

die ihrer Schwerlöslichkeit wegen überhaupt erst auf der Faser erzeugt werden können, wie vor allem das p-Nitranilinrot und α -Naphthylaminbordeaux. Die große Bedeutung dieser verhältnismäßig billigen und echten Farbstoffe ist noch gestiegen, nachdem es gelungen ist, in den Verbindungen des Hydrosulfits mit den Aldehyden und Ketonen (praktisch kommt zunächst nur die Formaldehydverbindung in Betracht, die als Hydrosulfit NF oder Hyraldite im Handel erscheint) ausgezeichnete Ätzmittel zu finden, die die Erzielung sehr schöner Weiß- und Bunteffekte ermöglichen. Die außer dem p-Nitranilin und α -Naphthylamin, behufs Erzeugung weiterer Farbentöne, als Diazokomponenten empfohlenen Amine wie p-Nitro- und p-Chlor-o-anisidin, m-Nitro-p-phenetidin, α -Nitro- β -naphthylamin und andere haben vorläufig wenigstens noch nicht die Bedeutung der vorgenannten erreicht.

Was die Wollfärberei anlangt, so haben die primären Disazofarbstoffe aus peri-Amidonaphtolsulfonsäuren einen Teil des lebhaften Interesses bereits eingeübt, das sie in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts erregt hatten, sozusagen als Nachfolger der sekundären Disazofarbstoffe, die bekanntlich zuerst die billige Erzielung tiefschwarzer Färbungen auf Wolle ermöglicht hatten. Heute sind es die nachchromierbaren oder beizenfärbenden Azofarbstoffe, die infolge ihrer Billigkeit und wesentlich größeren Echtheit die Aufmerksamkeit der Technik in Anspruch nehmen. Wenn sich auch die stürmischen Hoffnungen nicht alle erfüllt haben, mit denen die neuen Erfindungen anfänglich in die Welt gesetzt wurden, so handelt es sich doch hier um ein Gebiet, auf dem den Azofarbstoffen noch mancher Erfolg beschieden sein dürfte, und das ihnen einen gewissen Ersatz bietet für die Verluste, die ihnen in der Baumwollfärberei bevorstehen, oder die sie bereits erlitten haben. Die Bemühungen, die Azofarbstoffe auch in der Wollfärberei durch Schwefelfarbstoffe zu verdrängen, müssen bisher als gescheitert gelten und werden, da sie einem dringenden Bedürfnisse nicht entspringen, auch in Zukunft nur in vereinzelten Fällen (etwa in der Halbwollfärberei) zu einem wirklichen Erfolge führen. Unter den Diazokomponenten für nachchromierbare Farbstoffe spielen die o-Amidophenole oder -naphtole und ihre zahllosen Nitro-, Sulfo-, Chloramido- usw. -Derivate nach wie vor eine fast alle Synthesen beherrschende Rolle. In einzelnen Fällen wurden übrigens durch Nachkupfern bessere Ergebnisse erzielt als durch Behandlung mit Chromaten.

Die geringe Bedeutung der Stilben- und

Azomethinfarbstoffe macht ein näheres Eingehen auf dieselben an dieser Stelle entbehrlich.

(Schluß folgt.)

Über einige Oxydationserscheinungen¹⁾.

Von Prof. Dr. GEORG KASSNER.

(Eingeg. d. 20./10. 1904.)

Wenn ich mir das Thema „Oxydationserscheinungen“ zum Gegenstande meiner Ausführungen gemacht habe, so kann es sich bei der außerordentlichen Fülle und Mannigfaltigkeit des vorliegenden Materials nur darum handeln, einige wenige besonders interessante Vorgänge und Erscheinungen herauszugreifen, um an diesen das Wesen einer gewissen Art von Oxydation zu beleuchten. Und wenn zur Erkenntnis der besonderen Natur solcher Oxydationsvorgänge oder zur Vervollständigung unseres Wissens sich auch das Ergebnis eigener Forschungen in etwa mit heranziehen läßt, so dürfte eine Besprechung der betreffenden Fälle vielleicht um so willkommener und nützlicher sein.

