole, des Tannins, der Alkaloide; von Dimethylanilin, Phenylhydrazin, Formamid, Terpentin- und Zimmtöl, Petroleum¹⁾). Ist bei der Oxydation von Benzaldehyd oder Terpentinöl Indigo zugegen, so wird dieser entfärbt; findet die Oxydation von Natriumsulfit in Gegenwart von Arsenit oder Nickelhydroxyd statt, so entsteht Arseniat, bez. Nickelsesquioxyd. Bei der Oxydation des Phosphors entsteht Ozon. Jodwasserstoff, Oxalsäure, Kohlenoxyd und andere Stoffe werden bei der gleichzeitigen Oxydation reducirender Stoffe an der Luft mitoxydirt u. s. f.

Bei der Verbreitung dieser wunderlichen Erscheinungen in der anorganischen, wie organischen Welt und bei der Bedeutung, welche die Oxydationen im chemischen Geschehen in Natur und Technik besitzen, ist deren genaue Erforschung ein wissenschaftliches Problem von Wichtigkeit.

Die unmittelbaren Thatsachen der Sauerstoffaktivirung sehen so aus, als ob der Sauerstoff aus zwei etwas verschiedenen Stoffen bestünde, von denen der eine Verwandtschaft hätte zu denjenigen Stoffen, die wir als Reductionsmittel kennen, während der andere Theil Verwandtschaft hätte zu Stoffen, welche, wie z. B. das Wasser, keine Reductionsmittel im gewöhnlichen Sinne wären. Schönbein, der sich dieser Vorstellung hingab, glaubte den ersten Bestandtheil im Ozon entdeckt zu haben; den anderen, das Antozon, suchte er vergeblich darzustellen. Während so die Schönbein'sche Theorie die experimentelle Erfüllung ihrer nächsten Consequenz schuldig blieb, ist sie inzwischen überhaupt überflüssig geworden, indem zur Erklärung der Thatsachen der Activirung auch der bekannte gewöhnliche Sauerstoff ausreicht.

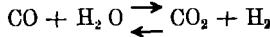
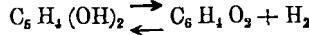
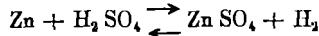
Welcher Weise diese Erklärung durchgeführt werden kann, soll im Folgenden dargelegt werden.

Die eingehende Untersuchung ergiebt, dass man die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden Oxydationen in fünf Klassen zerlegen muss:

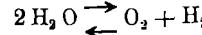
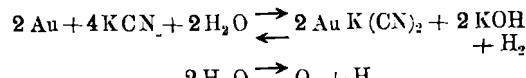
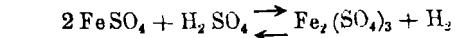
1. Oxydationen, bei denen H_2O_2 unmittelbar auftritt,
2. solche, bei denen H_2O_3 verzehrt wird,
3. solche, bei denen H_2O , mittelbar auftritt,
4. solche, bei denen nur ein Peroxyd, und
5. solche bei denen Ozon entsteht.

Wir werden dieselben in dieser Reihenfolge nach einander abhandeln.

§ 1. Wenn wir die folgenden Gleichgewichte betrachten:



¹⁾ Bach, Moniteur scient. [4] 11, II, 479.



so sieht man, dass dieselben alle etwas gemeinsam haben. Es nimmt Wasserstoff an ihnen Theil. Verschieden je nach Reaction ist aber dessen Gleichgewichts- oder Dissociationsdruck. Während er sich beim Wasser zu 10^{-28} Atm. berechnet, ist er bei Zink und Schwefelsäure auf 10^{25} Atm. zu schätzen²⁾. Die Gleichgewichtsdrucke der übrigen angeführten Systeme liegen in dem weiten Spielraum zwischen diesen Extremen. Man gelangt, nebenbei bemerkt, zu ihrer Kenntniß durch Messung der elektrischen Ladung, welche ein Platinblech annimmt, das in die wässerige Lösung der betreffenden Stoffe hineintaucht.

Sobald nun in einer wässerigen Lösung ein Dissociationsdruck des Wasserstoffs herrscht, der höher ist als der des Wassers, so ist klar, dass der letztere das Bestreben und die Fähigkeit haben wird, mit freiem Sauerstoff sich zu verbinden, wenn ihm solcher dargeboten wird. Und das geschieht nun auch in der That. Nur musste man dabei eine Erfahrung machen, auf die man nicht gefasst war: der Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff nicht zu Wasser, sondern zu Hydroperoxyd, H_2O_2 . Man hat dies erst einmal, dann immer wieder und schliesslich ganz allgemein constatirt. Beispiele: Man schüttelt an der Luft Palladiumwasserstoff und Wasser, Zink- oder Bleiamalgam und verdünnte Schwefelsäure, Benzaldehyd, der in wässrigem Alkohol oder Aceton gelöst ist; man lässt die Kohlenoxydflamme auf Wasser, die Wasserstoffflamme auf einem Stück Eis sich ausbreiten; man leitet Luft an eine Elektrode, an der sich Wasserstoff elektrolytisch abscheidet, oder an die Kathode einer Volta'schen Kette, an der sich Wasserstoff entwickelt n. s. f. Dabei bildet sich jeweils H_2O_2 nicht nur zufällig und nebenher, sondern quantitativ, d. h. in solcher Menge, als dem abgeschiedenen Wasserstoff entspricht. Dies ist durch die Bemühungen von Schönbein³⁾, Traube⁴⁾ und Manchot⁵⁾ durchaus festgestellt.

