



Das 3-Aethoxychromon lässt sich durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.9) entmethyliren und liefert das 3-Oxychromon, welches aus Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 218° krystallisirt.

In Natronlauge ist es leicht löslich; die Lösung ist farblos und fluorescirt nicht. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Aethyläther.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.42, » 3.86.

Die Untersuchung des 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäure-äthylesters wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

385. W. Manchot und O. Wilhelms: Ueber Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. A. Rosenheim.)

Eine vor Kurzem von J. Brode¹⁾ veröffentlichte Abhandlung nöthigt mich, leider schon jetzt von einer Untersuchung Mittheilung zu machen, die ich lieber zuvor auf eine viel breitere experimentelle Basis gestellt hätte.

Vor Kurzem habe ich gezeigt²⁾, dass bei der Oxydation von Ferroverbindungen durch freien Sauerstoff auf 1 Atom Eisen 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird, was am einfachsten durch die Annahme eines primär entstehenden Superoxydes FeO_2 zu erklären ist³⁾.

Lässt man diese Erklärung zu, so folgt daraus fast mit Nothwendigkeit, dass auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Ferroverbindungen ein Superoxyd entstehen muss, und es liegt sehr nahe, in dessen intermediärem Auftreten die Ursache der beschleunigenden Wirkung von Eisensalzen zu suchen, welche bei Oxydationsprocessen so häufig beobachtet worden ist.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 37, 257.

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 27, 420.

³⁾ Hier und im Folgenden soll die Formel nur die Oxydationsstufe bezeichnen, nicht etwa eine Verbindung von dieser Zusammensetzung.

Die Wichtigkeit dieser katalytischen Vorgänge, und speciell solcher, an denen Eisensalze betheiligt sind, hat namentlich Ostwald des Oefteren hervorgehoben und theils selbst Studien darüber angestellt, theils seine Schüler zu solchen veranlasst¹⁾. In diesen Arbeiten haben die betreffenden Forscher meist das Hauptgewicht auf die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Reaction gelegt und diesen mit bewundernswerther Exactheit messend verfolgt.

Die Möglichkeit, dass die Ursache dieser katalytischen Beschleunigungen Zwischenreactionen seien, ist dabei zwar häufig von allgemeineren Gesichtspunkten aus in den Bereich der Erwägungen gezogen; experimentell aber war der Gedanke, dass es sich um intermediäre Eisen-Superoxyde handle, als ich diese Untersuchung begann, bisher kaum verfolgt worden.

J. Wagner²⁾, welcher die katalytische Wirkung von Ferrosalzen auf die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure studirt hat, erwähnt zwar die Bemerkung Zimmermann's³⁾, dass Permanganat Eisenoxydul wahrscheinlich zunächst zu einem Superoxyd oxydire, ohne dieser Anschauung direct zu widersprechen, aber auch ohne ihr beizupflichten; vielmehr gelangt dieser Autor zu dem Schluss, dass »der Mehrverbrauch von Permanganat bei der Reaction zwischen Letzterem und Salzsäure bei Gegenwart von Eisensalzen (Ferrosalzen) wahrscheinlich auf der vorübergehenden Bildung und raschen Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure beruhe.«

Dagegen hat Brode in der oben erwähnten Abhandlung hinsichtlich der beschleunigenden Wirkung von Eisensalzen auf die Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff die Vermuthung ausgesprochen, dass sie durch eine Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an die Eisenverbindung verursacht werde.

In keinem Falle aber wurde bisher meines Wissens eine bestimmte höhere Oxydationsstufe des Eisens als Ursache der Reactionsbeschleunigung ermittelt. Da ich nun bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Ferroverbindungen die intermediäre Entstehung des Superoxydes FeO_2 beobachtet hatte, hielt ich mich nicht nur für berechtigt, sondern sogar für verpflichtet, diese Angabe durch experimentelle Prüfung der daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen weiter zu stützen.