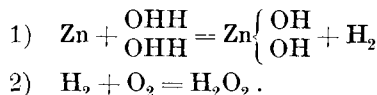
Schließlich aber werden auch Vorgänge berührt, welche eine Fortsetzung und Ergänzung jener wichtigen Arbeiten sind, welche in dieser Stadt Breslau und wohl auch zum Teil in diesem Universitätsinstitut (dem pharmazeutischen) ihren Ausgang genommen oder in der Aussprache mit seinem damaligen Leiter Herrn Geheimrat Poleck eine gewisse Beeinflussung und Förderung erfahren haben.

Ich meine zunächst die klassischen Untersuchungen von Moritz Traube über die Autoxydation.

Es ist bekannt, daß zahlreiche oxydable Körper, sobald sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft und Wasser geschüttelt werden, Sauerstoff verbrauchen; dabei ist häufig die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beobachtet worden.

So wies Traube beim Schütteln von Zink mit Wasser und Luft die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd nach; auch Schoenbein hatte schon früher beim Blei dieselbe Erfahrung gemacht.

Nach Traube findet die Oxydation nach folgendem Schema statt:



¹⁾ Vortrag, gehalten während der 76. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Breslau in der ersten Sitzung der Abteilung Pharmazie und Pharmakognosie.

Ebenso zeigte Traube, daß Sauerstoff oder Luft, welche an den an einer Palladiumkathode vorhandenen Wasserstoff, welcher dort zum großen Teil in Ionenform gelöst ist, geleitet wird, ebenfalls die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bewirkt. Hieraus und aus noch anderen Erscheinungen schloß der genannte Forscher, daß bei Autoxydationen stets ganze Moleküle Sauerstoff an die fraglichen Stoffe, sei es nun direkt oder sei es durch Vermittlung von Wasser, angelagert werden.

Ohne nun auf Gegenansichten²⁾ Rücksicht zu nehmen, denen zufolge dem Oxydationsvorgange stets eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome vorangehen sollte, möchte ich nur hervorheben, daß die Anschauung Traubes über die Anlagerung ungespaltener Sauerstoffmoleküle bei der Autoxydation der Metalle, des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds als die befriedigendste auch heute noch zu gelten hat.

Hier ist also das Wasserstoffsuperoxyd stets ein mit dem Autoxydationsvorgang zugleich entstandenes Produkt. Dadurch aber, daß sein Oxydationspotential höher ist als das des angewandten Luftsauerstoffs, ist gleichzeitig neben der Autoxydation eine Aktivierung des Sauerstoffs erfolgt, und zwar zur Hälfte seiner aufgenommenen Menge; das Aktivierungsverhältnis ist also 1 : 1.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Selbstoxydation organischer Körper wie z. B. der Aldehyde; zahlreiche Arbeiten sind auf diesem Gebiete ausgeführt worden. Unter den Forschern nenne ich vor allem Engler mit seinen Schülern, Jorissen, Nef, Bodländer, v. Bayer und Villiger.

Bei der Autoxydation organischer Körper wird die Aktivierung des Sauerstoffs oft in hohem Grade wahrgenommen, entzieht sich allerdings auch ebenso oft der Beobachtung, weil die oxydable Natur solcher Substanzen den aktiven Sauerstoff rasch wieder in sekundärer und tertiärer Reaktion verzehrt. Trotz der Schwierigkeiten auf diesem Gebiete und der infolgedessen auch hier und da aufgetretenen irrigen Anschauungen der Erscheinungen kann doch auch hier die heute herrschende Ansicht dahin ausgesprochen werden, daß in erster Phase bei der Selbstoxydation organischer Körper ebenfalls molekularer Sauerstoff aufgenommen wird, und zwar unter Bildung von Holoxyden (Traube) oder spezifischen Peroxyden, d. h. Verbindungen mit dem Doppelatom Sauerstoff. Diese

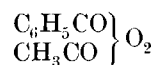
vermögen dann in zweiter Phase (also sekundär) oxydable Stoffe zu oxydieren, z. B. Benzaldehyd in Benzoesäure zu verwandeln. Mit vorhandenem oder hinzugebrachtem Wasser vermögen sie vielfach durch eine hydrolytische Reaktion Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen.