Der Anschein widerspricht dem. Denn wenn Schüttelversuche, wie die angedeuteten, ohne Weiteres ausgeführt werden, so erhält man gewöhnlich nur Spuren von H_2O_2 . Dies liegt aber daran, dass die gegenwärtige reducirende Substanz das gebildete H_2O_2 mehr oder minder rasch verzehrt. Dagegen lassen sich nahe quantitative Ausbeuten erhalten, wenn das H_2O_2 in dem Maasse, in dem es sich bildet, dem Reactionsgemisch entzogen wird, z. B. durch Kalk oder Baryt. Als Traube Zinkamalgam mit

²⁾ Bodländer, Über langsame Verbrennung. Sammlung Ahrens. Bd. III, 413. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. Bd. II, 904.

³⁾ Verh. d. Baseler naturf. Ges. 4, 3 [1863].

⁴⁾ Ber. 26, 1471.

⁵⁾ Ann. 314, 177; 316, 318.

Kalkmilch, Manchot Kobaltocyankalium, Oxanthanol, Indigeweiss mit Barytwasser und Luft schüttelten, erhielten sie die dem in Freiheit gesetzten Wasserstoff entsprechende Menge Calcium-, bez. Baryumperoxyd, während die reducirenden Stoffe beziehungsweise in Zinkhydroxyd, Kobalticyankalium, Antrachinon und Indigo übergingen.

Die Bildung von H_2O_2 bei der Oxydation des Indigeweiss erklärt die sogen. „Überreduction“, worunter man die Erscheinung versteht, dass die Küpenflüssigkeit nach dem Ansäuern und Filtriren Permanganat entfärbt. Die Messung der Sauerstoffsabsorption bei der Oxydation von Indigeweiss bei Gegenwart von Barytwasser empfiehlt Manchot⁶⁾ als genaues und einfaches Mittel zur Werthbestimmung des Indigos.

Ein anderer, technisch bedeutsamer Fall von H_2O_2 -Bildung liegt bei der Auflösung des Goldes in Cyankalium vor. Der Wasserstoffdruck in dem bezüglichen, eingangs dieses Paragraphen formulirten Gleichgewicht erreicht eine Atmosphäre nicht. Es findet daher keine sichtbare Wasserstoffentwickelung statt, wenn Gold in Cyankaliumlösung getaucht wird. Um die Reaction fortschreiten zu lassen, bedarf es eines Verzehrers (Depolarisators, Acceptors) des Wasserstoffs. Ein solcher bietet sich im Luftsauerstoff, mit dem jener zu H_2O_2 zusammentritt. Bodländer⁷⁾ konnte dessen Bildung in einer Menge von 70 Proc. der theoretischen beobachten. Das gebildete H_2O_2 verschwindet wieder, indem es seinerseits mit weiterem Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt.

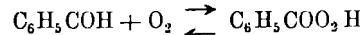
Statt durch Barytwasser kann das H_2O_2 auch durch Stoffe entfernt werden, welche energische H_2O_2 -Verzehrer sind. Damit gelangen wir nun zu den complicirteren und interessanteren Fällen.

Schüttelt man z. B. Benzaldehyd mit Wasser und Luft bei Gegenwart von Indigoschwefelsäure, so entfärbt sich die letztere durch Oxydation (Übergang in Isatinschwefelsäure), gleichzeitig entsteht Benzoësäure, und es wird pro Mol. Aldehyd im ganzen ein Mol. Sauerstoff absorbiert (Jorissen⁸⁾). Der Voraussetzung, dass intermediär H_2O_2 entsteht, schien sich lange die Erfahrung zu widersetzen, dass H_2O_2 die Indigoschwefelsäure ohne Katalysator in den für den Activirungsversuch in Betracht kommenden Zeiten nicht merklich oxydirt, bis sich schliesslich (Engler⁹, Haber¹⁰) ein solcher Katalysator gerade in der entstehenden Benzoësäure — ebenso wirken andere Säuren — nachweisen liess.

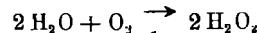
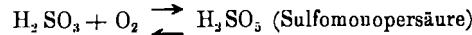
Ein anderer, hierher gehöriger Fall, der viele Erörterungen veranlasst hat, ist der folgende. Wenn Benzaldehyd, mit Acetyloxyd auf Sand ausgebreitet, der Wirkung der Luft ausgesetzt wird, so entsteht pro Mol. Benzoësäure ein Mol. Acetylperoxyd (eigentlich Benzoyl-acetylperoxyd und Essigsäure durch secundäre

Umsetzung). Von diesem weiss man, dass es aus Acetyloxyd und H_2O_2 entsteht¹¹⁾. Daher wird man sachgemäss schliessen, dass zuerst aus dem Aldehyd und der Luftfeuchtigkeit Säure und H_2O_2 entsteht und dies letztere dann mit dem Oxyd das Peroxyd bildet (Nef¹²), Haber¹³). Dagegen ist von Baeyer¹⁴ und Bodländer¹⁵ vermutet worden, es entstehe intermediär Benzoësäure ($C_6H_5COO_2H$).

Hier ist nun zunächst wohl soviel sicher, dass in dem Gleichgewicht

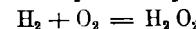
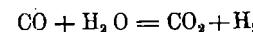


ebenso wie in den analogen



die Persäuren nur in Concentrationen vorhanden sind, die weit unterhalb der Grenze des analytischen Nachweises liegen. Zweitens, dass die Oxydationswirkungen, die in der Gleichgewichtsconcentration von ihnen ausgehen, nicht intensiver sind, als diejenigen des Sauerstoffs, mit denen sie im Gleichgewicht stehen. Man wird also mit ihrer Hilfe zu keinen weiteren Oxydationen gelangen, als mit dem freien Sauerstoff schliesslich auch. Nun aber ist es wohl ausgeschlossen, dass Acetyloxyd mit dem letzteren zu Peroxyd sich zu verbinden vermöchte. Die Schwäche der Anschauung besteht eben darin, dass man nicht sieht, welches die Energiequelle ist, die zur Peroxydation führt. Bei der Nef-Haber'schen Vorstellung, der wir uns anschliessen, liegt jene Energiequelle im Übergang des Aldehyds zur Säure.