¹⁾ Vergl. unter Anderem: Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 140; Price, Zeitschr. für phys. Chem. 27, 485; Brode, a. a. O.; J. Wagner, Zeitschr. für phys. Chem. 28, 33; Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. für phys. Chem. 31, 280. — Vergl. ferner namentlich Jorissen und Reicher, Zeitschr. für phys. Chem. 31, 142 und die Literatur ebenda.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 28, 61, 78. ³⁾ Ann. d. Chem. 213, 307.

Ich hatte deshalb Hr. O. Wilhelms veranlasst zu untersuchen, ob dieses Superoxyd FeO_2 auch sonst auftritt, wo Anzeichen für die intermediäre Bildung eines Eisensuperoxyds vorhanden sind, oder ob in solchen Fällen die Oxydationsstufe des Zwischenproductes mit dem oxydierenden Agens wechselt.

Dabei ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus:

Oxydirt man Eisenoxydulhydrat mit freiem Sauerstoff, so wird (bei Zimmertemperatur) nur $\frac{1}{2}$ Atom aufgenommen; in Gegenwart einer Substanz, welche den Superoxydsauerstoff abfängt, aber 1 Atom. Ich suchte deshalb nach einer Reaction zwischen Eisenoxydul und einem anderen Oxydationsmittel, bei der sich ebenfalls ein solcher »Acceptor«¹⁾ anwenden liesse. Dafür erschien die von Schönbein angegebene Einwirkung von H_2O_2 auf FeSO_4 bei Gegenwart von Jodkalium²⁾ besonders geeignet, weil Wasserstoffsuperoxyd für sich allein auf Jodkalium in verdünnter neutraler Lösung nur sehr langsam einwirkt³⁾.

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Jodkalium in neutraler Lösung.

Obgleich der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodkalium und Ferrosulfat, wie ihn Schönbein angegeben hat, in allen Lehrbüchern aufgeführt und von vielen Autoren als Beispiel einer katalytischen Reaction citirt wird, scheint noch Niemand ermittelt zu haben, wie gross denn eigentlich der ganze Umsatz bei der Reaction ist, d. h. wie viel Jod im Verhältniss zum angewandten Eisen und Wasserstoffsuperoxyd frei wird.

Wir haben zunächst versucht, das abgeschiedene Jod direct zu titriren. Zu diesem Zweck verdünnten wir eine abgemessene Menge ca. $\frac{1}{10}$ -norm. Wasserstoffsuperoxyds, welches mit Baryumcarbonat neutralisirt und im Vacuum destillirt war, mit 2—6 L Wasser, gaben sodann etwa 60 ccm ca. $\frac{2}{10}$ -norm. Jodkalium hinzu und endlich eine abgemessene Menge einer $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von Ferroammoniumsulfat. Die Titration geschah mit $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat (eventl. unter Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung). Die verwendete Stärke enthielt keinen Zusatz⁴⁾.

Auf diese Weise wurde zunächst Folgendes mit Sicherheit ermittelt:

¹⁾ Engler, diese Berichte 33, 1097 [1900].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 79, 66 [186C].

³⁾ Schöne, Ann. d. Chem. 195, 232.

⁴⁾ Ein Zusatz von Chlorzink schien einen wenn auch schwachen Einfluss auf das Resultat zu haben.

1. Die Reaction ist keine katalytische, sondern der scheinbar katalysirende Stoff wird verbraucht. Eisenhydroxyd (oder basisches Sulfat) scheidet sich aus, und damit erreicht die Jodabscheidung ihr Ende.