Die Oxydationskraft solcher organischer Peroxyde ist nun meist bedeutend größer als die des Wasserstoffsuperoxyds. Daß gewöhnlicher indifferenten Sauerstoff bei manchen Autoxydationen einen derartigen kräftigen Potentialhub erfahren kann, ist, wie E. Baur³⁾ bemerkt, nur dadurch zu erklären, daß die der Autoxydation unmittelbar folgende Umwandlung organischer Körper ineinander (z. B. die Veränderung der Aldehyde zu Säuren) die erforderliche Energie liefert.

Entsteht doch, nebenbei bemerkt, bei der Autoxydation von Phosphor sogar Ozon von sehr hohem elektrischen Potential, für dessen Auftreten die Bildung der Oxydationsprodukte des Phosphors (H_3PO_2 , H_3PO_3 usw.) als Energiequelle gelten muß.

Je mehr es nun gelingt, primäre Peroxyde nachzuweisen, zu fassen und zu isolieren, um so mehr ist es möglich, das Wesen der Erscheinungen völlig kennen zu lernen und die Reihenfolge der Vorgänge zu verfolgen.

So hat früher schon Nef⁴⁾ beim Stehenlassen einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd und Sand ein gemischtes Peroxyd oder Holoxyd Benzoylacetylsuperoxyd



erhalten.

1901 stellten Engler und Frankenstein⁵⁾ durch Schütteln einer Lösung von Dimethylfulven (C_8H_{14}) in Benzol mit Luft das Diperoxyd $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{O}_2)_2$, einen explosiven Körper mit 92% Ausbeute her, und Manchot und Herzog⁶⁾ vermieden bei der Autoxydation von Hydrazobenzol eine sekundäre (Oxydations-)Reaktion durch das primär entstandene Peroxyd dadurch, daß sie das Hydrazobenzol in einer Lösung von alkoholischem Natriumäthylat mit Luft schüttelten, durch welches das durch Sauerstoffaufnahme gebildete Wasserstoffsuperoxyd als Na_2O_2 (Natriumsuperoxyd) zur Abscheidung kam, ähnlich wie Manchot früher schon das Oxanthranol



bei Gegenwart von Baryumhydrat autoxydierte und dabei quantitativ die Bildung von Baryumsuperoxyd (BaO_2) konstatierte.

³⁾ Diese Z. 1902, 53.

⁴⁾ Liebigs Ann. 1897, 298, 280.

⁵⁾ Berl. Berichte 1901, 34, 2933.

⁶⁾ Liebigs Ann. 1901, 316, 331.

²⁾ Z. B. von van't Hoff u. Jorissen, Z. physikal. Chem. 16, 411; 22, 34; 23, 667.

Es wurde nun in allen genau untersuchten Fällen stets die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs aktiviert, von einem Molekül also ein Atom, oder mit anderen Worten von der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs steht die Hälfte für anderweitige Oxydationszwecke, sei es in Gestalt von organischen Peroxyden oder in Gestalt von primär oder sekundär (in letzterem Falle durch Hydrolyse) gebildetem Wasserstoffsuperoxyd zur Verfügung (sog. hälftige Aktivierung). Wie Engler und Weißberg seiner Zeit ausführten, bildet das Terpentinöl ein schönes und typisches Beispiel einer Substanz, bei welcher sich Sauerstoffaufnahme und -Abgabe des aktivierten Sauerstoffs, also primäre und sekundäre Reaktion zeitlich beliebig lange trennen lassen, da Terpentinöl, wenn es Sauerstoff aufgenommen hat (oder „ozonisiert“ ist, wie man sagt) und im Dunkeln aufbewahrt wird, jahrelang seine oxydierenden Eigenschaften beibehält.