Eine Bemerkung verdient die Verbrennung des feuchten Kohlenoxyds. Hier finden die folgenden Reactionen statt:



Das Wasser geht unverändert aus dem Process hervor. Seine Wirksamkeit ist also hier eine katalytische, vergleichbar derjenigen des Stickoxydes bei der Oxydation des Schwefel-dioxyds. In der That findet die Reaction zwischen trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff nur äusserst träge und schwierig statt, wie Dixon¹⁶) erkannte.

Man muss sich fragen, warum Wasserstoff und Sauerstoff sich primär zu H_2O_2 vereinigen und nicht zu Wasser, nachdem dies letztere doch das beständigste Product ist. Hierauf lautet die Antwort, dass es ein allgemeines Gesetz giebt, wonach die chemischen Reactionen stufenweise verlaufen, so dass bei chemischen Vorgängen beliebiger Art nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende¹⁷).

⁶⁾ Ann. 816, 329.

⁷⁾ Z. angew. Chem. 1896, 583.

⁸⁾ Z. phys. Chem. 22, 46.

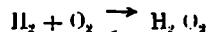
⁹⁾ Ber. 33, 1104.

¹⁰⁾ I. c. 470.

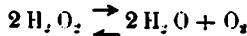
¹¹⁾ Chem. News 46, 151.

¹²⁾ Ostwald, Z. phys. Chem. 22, 306.

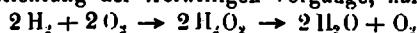
Noch eine weitere Bemerkung über die H_2O_2 -Bildung scheint hier am Platze. — Das Gleichgewicht



ist jedenfalls (da der Vorgang stark exotherm ist) weit nach der Seite des H_2O_2 hin verschoben. Andererseits ist das Gleichgewicht



stark nach der Seite $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ verschoben. Nun stellt sich das zweite Gleichgewicht sehr träge, das erste dagegen verhältnismässig geschwind ein. Daher kann man durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff Hydroperoxyd in weit grösserer Concentration ansammeln, als dem zweiten Gleichgewicht entspricht, was den Anschein eines Hinausschiessens über den zweiten Gleichgewichtszustand erweckt. Dasselbe kann offenbar nur in der Richtung der freiwilligen Vorgänge, nämlich



stattfinden, nicht umgekehrt. Ein eigenliches Hinausschiessen über die Gleichgewichtslage kommt nach Nernst¹⁸⁾ in der Chemie nicht vor.

Wasserstoff, der sich aus einer Lösung entwickelt, reagiert im Augenblitze, bevor er die Gestalt makroskopisch sichtbarer Gasbläschen angenommen hat, ausserordentlich viel schneller als nachher. Man kann sich fragen, ob jener sogen. „nascente“ Wasserstoff gegenüber dem gasförmigen noch durch andere Eigenschaften ausgezeichnet sei, als durch die grössere Reaktionstähigkeit. Darüber ist bis jetzt noch nichts sicheres bekannt. Doch scheinen einige reactionskinetische Erfahrungen darauf hinzudeuten, dass der nascente Wasserstoff ein anderes, nämlich halb so grosses Molekulargewicht habe als der gasförmige, dass er also, populär gesprochen, aus Atomen bestehe.

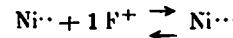
§ 2. Es gibt einen Fall der Activirung, bei dem die intermediäre Bildung von H_2O_2 nicht angenommen werden kann. Füllt man eine verdünnte Nickelsulfatlösung (2 g Nickelsulfat in etwa 2 Liter Wasser) mit Sodalösung (50 ccm 10 proc. Lösung) und giebt etwa 20 ccm $\frac{1}{10}$ normale neutrale Natriumsulfatlösung dazu, so färbt sich paradoxerweise das ausgefällte Nickelhydroxydul in wenigen Augenblicken schwarz durch die Bildung von Nickelsesquioxyd¹⁹⁾. Man wäre im ersten Augenblick geneigt, diese Reaction nach dem Schema des vorigen Paragraphen zu erklären. Allein dies geht nicht an. Denn H_2O_2 oxydiert ausgefälltes Nickelhydroxydul nicht nur nicht, sondern zerstört es sogar. Z. B. kann die obige Lösung mit suspendiertem Sesquioxyd durch Zusatz von H_2O_2 sofort wieder reducirt werden. Bekanntlich reducirt H_2O_2 in alkalischer Lösung auch die Oxyde der Edelmetalle, alkalisches Ferricyankalium, Bromsilber — überhaupt sämmtliche Stoffe, deren Oxydationspotentiale höher liegen als das des H_2O_2 in gegebener Lösung²⁰⁾. Zu

diesen gehört offenbar auch das Nickelsesquioxyd.

Seine Bildung im obigen Falle muss also anders erklärt werden. Hierzu bedarf es eines subtilen Gedankenganges, den Haber²¹⁾ entwickelt hat. Nämlich: Wasser, welches mit Luftsauerstoff gesättigt ist, muss eine bestimmte, zwar analytisch nicht mehr nachweisbare Menge H_2O_2 enthalten, welche durch das Gleichgewicht der Reaction



gegeben ist. Das Oxydationspotential dieses Hydroperoxyds muss dasselbe sein, wie das des Sauerstoffs, mit dem es im dynamischen Gleichgewicht steht. Senken wir in eine verdünnte Sodalösung ein Platinblech, so wird es also diejenige elektrische Ladung annehmen, welche dem Luftsauerstoff in dieser Lösung eigen ist. Andererseits stellen wir uns eine verdünnte Sodalösung vor, welche mit Flocken von Nickelhydroxydul erfüllt ist und in die ebenfalls ein Platinblech eintaucht. Die Nickelionen haben nun eine bestimmte Tendenz, noch eine positive Ladung aufzunehmen, bis sich ein Gleichgewicht



hergestellt hat. Dadurch lädt sich das Platinblech auf ein bestimmtes Potential. Bringen wir nun die beiden Platinbleche und die beiden Lösungen in leitende Verbindung, so wird so lange ein Strom fliessen, bis die Potentiale beider Bleche einander gleich geworden sind. Wenn der positive Strom im Draht zur Nickelösung fliessst, bilden sich Nickelionen.