2. Das intermediäre Eisensuperoxyd liegt sicher höher als FeO_2 . Denn wenn man nur 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, enthält die Flüssigkeit nach dem Wegtitriren des Jods noch immer Ferrosulfat, welches sowohl durch Ferricyankalium (nach dem Ansäuern), als dadurch leicht nachgewiesen werden kann, dass weiterer Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auf's Neue Jod frei macht. Ferrosulfat war erst dann nicht mehr vorhanden, wenn das Wasserstoffsuperoxyd, sei es auf einmal, sei es successive unter Wegtitriren des Jods zugefügt, ca. $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. betrug. Genau liess sich letztgenannte Zahl auf diese Weise nicht feststellen.

Das verbrauchte Thiosulfat stimmte hierbei meist ziemlich genau auf 2 Aequivalente Jod pro 1 Atom Eisen.

Berechnet für J_2 18.4 ccm, verbraucht 18.6 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat,

»	19.4 »	»	19.3 »
»	18.5 »	»	18.1 »
»	18.5 »	»	18.5 ».

Dies war verdächtig; denn nach den früheren Erfahrungen mit Acceptoren¹⁾ war zu erwarten, dass die secundäre Reaction — Einwirkung von Eisensuperoxyd auf noch vorhandenes Ferrosalz — nicht vollständig vermieden werden könne. Wenn die frei werdende Jodmenge überhaupt in einem bestimmten Aequivalentverhältniss zu dem angewandten Ferrosalz steht, so mussten deshalb die gefundenen Jodzahlen etwas unterhalb der hierfür nöthigen Menge bleiben.

In der That sind diese Zahlen mit einem Fehler behaftet, daher rührend, dass die Jodstärke nicht die ganze Flüssigkeit homogen färbt, sondern sich an die suspendirten Eisenoxydtheilchen anhängt und in dieser Form nur langsam und unscharf mit Thiosulfat reagirt.

Man erhält deshalb zu hohe Werthe, wie sich schliesslich bei dem folgenden, unseres Erachtens einwandfreien Verfahren zeigte, als zwar wie vorher neutrales Jodkalium, Wasserstoffsuperoxyd und Ferroammoniumsulfat zur Reaction mit einander gebracht, aber vor dem Titriren mit Salzsäure angesäuert wurde.

Titrationen:

Nr. 1. Aequivalentverhältniss der angewandten Mengen.

20 ccm Ferroammoniumsulfat ($\frac{1}{10}$ Mol. in 1000 ccm) verbrauchten 15.4 ccm Permanganat. 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbrauchen 10.75 ccm Permanganat.

¹⁾ Vergl. Manchot, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 423.

20 ccm Ferrolösung erfordern somit 14.32 ccm Wasserstoffs-
superoxyd für $\frac{1}{2}$ O.

10 ccm Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 12.5 ccm Thio-
sulfat entfärbt wurde¹⁾.

1 Aequivalent Jod entspricht somit 9.63 ccm Thiosulfat für
10 ccm Ferrolösung.

Angewandt	Verbraucht	Berechnet für J ₂
H ₂ O ₂	Fe"	Thiosulfat
28.65 ccm = 2 Mol. 10 ccm	17.82	19.25

Nr. 2—4. Aequivalentverhältniss.

20 ccm Ferrolösung verbrauchten 15.35 ccm Permanganat.

10 » Wasserstoffs-superoxyd verbrauchten 10.75 ccm Permanganat.

20 » Ferrolösung erfordern somit 14.28 ccm H₂O₂ für $\frac{1}{2}$ O.

Angewandt	Verbraucht	Berechnet für J ₂
H ₂ O ₂	Fe"	Thiosulfat
Nr. 2. 28.55 ccm = 2 Mol. 10 ccm	17.6	19.2
» 3. 27.1 » = 1.9 » 10 »	17.4	19.2
» 4. 27.1 » = 1.9 » 10 »	17.65	19.2

Nr. 5—6. Aequivalentverhältniss.

20 ccm Ferrolösung verbrauchen 15.8 ccm Permanganat.

10 » Wasserstoffs-superoxyd verbrauchen 10.3 ccm Permanganat.

20 » Eisen erfordern somit 15.34 ccm H₂O₂ für $\frac{1}{2}$ O.