Während nun bei vielen Stoffen die Autoxydation sofort in die Erscheinung tritt, ist sie bei manchen anderen an die Gegenwart eines zweiten Körpers gebunden oder wird durch diesen beschleunigt, obgleich dieser zweite Körper für sich an der Luft keine Oxydation erfährt. Die Wirkung solcher Körper besteht darin, daß sie zwar nicht indifferenten, wohl aber aktivierten Sauerstoff nach seiner Entstehung sofort in Beschlag nehmen und damit die Bahn für die Aufnahme neuen indifferenten Sauerstoffs frei machen. Hier liegen also, wie man sagt, „gekoppelte Reaktionen“ vor. Die erste ist nur möglich, wenn unmittelbar die zweite folgen kann.

Gekoppelte Systeme oder Autoxydationspaare sind z. B. folgende: Natriumsulfit und arsenigsaures Alkali⁷⁾, Aldehyde und indigschwefelsaures Natrium u. a. m.

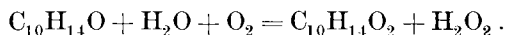
In diesen Substanzpaaren nennt man den ersten Körper den Autoxydator (auch wohl Induktor) und den zweiten den Akzeptor. Oft kann dieselbe Substanz, wie z. B. das Terpentinöl, sowohl Autoxydator als Akzeptor sein.

Somit sei nun kurz der Stand der Autoxydationsfrage gekennzeichnet.

Da erschienen kürzlich interessante Arbeiten von Harries, welche eine weitere und neue Stütze der älteren Traubeschen Holoxyd- oder Peroxydtheorie bilden.

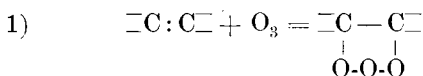
Zunächst fand der genannte Forscher, daß die Autoxydation des Carvons⁸⁾ von allgemeiner Bedeutung für die Natur der Aut-

oxydationsvorgänge bei den Terpenen sei. Sie verläuft nach der Gleichung:

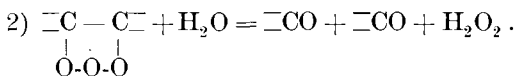


Aber wichtiger als dies ist die von Harries⁹⁾ gemachte Entdeckung der Ozonide, d. h. von Verbindungen des Ozons mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Sie werden auf trockenem Wege erhalten und stellen Körper von hohem Oxydationsvermögen, erstickendem Geruch und von oft furchtbar explosivem Charakter dar. Bei Einwirkung von Wasser zerfallen die Verbindungen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Oxydationsprodukten des organischen Körpers, von denen Ketone und Aldehyde beobachtet wurden.

So erhielt Harries aus 2,6-Dimethylheptadien 2,5, also einem Kohlenwasserstoff der empirischen Formel C_9H_{16} ein Diozonoid $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6$. Die Bildung dieser Körper geht somit unter Aufnahme der ganzen dreigliedrigen Sauerstoffkette des Ozons vor sich, etwa nach dem von ihrem Entdecker angegebenen Schema:



und der Zerfall mit Wasser nach folgendem:



Ich bin nun der Meinung, daß, wenn die Anlagerung der ganzen Kette des doch leicht zerfallenden Ozons in diesen von Harries aufgefundenen Verbindungen nachgewiesen würde, daß dann der bereits von Traube aufgestellten und dann von Engler angenommenen Hypothese der Anlagerung der zweigliedrigen Sauerstoffkette des indifferenten Sauerstoffs an oxydable Stoffe bei der gewöhnlichen Autoxydation erst recht keine Schwierigkeiten entgegenstehen. Ich möchte dies namentlich deshalb betonen, weil in neuerer Zeit E. Baur gegen Englers Ansichten zu Felde gezogen ist, welche er nicht eine Theorie, sondern nur eine geistvolle Konjektur nennt.

Somit kann man in der Harriesschen Entdeckung wohl eine wesentliche Stütze der Traube-Englerschen Theorie erblicken.

Wenn nun aber Harries anführt, daß die Zerlegungsreaktion seiner Ozonide mit Wasser die Überführung des Ozons in Wasserstoffsuperoxyd bedeute, welche bisher unbekannt war, so komme ich damit allmählich auf den Inhalt einer meiner eigenen Arbeiten zu sprechen, doch sei zunächst noch eine kurze Übersicht gestattet.

⁷⁾ Jorissen, Z. physikal. Chem. 1897, **23**, 667.

⁸⁾ Berl. Berichte 1901, **34**, 2105.