Dieses kann nun stattfinden, wenn an die andere Elektrode ein Stoff gebracht wird, der Hydroperoxyd rusch und sehr vollständig verzehrt, der also die ohnehin schon minime Concentration des letzteren noch herabdrückt. Ein solcher Stoff ist aber Natriumsulfit, sowie auch jedes andere Reduktionsmittel von ähnlicher Kraft. Der Vorgang besteht also darin, dass der Potentialhub, der durch den Zusatz des Reduktionsmittels für einen Augenblick entsteht, auf der Seite des Nickels durch Aufnahme einer Ionenladung balancirt wird.

Die vorstehend beschriebene Volta'sche Kette arbeitet notabene nicht. Denn alsbald kommt das Reduktionspotential des Sulfits zur Entwicklung, worauf die Stromrichtung sich umkehrt und das Sesquioxyd wieder verschwindet. Das Gleiche findet auch bei dem am Eingang dieses Paragraphen beschriebenen Versuch statt. Setzt man zu der durch Sulfit geschwärzten Lösung weiteres Sulfit, so verschwindet die Schwärzung sofort wieder. Wenn in dem Versuch das Sesquioxyd vorübergehend in die Erscheinung tritt, so ist dies dem Umstand zuzuschreiben, dass bei den Bedingungen des Versuches die Geschwindigkeit der Sesquioxydbildung überholt wird von der Zersetzungsgeschwindigkeit Sesquioxyd = Sulfit.

¹⁸⁾ Theoret. Chem. 3. Aufl. 507.

¹⁹⁾ Haber, Z. phys. Chem. 85, 84.

²⁰⁾ Ihle, Z. phys. Chem. 22, 120.

²¹⁾ I. c.

Nach demselben Princip erklärt Haber die Oxydation des Natriumarsenits in Gegenwart von Natriumsulfit. A priori könnte dieser Fall auch nach § 1 erklärt werden, wobei das Arsenit die Rolle des Wasserzersetzers zu übernehmen hätte. Er müsste es, wenn es gelingen sollte, beim Schütteln einer Arsenitlösung für sich allein analytisch erkennbare Mengen H_2O_2 nachzuweisen. Denn der § 2 gilt ja nur für die Fälle, in welchen solche Oxyde auftreten, die mit H_2O_2 von analytisch erkennbarer Concentration unverträglich sind.

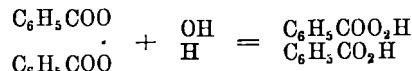
§ 3. Engler²²⁾ und seine Mitarbeiter haben in den folgenden Fällen gezeigt, dass ungesättigte organische Verbindungen an der Luft in Peroxyde übergehen. Trockenes Terpentinöl nimmt an trockener Luft pro Mol. Pinen zwischen vier und fünf Atome Sauerstoff auf. Wahrscheinlich bildet sich ein Diperoxyd, eine Verbindung von Pinen mit zwei Molen O_2 . Die Reaction vollzieht sich am raschesten bei etwa 100°; bei 160° dagegen wirkt das Peroxyd auf übriges Terpentinöl unter Bildung harziger Producte. Peroxydhaltiges Terpentinöl hat die Eigenschaft, Indigoschwefelsäure zu entfärben und aus Jodkalium Jod abzuscheiden. Es giebt mit Titanschwefelsäure H_2O_2 -Reaction, nicht aber mit Äther und Chromsäure. Diese Eigenschaften behält es Jahre lang bei. Leider hat das Pinenperoxyd bis jetzt nicht isolirt werden können.

Glücklicher war Engler mit anderen organischen Peroxyden. Er erhielt krystallinische Peroxyde von Hexylen, Trimethyläthylen²³⁾, Dimethylfulven, Methyl-äthyl-, Methylphenylfulven u. a.²⁴⁾, wenn er diese Kohlenwasserstoffe mit Luft anhaltend schüttelte. Z. B. giebt Dimethylfulven im Licht und mässiger Wärme nach 4—6täigem Schütteln in 5—7 proc. benzolischer Lösung ein krystallinisches Diperoxyd. Es ist dies ein Stoff, der sich trocken nicht wie ein Oxydationsmittel verhält, ohne Wasser keine Titansäurereaction giebt und bei 130° verpufft. Mit Jodkalium erfolgt bei Essigzusatz Jodausscheidung. Nimmt man die Oxydation des Dimethylfulvens bei höherer Temperatur vor, so entstehen statt des Peroxydes, ähnlich wie beim Terpentinöl, harzige Producte. Wird die Oxydation in Gegenwart von indigoschwefelsauren Natrium vorgenommen, so wird ebensoviel Sauerstoff aufgenommen, als ohnedem, zugleich aber wird soviel des zugesetzten Farbstoffes entfärbt, als der Hälften des aufgenommenen Sauerstoffs entspricht. Analoges geschieht, wenn Terpentinöl oder Hexylen u. s. w. verwendet werden.