10 » Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 12.55 ccm
Thiosulfat entfärbt wurde.

1 Aequivalent Jod entspricht somit 9.9 ccm Thiosulfat.

Angewandt	Verbraucht	Berechnet für J ₂
H ₂ O ₂	Fe"	Thiosulfat
Nr. 5. 29.8 ccm = 1.9 Mol. 10 ccm	18.85	19.8
» 6. 29.8 » = 1.9 » 10 »	18.95	19.8

Nr. 7—8. Aequivalentverhältniss.

10 ccm Ferrolösung verbrauchten 9.3 ccm Permanganat.

10 » Wasserstoffs-superoxyd verbrauchten 10.68 ccm Permanganat.

10 » Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 10.52 ccm
Thiosulfat entfärbt wurde.

Angewandt	Verbraucht	Berechnet für J ₂
H ₂ O ₂	Fe"	Thiosulfat
Nr. 7. 27.8 ccm = 2 Mol. 8 ccm	14.75	15.65
» 8. 34.8 » = 2 » 10 »	18.6	19.56

Bei den vorstehenden Titrationsen wurde das Wasserstoffs-
oxyd in ca. 2700 ccm Wasser vertheilt, 60 ccm $\frac{2}{10}$ -n.-Jodkalium zu-
gefügt und das Ferrosalz tropfenweise im Laufe von ca. $\frac{1}{2}$ Minute
zugegeben. Währenddessen wurde sehr gut gerührt. Letzteres ist
wesentlich, weil Controllversuche zeigten, dass jede locale Anhäufung
des Ferrosulfats die freiwerdende Jodmenge verkleinert.

¹⁾ Vergl. Volhard, Ann. d. Chem. 198, 333.

Nach dem Zusatz des Ferrosalzes wurde bei Nr. 1—4 ca. 1 Minute, bei Nr. 5—8 ca. $2\frac{1}{2}$ Minuten gewartet, damit alles Ferrosalz sicher oxydirt war (vergl. unten), darauf angesäuert und möglichst rasch ausfiltrirt.

Versuchstemperatur: bei Nr. 1—4 Zimmertemperatur = ca. 19° (Nr. 4 gemessen zu 19.6°); bei Nr. 5—8: 0° (Eis in der Flüssigkeit).

Um den Einfluss der Nebenreactionen auf die vorstehenden Resultate beurtheilen zu können, haben wir Controllversuche unter gleichen Bedingungen angestellt, welche Folgendes ergaben: Ferrosulfatlösung giebt mit Jodkalium keine Jodabscheidung, Jodkalium mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung während der in Betracht kommenden Zeit zwar eine Bläuung, dieselbe entspricht aber nur ca. 0.05—0.1 ccm Thiosulfat¹⁾. Etwa ebenso gering ist die Jodabscheidung, welche das unverbrauchte Wasserstoffsuperoxyd und das entstandene Eisenoxyd während des Ausfiltrirens bewirkten.

Die gesammte, auf diese Nebenreactionen zu rechnende Jodmenge ist auf etwa 0.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zu schätzen.

Es werden somit auf 1 Fe"-Atom 2 Aequivalente Sauerstoff zur Oxydation von Jodkalium verbraucht. Da noch 1 Aequivalent Sauerstoff für den Uebergang von Eisenoxydul in Oxyd hinzukommt, ergibt sich für das Superoxyd die Formel Fe_2O_5 oder ein Hyperjodid FeJ_5 .

Ein anderes Aequivalentverhältniss zwischen FeO_2 und Fe_2O_5 liegend, und zwar näher an Fe_2O_5 als an FeO_2 , würde recht complicirt werden und ist deshalb für eine so schnell verlaufende Reaction nicht sehr wahrscheinlich. Die Differenz zwischen dem für 2 Jodatome berechneten und dem gefundenen Thiosulfatverbrauch erklärt sich genügend durch secundäre Oxydation von Eisenoxydul durch Eisensuperoxyd.