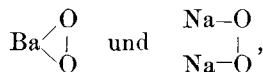
⁹⁾ Berl. Berichte 1904, **37**, 839—841.

Wenn man die Herkunft der Holoxyd- oder Peroxydkette in diversen Substanzen betrachtet, so dürfte man erkennen, daß es bisher nur wenige Möglichkeiten ihrer Bildung gab. Diese bestehen

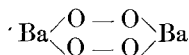
- 1) in der direkten Oxydation mancher Metalle wie Natrium, Baryum oder ihrer Oxyde bei höherer Temperatur,
- 2) in der Autoxydation von Wasserstoff, Metallen, organischen Verbindungen,
- 3) in der Einwirkung des elektrischen Stromes bei hoher anodischer Stromdichte auf Säuren oder Salze.

Für die technische Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds kommt nur ein einziges Bildungsverfahren in Betracht, nämlich das der Zerlegung eines Metallsuperoxyds wie BaO_2 , Na_2O_2 mit Wasser oder verdünnten Säuren. In den Metallsuperoxyden, das heißt den wahren¹⁰⁾ und echten, findet sich daher bereits die dem Wasserstoffsuperoxyd zukommende zweigliedrige Sauerstoffkette, diese aber wieder stammt vermutlich zum Teil aus dem beim Glühen der Verbindungen angewandten und aufgenommenen Luftsauerstoff, dessen Moleküle ja $\text{O}-\text{O}$ konstituiert sind.

Man wird daher, wie vielfach geschieht, die Konstitution dieser echten Superoxyde wie folgt schreiben müssen:



Indessen erscheint die v. Bayer und Villiger¹¹⁾ dem Baryumsuperoxyd gegebene Formel:



noch einleuchtender, da man für letztere die Einschlebung eines halb aufgespaltenen Moleküls (O_2) Sauerstoff annehmen kann, was wohl ein einfacherer, d. h. weniger Energie erfordernder Prozeß ist, als die Oxydation durch bloße Sauerstoffatome, deren Entstehung doch die vollkommene Spaltung¹²⁾ des indifferenten O_2 vorausgehen müßte.

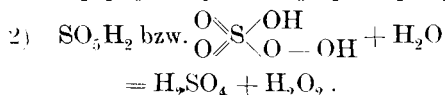
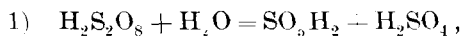
Aus den Metallsuperoxyden wandert die Sauerstoffkette der Holoxyde durch direkten Austausch an den Wasserstoff der zur Zersetzung der Superoxyde angewandten Säuren; in dieser Weise wird also mittelbar das technische Wasserstoffsuperoxyd erhalten, seine primäre Herkunft ist demnach nur Fall 1): Oxydation gewisser Metalle an der Luft bei höherer Temperatur.

¹⁰⁾ Vgl. darüber Ar. d. Pharmacie **238**, 451.

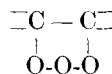
¹¹⁾ Berl. Berichte 1901, **34**, 738.

¹²⁾ Vgl. Bodländer, Sammlung chem. u. chemisch-technischer Vorträge von Ahrens 1899, **3**, 460.

Bei jenen Autoxydationsprozessen, in denen das Wasserstoffsuperoxyd unmittelbar entsteht, wird das Sauerstoffmolekül direkt mit freien Wasserstoffatomen oder den durch Zerlegung (Ionisierung) wasserstoffhaltiger organischer Verbindungen oder auch wohl von Wasser entstandenen verbunden, somit stammt auch hier die Holoxydkette aus dem Molekül des indifferenten Sauerstoffs der Luft. Verschieden hiervon ist nun die Entstehung der Holoxydkette bei den durch Elektrolyse gebildeten Persäuren, z. B. der Überschwefelsäure und ihrer Salze, dem Caroschen Reagens SO_3H_2 usw., welche alle unter gewissen Bedingungen infolge Umsetzung mit Wasser (Hydrolyse) Wasserstoffsuperoxyd geben. Nach v. Bayer¹³⁾ findet z. B. die Hydrolyse der Perschwefelsäure und des Caroschen Reagens¹⁴⁾ (Sulfomonopersäure) in folgender Weise statt:



Bei der elektrolytischen Bildung des Peroxydkerns, z. B. der Persulfate, Percarbonate findet eine Addition von negativen Ionen statt, welche nach Abgabe ihrer Ladung an der positiven Elektrode (der Anode) zusammen treten. Aus zwei Ionen HSO_4 entsteht auf diese Weise die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Die Holoxyd- oder Peroxydgruppe $-\text{O}-\text{O}-$ wird also hier synthetisch erzeugt. Wesentlich anders ist nun die Genesis des Holoxyds, H_2O_2 , aus den von Harries aufgefundenen Ozoniden, da sie auf einem Abbau des dreigliedrigen Komplexes



unter Vermittlung von Wasser beruht. Die Bildung des hierbei abgespaltenen Wasserstoffsuperoxyds erfolgt somit auf analytischem Wege.

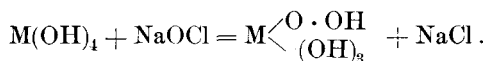
Eine vierte, sehr merkwürdige Art der Bildung der Holoxyd- oder Peroxydkette wird in einer Arbeit von Pissarjewsky¹⁵⁾ angegeben, welcher Forscher bekanntlich eine große Reihe von Peroxyden hochatomiger Elemente dargestellt hat, wie z. B. solche von Uran, Wolfram, Molybdän usw. Während nun aber diese Verbindungen samt und son-

¹³⁾ Berl. Berichte 1901, **34**, 853—862.

¹⁴⁾ Es sei bemerkt, daß Traube schon 1889 bis 1891 die Carosche Säure in den Händen hatte, aber 1893 seine früheren Angaben auf Grund der Analysen zersetzter (hydrolysierter) Säure widerrief.

¹⁵⁾ Z. anorg. Chem. 1902, **31**.

ders durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd (Hydroperoxyd) erhalten wurden, so daß also stets nur ein Platzaustausch der Peroxydkette stattfand, beschreibt Pissarjewsky die Entstehung eines Superoxyds durch Behandlung von Thor- und Zirkonnitrat oder -hydrat mit einer Lösung von frei zugesetztem oder elektrolytisch erzeugtem Hypochlorit. Die von ihm aufgestellte schematische Gleichung lautet:



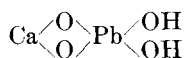
Hier läge in der Tat die auffallende Reaktion der Oxydation von Hydroxyl oder die Bildung der Holoxydkette durch Einschlebung eines Atoms Sauerstoff vor, welches vom Hypochlorit geliefert wurde.

Endlich ist es mir¹⁶⁾ nun gelungen, die Bildung eines Bleiperoxyds oder einer Perbleisäure, also eines Körpers mit der Holoxydkette —O—O—, wenn auch nur in kleinen Mengen zu beobachten. Er wurde erhalten nicht durch äußere Einwirkung gasförmigen oder gelösten Sauerstoffs auf die Substanz, sondern lediglich durch Umlagerung oder durch innere Oxydation im Molekül selbst. Während bei der Erhitzung aktiven Sauerstoff enthaltender Substanzen z. B. beim ozonisierten Terpentinöl der Peroxydsauerstoff zur inneren Oxydation (Verharzung) des Öles verbraucht wird, findet hier im Gegensatz eine Peroxydbildung durch Umlagerung infolge der Erhitzung statt, bedingt durch die eigene Natur der Materie und durch den Umstand, daß anderweitige oxydable Stoffe, die den Sauerstoff in Beschlag nehmen könnten, nicht vorhanden sind.

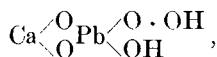
Das Bleiperoxyd kommt nach meiner Ansicht wie folgt zustande:

In wasserhaltigem Calciumortho- oder -metaplumbat wird durch Erhitzen auf ca. 250° unter Wasserverlust eine partielle Bildung von Bleidioxyd (PbO₂) durch Dissociation hervorgerufen. Bei dieser Temperatur vermag nun Bleidioxyd einen Teil seines Sauerstoffs in starke Spannung zu versetzen, ihn also leicht für Oxydationszwecke herzugeben; es repräsentiert gewissermaßen Sauerstoff in statu nascendi.