Dies der Thatbestand. Merkwürdig daran sind die Wirkungen auf Titansäure, Jodkalium und Indigo, d. h. eben die eintretende Activirung. Denn diese Peroxyde können im Allgemeinen grundsätzlich kein höheres Oxydationspotential haben, als der Luftsauerstoff, mit dem sie im Gleichgewicht stehen. Vorübergehend — näm-

lich bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hat — könnte dies allerdings durch jenes scheinbare Hinausschiessen über das Gleichgewicht vorkommen, welches wir am Ende des § 1 beim Hydroperoxyd angemerkt haben. Dass dies jedoch bei den vorerwähnten Peroxyden der Fall sei, ist ganz unwahrscheinlich, da sie ohne Sauerstoffentwickelung ein Erhitzen bis über die Siedetemperatur des Wassers hinaus ertragen und da ihre Bildungsgeschwindigkeit vergleichsweise gering ist. Erfordert es doch tage-, ja wochenlanges Schütteln, um geringfügige Mengen der Kohlenwasserstoffe zu peroxydiren. (Vielleicht macht das Triäthylphosphinperoxyd eine Ausnahme. Davon später.) Daher werden diese Peroxyde direkt keine Oxydationen bewirken, die nicht auch durch den Luftsauerstoff selbst — wenn auch eventuell mit minderer Geschwindigkeit — ausgeübt würden.

Anders wird nun aber das Bild, wenn das Peroxyd mit Wasser in Berührung kommt. Mit Wasser reagirt es unter Übergang in ein Hydroperoxyd oder eine Säure unter Bildung von H_2O_2 . So entsteht bei der Oxydation des Terpentinöls bei Gegenwart von Feuchtigkeit H_2O_2 und wahrscheinlich Kamphorsäure. Leider ist weder diese, noch eine analoge hierher gehörige Reaction erschöpfend untersucht. Die Umsetzung geht manchmal, vielleicht stets, in zwei Stufen vor sich. So finden beim Benzoperoxyd nach einander die beiden Hydrolysen statt²⁵⁾:



und



Demnach werden wir die Sauerstoffaktivirung bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe, also z. B. die bleichende Wirkung des Terpentinöls, auf das intermediaire Auftreten von H_2O_2 zurückzuführen haben. Zuerst entsteht aus dem Kohlenwasserstoff und Luft ein Peroxyd, dann aus diesem und Wasser eine Säure und H_2O_2 , und schliesslich übt dieses seine bleichende oder anderweitig oxydirende Wirkung aus. Man sieht, dass diese Reactionsfolge wesentlich abweicht von der des § 1.

Ausser den oben namhaft gemachten Peroxyden ist es noch von manchen anderen organischen Stoffen erwiesen oder wahrscheinlich, dass sie an der Luft Peroxyd bilden. Z. B. findet man beim Leinöl eine Proportionalität zwischen Jodzahl und absorbiertem Sauerstoff derart, dass pro 2 Atome Jod 2 Atome Sauerstoff verschwinden, wie es die Peroxydbildung voraussetzt²⁶⁾. Auch Bienenwachs scheint sich an der Luft zu peroxydiren.

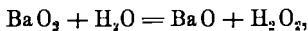
Auf einen Punkt von principieller Bedeutung ist hier aufmerksam zu machen. Aus dem Peroxyd darf kein Oxyd, sondern es muss ein Hydroperoxyd bez. Säure werden, um daneben H_2O_2

²²⁾ Ber. 31, 3046; 33, 1090.
²³⁾ Ber. 33, 1090.

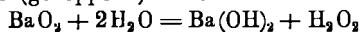
²⁴⁾ Ber. 34, 2933.
²⁵⁾ Baeyer und Villiger, Ber. 33, 1569, Engler, Ber. 31, 3054.
²⁶⁾ Weger, Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 1898; Kissling, Z. angew. Chem. 1891, 398.

entstehen zu lassen. Denn der Zuwachs an freier Energie bei dem Übergang von Wasser zu H_2O_2 muss geliefert werden durch den Übergang des Peroxyds zur Säure (bez. zum Hydroxyd). Würde ein Oxyd entstehen, so wäre damit ein *perpetuum mobile* gegeben. Wir wollen uns dies am Beispiel des Baryumperoxydes klar machen.

Baryumoxyd geht an der Luft (zwischen 400—5000) in Baryumperoxyd über. Würde nun mit Wasser die Reaction stattfinden:



so könnte man das Baryumoxyd an der Luft wieder in Baryumperoxyd verwandeln und so fort. Es könnten also beliebige Mengen Luftsauerstoff in H_2O_2 verwandelt, also umsonst auf höheres Potential gebracht werden, womit das *perpetuum mobile* gegeben ist²⁷⁾. Dagegen vermag die (gekoppelte) Reaction

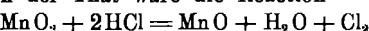


stattzufinden. Es wird ihr durch die Unlöslichkeit des Baryumperoxyds ein frühes Ziel gesetzt, doch ist dies unwesentlich. Man braucht nur durch Säure das Hydroxyd wegzunehmen, um die Reaction fortschreiten zu lassen.

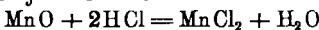
Im Anschluss hieran ist noch auf Verhältnisse hinzuweisen, die von Bodländer²⁸⁾ als „Sauerstoffaktivierung durch Wechsel des Mediums“ bezeichnet und folgendermaßen erläutert wurden:

Manganohydroxyd geht an der Luft in Manganperoxydhydrat über. Dieses entwickelt aus Salzsäure Chlor und kann dann durch Ätzkalk wieder als Manganohydroxyd ausgefällt werden. Es ist dies der technische Weldonprocess.

Die Frage ist, wie kann ein Peroxyd, das sich an der Luft bildet, Chlor aus Salzsäure entbinden, nachdem die Luft selbst dieses nicht thut? In der That wäre die Reaction



für sich eine unfreiwillige, indem sie eines Aufwandes von 0,23 Voltcoulomb bedürfte. Aber nun findet ja noch die Neutralisation



statt, und für diese berechnet sich ein Gewinn von 0,6 Voltcoulomb, so dass der ganze Vorgang

$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$
mit einem Gewinn von $0,6 - 0,23 = 0,37$ Voltcoulomb verknüpft ist.