Man kann statt eines Eisensuperoxydes auch eine Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an Eisen-Oxydul oder -Oxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2$) annehmen. Nur bedarf es dann noch der speciellen Hypothese, dass das angelagerte Wasserstoffsuperoxyd besonders befähigt sei, Jod in Freiheit zu setzen, was bei einem Superoxyd oder spontan zerfallenden Hyperjodid ohne Weiteres plausibel ist.

2. Einwirkung von Ferrosulfat auf Wasserstoffsuperoxyd.

Dass Ferrosulfat erheblich mehr Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, als für die Bildung von Eisenoxyd erforderlich ist, kann man auch ohne Benutzung von Jodkalium leicht feststellen.

¹⁾ s. a. Schöne, Ann. d. Chem. 195, 228.

Hr. Brode¹⁾ kommt wie früher Traube²⁾ zu dem Schluss, dass Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat nicht neben einander existiren können.

Dem haben wir folgende Beobachtungen entgegen zu halten. Lässt man bei Zimmertemperatur $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. oder nur wenig mehr Wasserstoffsuperoxyd in Ferrosulfat einlaufen, so findet man allerdings am Ende der Operation meistens kein Ferrosalz mehr vor, die Flüssigkeit trübt sich schon lange, bevor alles Superoxyd zugesetzt ist. Ganz anders, wenn man umgekehrt Ferrosulfat in Wasserstoffsuperoxyd eintröpfelt.

Man findet dann bei Zimmertemperatur, auch wenn mehr als 0.5 (bis gegen 1.4) Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Eisenoxydul angewandt wurden, am Ende je nach den Versuchsbedingungen grössere oder kleinere Mengen Ferrosalz vor (nachgewiesen mittels Ferricyankalium nach dem Ansäuern). Operirt man bei 0°, so gelingt es leicht, in einer Portion der durch eiskalte Schwefelsäure entfärbten Flüssigkeit mit Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag, in einer anderen Portion mit Titansäure eine intensive, gelbe bis orangerothe Färbung zu erhalten, also Ferrosalz und Wasserstoffsuperoxyd neben einander nachzuweisen.

Auch wenn etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Eisenoxyd angewandt wurden, konnten wir am Schlusse der Operation noch deutlich Ferrosalz auffinden — dann aber nur bei sehr raschem Operiren, während bei Anwendung einer kleineren Menge Wasserstoffsuperoxyd der Nachweis leicht gelingt³⁾.

Beim Erwärmen verschwindet das Oxydul sehr rasch.

Mit Hilfe des Lunge'schen Nitrometers kann man sich leicht überzeugen, dass beim Vermischen von Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd sofort eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwickelt wird.

Solche Mischungen geben daher beim Zurücktitriren mit Permanganat sehr verschiedene Zahlen, je nach Art des Zusammengebens, Temperatur und Concentration:

Lässt man Ferrosulfat in etwas mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd einfließen (bei 0°) und wartet dann ein wenig, damit sicher alles Ferrosalz oxydirt ist, ehe man zurücktitrirt, so ergibt sich — zwar mit erheblichen Schwankungen aber doch unverkennbar —, dass die vom Ferrosalz verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd liegt und zwar näher an $1\frac{1}{2}$

¹⁾ a. a. O., S. 273.

²⁾ Diese Berichte 17, 1063 [1884].

³⁾ Mengen wie bei den obigen Titrationen. Volumen ca. 200–300 ccm. In sehr grosser Verdünnung, besonders in saurer Lösung gelingt der Nachweis auch bei Zimmertemperatur (vgl. unten).

als an 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd. Hierin sehen wir eine gewisse Stütze für die aus den Jodtitrationen abgeleitete Formel.