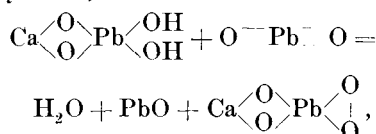
Unter Trennung des PbO₂ in PbO und O vermag sich daher ein Atom Sauerstoff in eine Hydroxylgruppe der Verbindung:



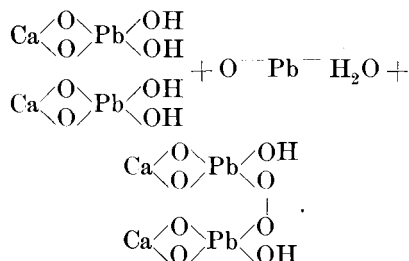
einzuschleiben, also den Körper:



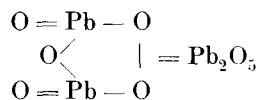
ein Peroxyd, zu erzeugen oder aber, was vielleicht nicht weniger wahrscheinlich ist, den Wasserstoff zweier Hydroxylgruppen unter Bildung der Holoxydkette —O—O— zu oxydieren, etwa nach Schema 1:



oder nach Schema 2:



Aus letzterem Körper könnte dann bei völliger Wasserabspaltung und Dissoziation des Salzes das Anhydrid:



entstehen.

Die Bildung der Holoxydkette der Perbleisäureverbindungen beruht also auf einem wesentlich anderen Vorgange als ihn die Autoxydation, die Elektrolyse oder der von Harries studierte Abbau der Ozonide darbieten.

Am ehesten läßt sie sich noch mit dem Fall von Pissarjewsky in Parallele bringen, wenn auch als bemerkenswertester Unterschied die dortige Gegenwart und offenbare Mitwirkung flüssigen Wassers infolge der Temperatur von 250° ganz ausgeschlossen ist.

Ich rekapituliere dahin, daß bis jetzt fünf allgemeine Bildungsweisen der Holoxyde oder Peroxyde nachgewiesen wurden, nämlich:

1. durch Anlagerung molekularen Sauerstoffs an oxydable Stoffe in der Autoxydation, sowie auch bei der Oxydation gewisser Metalle wie Baryum, Alkalimetalle usw. in höherer Temperatur,
2. durch Vereinigung negativer Ionen sauerstoffhaltiger Säuren bei der Elektrolyse,
3. durch Abbau von Ozon in den Ozoniden von Harries,
4. durch die speziell für Thor und Zirkon geltende Synthese nach Pissarjewsky mittels Hypochloriten,
5. durch Umlagerung solcher Verbindungen, welche labilen Sauerstoff ent-

¹⁶⁾ Ar. d. Pharmacie 1900, 238, 451.

halten, was vorläufig nur für die höheren Sauerstoffverbindungen des Bleies gilt.

Zum Schluß möchte ich darauf besonders aufmerksam machen, daß gerade die vierwertigen Elemente mit hohem Atomgewicht nach dem hier Mitgeteilten sich dadurch auszeichnen, daß für ihre höheren Peroxyde Bildungsvorgänge in Betracht kommen, welche für andere Elemente bisher nicht beobachtet wurden.

Die chemischen Laboratorien der Technischen Hochschule Danzig.

Von W. FLEMMING.

(Eingeg. d. 28./10. 1904.)

Am 6./10. d. J. ist die neue Technische Hochschule zu Danzig mit großen Feierlichkeiten eröffnet worden. Über das schöne Fest haben die Tageblätter ausführlich berichtet, und die bedeutsame Rede des Kaisers hat diese Zeitschrift auch wiedergegeben. Die allseitige Bewunderung, welche die Gebäude der neuen Hochschule hervorgerufen haben und das Interesse, welches jeder Chemiker einem neuen Laboratorium entgegenbringt, veranlaßt mich, in dem Folgenden eine kurze Beschreibung besonders des chemischen Laboratoriums zu geben.