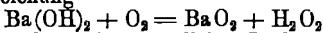
Da der erste Theilvorgang unmöglich ist, so besitzt er keine reale Bedeutung; vielmehr müssen wir annehmen, dass die thatsächliche Reactionsbahn eine andere, etwa die folgende, sei:



So formulirt, erscheint der energieliefernde Process, die Wasserbildung, mit der Chlorentwicklung „gekoppelt“²⁹⁾.

§ 4. Die im vorigen Paragraphen erwähnten organischen Peroxyde vernögen als Sauer-

²⁷⁾ Die von Engler (Ber. 33, 1106) ange setzte Gleichung



ist eben deshalb ein gründlicher Irrthum.

²⁸⁾ l. c., pag. 481.

²⁹⁾ Ostwald, Z. phys. Chem. 34, 248.

stoffüberträger zu wirken, wodurch Erscheinungen hervorgerufen werden, welche wie eine Aktivierung aussehen, ohne es im strengen Sinne zu sein. Doch ist es üblich, den Begriff auf sie auszudehnen. Zunächst übertragen die Peroxyde ihren Per-Sauerstoff auf ihre Muttersubstanzen, die Kohlenwasserstoffe, aus denen sie hervor gingen. Es ist schon oben angemerkt worden, dass peroxydhaltiges Terpentinöl bei höherer Temperatur verharzt, wobei Sauerstoff an das Öl abgegeben wird, sodass dann nur noch gewöhnliche Oxyde übrig bleiben, denen die charakteristische Fähigkeit, Oxydationen zu veranlassen, abgeht. — Naturgemäß kann auch an andere reducirende Substanzen der Peroxydsauerstoff direct abgegeben werden. Damit finden dann einige merkwürdige, von Engler³⁰⁾ citirte Thatsachen ihre Erklärung. Rohes, ungebleichtes Wachs bleicht in der Hälfte der Zeit, wenn man es mit der Hälfte seines Gewichtes durchgebleichten Wachses zusammenschmilzt. Offenbar wird der Peroxydsauerstoff des durchgebleichten Wachses an das rohe abgegeben. — Carnaubawachs, für sich nicht bleich fähig, kann durch Zusammenschmelzen mit Bienenwachs, dem Peroxydbildner und Sauerstoffüberträger, gebleicht werden. — Durch Farbstoffe gelblich gefärbtes Palmöl wird durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß gebleicht; hierbei bildet das Palmöl wohl ein Peroxyd, das dann den Farbstoff oxydiert.

Ein zweifelhafter Fall ist der folgende: Wenn Indigoschwefelsäure mit Triäthylphosphin und Luft geschüttelt wird, so oxydiren sich beide zu gleichen Theilen, so dass im Ganzen doppelt so viel Sauerstoff verschwindet, als für den Übergang in Triäthylphosphinoxid sich berechnet (Jorissen³¹⁾). Nachdem Engler und Weissberg³²⁾ gezeigt haben, dass Triäthylphosphin für sich an der Luft in Triäthylphosphinperoxyd übergeht, scheint es klar, dass dieser Stoff intermediär entsteht und dann einfach ein Atom Sauerstoff an den Indigo abgibt. Doch muss man dann in Berücksichtigung der Luftbeständigkeit des Indigos zu der Annahme Zuflucht nehmen, dass Triäthylphosphinperoxyd ein höheres Oxydationspotential habe, als der Luftsauerstoff, was vielleicht zutrifft. Eine zweite Erklärung wäre die, dass aus dem Peroxyd mit Wasser H_2O_2 entstehe und dieses dann den Indigo oxydiere nach § 3. Dagegen wendet Haber³³⁾ ein, dass H_2O_2 von überschüssigem Phosphin so rasch verzehrt wird, dass es auf den Indigo nicht zu wirken vermöchte. Haber möchte die Reaction daher nach dem im § 2 gegebenen Schema betrachtet wissen. Welche dieser drei Auffassungen die eigentlich zutreffende ist, darüber können nur weitere Versuche entscheiden.

Die Peroxydbildung ist nicht auf ungesättigte organische Kohlenwasserstoffe beschränkt. Man begegnet derselben auch bei anorganischen

³⁰⁾ Ber. 33, 1101.

³¹⁾ l. c.

³²⁾ Ber. 31, 3055.

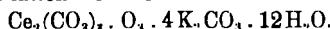
³³⁾ l. c.

Lösungen. So nimmt eine Lösung von hydro-schwefigsaurem Natrium beim Schütteln mit Luft doppelt so viel Sauerstoff auf, als für seine Umwandlung in Bisulfit erforderlich ist³⁴⁾. Beim Erwärmen auf 40° oxydirt das Product noch einmal die gleiche Menge hydroschwefiger Säure. — Vielleicht gehört auch das Paar Sulfit-Arsenit, das wir im § 2 kennen gelernt haben, hierher, indem das Sulfit intermediär Na_2SO_5 bildete, eine Verbindung, die allerdings in jedem Augenblick nur in verschwindender Concentration im Reactionsgemisch enthalten, aber trotzdem wohl als Sauerstoffüberträger funktionieren könnte.