3. Einwirkung von Ferrisulfat auf Wasserstoffsuperoxyd.

Schönbein griff für seinen Wasserstoffsuperoxyd-Nachweis offenbar deshalb zum Oxydulsalz, weil nach seiner Auffassung dieses, indem es selbst in Oxyd überginge, eine andere Menge Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des Jodkaliums anregen sollte.

In der That ist ein Oxydsalz hier nicht zu brauchen. Bei den obigen Versuchen war mit der Oxydation des Ferrosalzes die Jodabscheidung beendet, ebenso machte Ferriammoniumsulfat bei unseren Versuchen kein Jod frei unter Bedingungen und in einer Zeit, wo durch Ferrosalz zwei Äquivalente Jod abgeschieden wurden.

Zweifellos vermag aber auch das Ferrisalz Sauerstoff (bzw. H_2O_2) zu addiren. Dies geht aus längst bekannten Thatsachen hervor; namentlich spricht hierfür die von Spring¹⁾ beobachtete rasche Abnahme des Permanganattiters neutraler Gemische von Ferrisalz und Wasserstoffsuperoxyd²⁾. Jedoch zerstört Ferrisalz Wasserstoffsuperoxyd langsamer als Ferrosalz. Unter Bedingungen und innerhalb Zeiten, wo Ferroammoniumsulfat mehr als nur die zum Uebergang in Oxyd erforderliche Menge verbrauchte, konnten wir mit Ferriammoniumsulfat versetztes Wasserstoffsuperoxyd noch unverändert wieder vorfinden.

Dementsprechend kann man sowohl Ferro- wie Ferri-Salz als Sauerstoffüberträger bei Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd verwenden, wie dies namentlich von Fenton³⁾, Cross, Bevan und Claude Smith⁴⁾, sowie Ruff⁵⁾ neuerdings geschehen ist.

Die verschiedene Wirkung von Oxydul- und Oxyd-Salz konnten wir durch folgenden Versuch feststellen:

Eine neutrale ca. $1/10$ -norm. Wasserstoffsuperoxydlösung wurde durch einige Tropfen einer verdünnten Lösung von indigosulfosaurem Natrium stark blau gefärbt. Diese Mischung behielt ihre Färbung längere Zeit bei. Eine mit der Pipette entnommene Probe derselben wurde mit einem Tropfen $1/10$ -Ferroammoniumsulfat versetzt:

¹⁾ Bull. de l'Acad. Royale de Belgique [3] 30, 32 [1895].

²⁾ s. a. Jannasch, Gewichtsanalyse. Leipzig 1897 S. 40. Das durch wasserstoffsuperoxydhaltiges Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd besitzt andere Eigenschaften wie das durch Ammoniak allein gefällte. Dieser Umstand weist darauf hin, dass es auf ganz andere Weise — nämlich durch Zersetzung eines Peroxydes — entstanden ist.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 899 [1895] und folgende Jahrgänge.

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. 1897—98, 115.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1573 [1898] und folgende Jahrgänge.

Entfärbung fast momentan (nach 2—3 Sec.). Eine gleiche Probe, mit $\frac{1}{2}$ ccm $\frac{1}{10}$ -Ferriammoniumsulfat versetzt, entfärbte sich ebenfalls, aber erst nach 40 Sekunden¹⁾.

4. Verhalten in saurer Lösung.

Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd vermitteltst Jodkalium und Ferrosulfat wird bei Gegenwart freier Säure unsicher; die Jodabscheidung wird verzögert²⁾. Brode, welcher die Reaction speciell in saurer Lösung studirt hat, ist der Ansicht, es mache keinen Unterschied, ob man Ferro- oder Ferri-Salz verwende, das Wirksame seien nur die Ferri-Ionen³⁾; auch scheint er der Meinung zu sein, dass die Wirkung des Ferrosalzes in saurer Lösung nur auf dessen vorhergehender Oxydation zu Ferrisalz beruhe. Nun wird aber Ferrosulfat, wie oben gezeigt, gar nicht direct zu Ferriverbindung, sondern primär zu einem Superoxyd oxydirt, welches Sauerstoff direct abspaltet oder je nach den Bedingungen an andere vorhandene Substanzen, wie überschüssiges Ferrosalz, Indigosulfosäure etc., abgibt und dadurch erst in das resultirende Oxyd übergeht. Dem entsprechend ist auch in saurer Lösung eine starke Anfangswirkung des Oxyduls vorhanden.