Das Hauptgebäude der Hochschule, auf welches die Goßlerallee ausmündet, liegt mit der Front fast genau nach Norden. Nach Westen schließen sich an: Das Elektrotechnische Institut und das Maschinentechnische Laboratorium, welches mit der Zentrale zur Erzeugung von Dampf und Elektrizität verbunden ist, nach Osten zu das Chemische Institut, welches unser Interesse hauptsächlich in Anspruch nimmt.

Dasselbe liegt vom Hauptgebäude rund 30 m entfernt und ist nächst diesem das größte Gebäude auf dem Hochschulgelände.

Es besteht aus einem langgestreckten, dreigeschossigen Hauptbau, dessen Front nach Norden liegt; nach Süden schließen sich zwei gleich hohe Flügelbauten an, in welchen die großen Laboratorien untergebracht sind.

Der große Hörsaal (k), welcher 182 Plätze enthält, befindet sich in einem besonderen zweigeschossigen Anbau, welcher dem Hauptbau vorgelagert und mit demselben verbunden einen wirksamen Abschluß nach Osten bildet.

Unter dem Hörsaal sind vier Assistentenwohnungen gelegen, sowie ein Badezimmer.

Was das Äußere anbelangt, so ist das Chemische Institut in demselben Stil gehalten wie das Hauptgebäude, jedoch einfacher, der Zweckbestimmung angemessen.

Das Chemische Institut enthält drei selb-

ständige Laboratorien, denen je ein Professor vorsteht:

1. Das anorganische und elektrochemische Laboratorium,
2. das organische Laboratorium,
3. das Laboratorium für Nahrungsmittelchemie und landwirtschaftlich-technische Gewerbe.

Man betritt das Gebäude durch den in der Mitte der Nordseite gelegenen Haupteingang und gelangt linker Hand gleich an die bis zum Dachgeschoß hinaufführende Haupttreppe, deren Eisengeländer mit Emblemen verziert ist, welche das periodische System der Elemente darstellen.

Außer dieser vermitteln noch vier andere Treppen den Verkehr im Gebäude; auch ist ein Fahrstuhl mit elektrischem Antrieb vorgesehen.

Das anorganische und elektrochemische Laboratorium nimmt die ganze östliche Gebäudehälfte ein und gliedert sich in drei Abteilungen.

Für den Unterricht der Anfänger ist das zweite Obergeschoß vorgesehen, weiter Fortgeschrittenen, sowie solchen Herren, welche größere wissenschaftliche oder technische Arbeiten ausführen, steht das erste Obergeschoß zur Verfügung, während das Sockelgeschoß den Zwecken der Elektrochemie dient.

Die Einteilung und Größe der verschiedenen Arbeitsräume ist naturgemäß in allen Geschossen dieselbe, auch sind dieselben in den beiden Obergeschossen nahezu gleichartig ausgestattet. Die großen Arbeitssäle (d) enthalten nämlich jeder sechs frei im Raum stehende Arbeitstische mit je sechs und vier Arbeitsplätzen von 3,20 m Länge, 1,60 m Breite und 0,95 m Höhe; unter den eichenen Tischplatten befinden sich zwei Reihen Schubkästen von sehr zweckmäßiger Einteilung und Anordnung, unter diesen tiefe Schränke. Auf den Tischen befinden sich hölzerne Aufsätze mit je drei Zwischenböden aus Drahtglas, auf welchen die Reagenzien Platz finden; im untersten Fache dieser Aufsätze liegen sämtliche Rohrleitungen für Gas, Wasser, Abflüsse frei über der Tischplatte; an den Schmalseiten der Tische sind Spülbecken und sehr zweckmäßige Abtropfbretter angeordnet.

An vier Fenstern in jedem dieser beiden großen Säle sind die Abzüge angelegt; die Aufbauten derselben bestehen fast durchweg aus Holz, nur wenige sind aus Eisen konstruiert für besonders feuergefährliche Versuche; die Tischplatten der Abzüge bestehen aus einer Monierplatte mit Fliesenbelag.

Ein Wandabzug, ein 3 m langer Steinisch mit Rauchmantel aus Winkeleisen und Drahtglas, ein Dampftrockenschrank, sowie