Ferner hat Manchot³⁵⁾ wahrscheinlich gemacht, dass die Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd über ein Peroxyd hinweg geht. Schüttelt man nämlich Ferrosulfat, gesättigte Sodalösung und überschüssiges Natriumarsenit mit Luft, so bemerkt man, während Eisenoxyd und Arsenat entstehen, die doppelte Sauerstoffabsorption, als für den Übergang in Eisenoxyd sich berechnet. (Die Absorption, welche das Arsenit für sich allein hervorgebracht hätte, kommt dabei wegen der kurzen Dauer des Versuches nicht in Betracht.) Hieraus ist zu schliessen, dass intermediär Fe_2O_3 entsteht, dessen Peroxydsauerstoff vom Arsenit verzehrt („acceptirt“) wird. Ist bei der Oxydation kein Arsenit zugegen, so hat man sich vorzustellen, dass das übrige Hydroxydul als Acceptor wirkt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse wahrscheinlich bei den Chromosalzenen. Auch bei ihnen ist gelegentlich eine Activirung beobachtet worden dergestalt, dass, wenn Chromosalze an der Luft in Gegenwart von Alkohol in Chromosalze übergehen, gleichzeitig jener zu Aldehyd oxydirt wird. Zwar könnte man versucht sein, dies nach dem Schema des § 1 zu erklären, indem ja bekannt ist, dass Chromosalze Wasserstoff entwickeln, woraus dann H_2O_2 entstünde. Doch scheint dieser Verlauf nach Manchot³⁵⁾ insofern ausgeschlossen, als die Sauerstoffabsorption der Chromosalze so rapid ist, dass sie die Wasserstoffentwicklung bei Weitem überholt.

Ist die Peroxydbildung in diesen beiden Fällen bis jetzt nur eine Behauptung oder Hypothese, so steht sie in einem anderen Falle ausser Zweifel. Nämlich beim Cer. Wie Job³⁷⁾ entdeckt hat, nimmt eine Lösung von Cerocarbonat in Kaliumcarbonat an der Luft unter intensiver Rothfärbung mehr Sauerstoff auf, als dem Übergang zur Cerilösung entspricht, welche überdies gelb aussieht. Aus der Lösung werden Krystalle erhalten von der Zusammensetzung



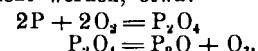
Sie enthalten also das Cer in der Oxydationsstufe CeO_3 . Die Krystalle zersetzen sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu Cerosulfat und Sauerstoff, intermediär bildet sich wohl Cerisulfat und H_2O_2 , welche sich weiterhin gegenseitig vernichten. Die rothe Lösung von Cer-peroxydcarbonat setzt sich mit Cerocarbonat-

lösung langsam zu gelbem Cerocarbonat um, welch letzteres man statt der Peroxydlösung aus der Oxydullösung durch den Luftsauerstoff direct erhält, wenn nicht bestimmte Bedingungen der Concentration und Alkalität eingehalten werden. Ebenso erhält man nur Cerosalz, wenn man die Oxydation der Cerolösung in Gegenwart eines Acceptors, wie Natriumarsenit, ausführt. Die hierbei absorbierte Sauerstoffmenge beträgt angenähert 30 : 2 $\text{Ce}^{38})$. Es ist der Umstand, dass das Peroxydsalz auf Cerosalz nur langsam einwirkt, der es hier möglich gemacht hat, das Peroxydsalz zu fassen. Ist es erst der zerstörenden Einwirkung des Cerosalzes entzogen, so erweist es sich als vollkommen beständig.

Es ist auf den Umstand viel Gewicht gelegt worden, und man hat ein Gesetz darin erblicken wollen, dass der Sauerstoff der Luft sich mit ganzen Molekülen an den zu oxydirenden Stoff anlagere. Dem gegenüber ist es interessant, hier auf einen Fall zu stossen, bei dem ein ganzes und ein halbes Molekül aufgenommen werden, während das Activirungsverhältniss, sonst 1 : 1, hier 2 : 1 beträgt.

Frägt man nochmals, warum aus Kohlenwasserstoffen und Metalloxydulen, desgleichen aus Metallen wie Natrium, Rubidium, Lithium, Magnesium zunächst die unbeständigeren Peroxyde statt der beständigeren Oxyde entstehen, so lautet die Antwort ebenso, wie im § 1 für das Hydroperoxyd; nämlich dass regelmässig bei chemischen Vorgängen „die unter den vorhandenen Umständen noch möglichen unbeständigen Stoffe“ zuerst entstehen.

§ 5. Wir haben jetzt noch einen singulären Fall zu betrachten, die Bildung von Ozon bei der Oxydation von Phosphor. Da Ozon ein höheres Oxydationspotential hat als atmosphärischer Sauerstoff, so muss die nötige freie Energie durch die Oxydation des Phosphors geliefert werden. Dies ist aber nur möglich, wenn der eine Vorgang an den anderen stöchiometrisch geknüpft („gekoppelt“) ist. Diese Verknüpfung muss hier, wie Ostwald³⁹⁾ ausführt, durch ein intermediär sich bildendes Phosphorperoxyd verwirklicht gedacht werden, etwa:



Dass die Ozonbildung wirklich dieser Gleichung gehorcht, soll nicht behauptet werden. Doch deutet sie das Prinzip an und stellt wenigstens eine mögliche Reactionsbahn dar. Das Nähere bleibt künftiger experimenteller Durcharbeitung vorbehalten.

Wir stehen am Ende unserer Auseinandersetzungen. Es musste bei ihnen ein beständiger Gebrauch von den Grundbegriffen der chemischen Dynamik gemacht werden. So ist dies Capitel geeignet, recht deutlich vor Augen zu führen, dass es ohne dieselben unmöglich ist, verwickeltere chemische Zusammenhänge blosszulegen.

München, Kgl. techn. Hochschule.

³⁴⁾ Schützenberger u. Riesler, Ber. 6, 678.

³⁵⁾ Z. anorg. Chem. 27, 420.

³⁶⁾ Ber. 38, 1742.

³⁷⁾ Ann. chim. phys. (7), 20, 253.

³⁸⁾ Über das Nähere werde ich an anderer Stelle berichten.

³⁹⁾ Z. phys. Chem. 34, 250.

Dritter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

In der Besprechung des dritten Berichtes der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte, Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, S. 8, findet sich ein Irrthum, den ich berichtigten möchte. Ich habe für $O = 16$ gestimmt, aber nicht deshalb, weil sich für diese Grundlage eine

Mehrheit zu finden schien, sondern weil ich sie für die zweckmässigere halte. In meinem Votum habe ich aber betont, dass ich die streitige Alternative überhaupt nicht als Principienfrage betrachte, und ferner meiner Ansicht Ausdruck gegeben, dass aus der Annahme der Basis $O = 16$ eine ernsthafte Schwierigkeit für den Unterricht nicht entstehen kann.