Aequivalentverhältniss wie oben bei No. 5.

Wasser	Temp.	H ₂ O ₂	JK	Ferrosalz	HCl
2700	19.6°	27.1 ccm	60 ccm $\frac{2}{10}$ -n	10 ccm	100 ccm $\frac{1}{10}$ -n
entspr. 1.9 Mol.					

Thiosulfat verbraucht

9.5 ccm ⁴⁾ in	3—3.5 Min.	16.7 ccm in	11 Min.
12.9 „ „	7 „	19.5 „ „	14.5 „

Bei paarweise angestellten Parallelversuchen wurde die Anfangswirkung von Ferriammoniumsulfat von der Wirkung einer äquivalenten Ferroammoniumsulfatlösung erheblich übertroffen.

Wasser	Temp.	H ₂ O ₂	$\frac{2}{10}$ -JK	$\frac{1}{10}$ -F'''	$\frac{1}{10}$ -HCl	Thiosulfat
2700	21.3°	33.2	60 ccm	10 ccm	180.6 ccm	2.95 ccm nach $1\frac{1}{2}$ Min.
entspr. 2 Mol.						

Wasser	Temp.	H ₂ O ₂	$\frac{2}{10}$ -JK	$\frac{1}{10}$ -Fe''	$\frac{1}{10}$ -HCl	Thiosulfat
2700	21.3°	33.2	60 ccm	10 ccm	180.6 ccm	6.64 ccm nach $1\frac{1}{2}$ Min.
entspr. 2 Mol.						

Freilich wird man auch Bedingungen herstellen können, wo die Wirkung von Ferro- und Ferri-Salz gleich ist, indem man

¹⁾ Mit Ferrosalz hat Schönbein den Versuch bereits ausgeführt. Journ. f. prakt. Chemie 79, 69 [1860].

²⁾ Schönbein, a. a. O. Traube, diese Berichte 17, 1062.

³⁾ a. a. O. S. 271, S. 273.

⁴⁾ Vgl. dagegen obige Versuche No. 1—4.

die Wirkung des Ferrosalzes auf den Wirkungsgrad der Ferriverbindung herabdrückt.

Wasserstoffsuperoxyd, Jodkalium, Säure und Eisensalz zusammengebracht stellen also ein ziemlich verwickeltes System vor.

Wir kennen folgende, in demselben neben einander herlaufende Reactionen: 1. Oxydation von Ferroverbindung zum Superoxyd, verzögert durch Säure, 2. Oxydation von Ferriverbindung, ebenfalls verzögert durch Säure. Beide Vorgänge bedingen Verbrauch von Wasserstoffsuperoxyd und Abscheidung von Jod. 3. Reduction des Oxydes ebenfalls unter Jodabscheidung. Das so entstehende Oxydul reagirt nach 1. auf's Neue. 4. Directe Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodwasserstoff, ebenfalls unter Jodabscheidung.

Durch das Wechselspiel dieser Zwischenvorgänge wird die Reaction in saurer Lösung eine katalytische, während bei Anwendung neutraler Agentien die Wirkung von Ferrosulfat keine katalytische ist, sondern einen Endpunkt hat.

Ob der Antheil jedes einzelnen der eben angeführten Processe im speciellen Falle grösser oder kleiner ist, wird ganz von den Versuchsbedingungen abhängen.

Worauf beruht aber die Verzögerung der Jodabscheidung in saurer Lösung?