Richard Meyer.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse. Vom 19. De- cember 1901.

Prof. Skraup überreicht zwei Abhandlungen: 1. Über das Ononin (I. Mittheilung), von Prof. von Hemmelmayer, aus dem Laboratorium der Grazer Landes-Oberrealschule. Nach der Mittheilung von E. Merck wird das Ononin im Fabriksbetrieb in der Weise dargestellt, dass der in Wasser unlösliche Theil des Weingeistextractes der Ononinwurzel in alkoholischer Lösung mit Bleiglätte digerirt wird und das nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Rohononin durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Dem Verfasser gelang es, aus dem Rohononin sieben verschiedene Stoffe zu isoliren, wovon das eigentliche Ononin, sowie die beiden vom Verfasser „Onon“ und „Pseudoononin“ genannten Substanzen einer eingehenderen Untersuchung unterzogen wurden. Durch Alkalien wird, wie schon Hlasiwetz beobachtete, das Ononin in Ameisensäure und Onospin, bei längerer Einwirkung in Zucker und Ononetin gespalten; durch Einwirkung verdünnter Säuren zerfällt Ononin in Zucker und Formononetin. Nach der Moleculargewichtsbestimmung des Acetylproductes stellt der Verfasser für Formononetin eine neue Formel $C_{19}H_{14}O_5$ auf und weist ferner in diesem eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe nach. Das Onon, die am schwersten lösliche Verbindung, besitzt die Formel $C_{20}H_{32}O_{12}$ und ist ein Glukosid. Ebenso gehört das Pseudoononin zu den Glukosiden. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien geht es in Pseudoonospin $C_{24}H_{24}O_{11}$ über, von dem es zwei Isomere giebt. Verdünnte Säuren spalten es in Zucker und eine bisher nur in amorphem Zustand erhältliche Substanz.

2. Zur Darstellung von Methylendiaminderivaten, von R. Kudernatsch, aus dem Laboratorium der Universität Graz. Hinsberg hat (Lieb. Annal. 265, 178) durch Behandlung von Natriumverbindungen der Benzolsulfonalkylamide mit Halogenalkylen Verbindungen erhalten, aus denen er durch Erhitzen mit Salzsäure secundäre Amino gewann. Der Verfasser hoffte, durch Einwirkung von Methylchlorid auf Natriumbenzolsulfonäthylamid Diäthylmethylendiamin zu bekommen. Doch konnte er einerseits das Zwischenproduct, das sich bei der Vacuumdestillation unter Abspaltung von Phenyl-disulfid zersetzte, nicht reinigen, andererseits entstand beim Erhitzen mit Salzsäure hauptsächlich Methylamin.

Prof. E. Ludwig überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Graz von Prof. Fr. Emich: Notizen über die Lackmusseide. Verfasser giebt eine

neue Darstellungsmethode der blauen Lackmusseide und Versuche an, aus denen ihre Zusammensetzung hervorgeht. Er zeigt ferner, wie man mittels Lackmusseide die Oxydation des Schwefels durch den Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nachweisen kann.

Prof. A. Lieben überreicht eine Abhandlung: Über Einwirkung verdünnter Säuren auf Glykole. Für das Resultat dieser Einwirkung ist die relative Stellung der Hydroxyle maassgebend. Aus 1,2-Glykolen entstehen auf diese Weise ausnahmslos Aldehyde oder Ketone oder beide zugleich, aus 1,4- und 1,5-Glykolen unter Ringschliessung 1,4-, beziehungsweise 1,5-Oxyde. Die 1,3-Glykole hingegen liefern entweder Aldehyde, resp. Ketone oder 1,4-Oxyde und außerdem Doppeloxyde, die aus zwei Molekülen Glykol unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser entstehen. Die betreffenden Dichloride oder Dibromide der Glykole geben beim Erhitzen mit Wasser Glykole und weiterhin die gleichen Producte, wie man sie aus den Glykolen durch Erhitzen mit verdünnten Säuren erhält, da ja bei der Umwandlung der Haloide in Glykole Chlor, resp. Bromwasserstoff entsteht.

Z.

Sitzung der naturforschenden Gesellschaft in Basel. Vom 8. Januar 1902.

Prof. Fritz Burckhardt spricht über die Geschichte des Thermometers. Anknüpfend an zwei vor längerer Zeit über den gleichen Stoff herausgegebene Abhandlungen („Über die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im 17. Jahrhundert“, Basel 1867, und „Die wichtigsten Thermometer des 18. Jahrhunderts“, Basel 1871) bestätigt er seine schon damals ausgesprochene Vermuthung, dass die Erfindung des Thermometers, bez. Thermoskopes, nicht Cornelius Drebbel (um 1600) zuzuschreiben sei, indem Drebbel sowohl, wie Galilaei die Kenntniss des Thermoskopes, eines Luftthermometers, von einem älteren bis dahin unbekannten Gelehrten übernommen hätten; dieser hätte nach Rob. Fludd 500 Jahre vor Drebbel gelebt, eine Zahl, die durch Renaud auf 50 herabgesetzt wurde. Das Flüssigkeitsthermometer, in Florenz erfunden, wird 1632 zum ersten Male erwähnt.

E. B.

Sitzung der Chemical Society. Vom 19. Dec. 1901.

Vorsitzender: Prof. Emerson Reynolds. — J. J. Dobbie und A. Lauder berichten über die Constitution von Corydalin (VII. Theil); Beziehung zwischen Corydalin und Berberin und die Oxydation von Berberin mit Salpetersäure. Ein eingehendes Studium der Zersetzungsproducte des