Hier sind zunächst folgende Thatsachen hervorzuheben:

Setzt man bei dem oben angegebenen Versuch der Mischung von indigosulfosaurem Natrium und Wasserstoffsuperoxyd Salzsäure zu, so wird die entfärbende Wirkung sowohl des Ferro- wie des Ferri-Salzes stark verzögert.

Ferner: der Titer einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die mit Ferrisalz versetzt ist, nimmt viel langsamer ab, wenn dieselbe freie Säure enthält, als wenn dies nicht der Fall ist.

I. 100 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂O₂]

20 » Wasser

5 » $\frac{2}{10}$ -Ferriammonium-sulfat.

II. 100 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂O₂

20 » verd. Schwefelsäure
(98 in 1000)

5 » $\frac{2}{10}$ -Ferriammonium-sulfat.

10 ccm verbrauchten:

	I.	II.
sofort titirt	10.3 ccm	10.5 ccm Permanganat
nach 3 Stdn. 50 Min.	8.4 »	10.5 » »
» 5 $\frac{1}{2}$ »	7.6 »	10.5 » »
» 66 »	0.35 »	10.25 » »

Endlich: Man kann unter sonst gleichen Bedingungen Ferroverbindung und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart freier Säure

länger neben einander nachweisen als in einer Mischung der neutralen Agentien.

I. Versuchstemperatur 18.3°. 13.0 ccm Wasserstoffsuperoxyd, von welchem 12.45 ccm $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd entsprachen, wurden mit genau 2 L Wasser verdünnt und 5 ccm Ferrosulfat im Laufe einer halben Minute tropfenweise unter starker Rührung zugesetzt. Nach $1\frac{3}{4}$ Minuten (ab Beginn) wurde angesäuert und mit angesäuertem Ferricyankalium versetzt: keine Bläuung.

II. 200 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure wurden auf genau 2 L verdünnt und hierin das Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Alles Uebrige wie bei I. Nach 2 Minuten (ab Beginn) wurde angesäuert und mit angesäuertem Ferricyankalium geprüft: Intensive Bläuung; nach einigem Stehen reichlicher Niederschlag.

Aus dem Vorstehenden folgt: die verzögernde Wirkung der freien Säure beruht darauf, dass sie die Oxydation der Ferroverbindung, sowie auch die Anlagerung von Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd an die Ferriverbindung verlangsamt ¹⁾.

Wahrscheinlich reagirt in beiden Fällen das Eisensalz zunächst mit seiner hydrolytischen Componente, sei diese nun basisches Salz oder Hydroxyd. Diese Vermuthung ist schon früher von Spring (a. a. O.) und auch von Bodländer ²⁾ gelegentlich angedeutet (vergl. auch Bredig ³⁾). Zu analogen Schlüssen bin ich hinsichtlich des Verhaltens von Eisenoxydulsalzen gegen freien Sauerstoff gelangt ⁴⁾.

Auch lässt sich noch Folgendes zur Stütze dieser Ansicht anführen:

Die entfärbende Wirkung von Ferro- und Ferrisalz auf Persulfat- + Indigo-Lösung wird durch freie Säure ebenfalls verlangsamt; und die gleiche Wirkung übt freie Säure auf das System Wasserstoffsuperoxyd (bezw. Persulfat) + Indigolösung + Kupfersulfat aus.

Selbstverständlich sind auch Versuche im Gange, das Superoxyd, von dem hier die Rede ist, zu isoliren, und man wird dann die Richtigkeit der Formel Fe_2O_3 oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ nochmals controlliren können.

Noch eine Schlussbemerkung mag gestattet sein: Man hat schon vor Jahren versucht, die Sauerstoffmenge, welche das Blut nach den Messungen von Hüfner u. A. aufnimmt, mit dessen

¹⁾ Damit soll nur gesagt werden, dass dies eine Hauptwirkung freier Säure sei. Ob noch andere zu berücksichtigen sind, bleibt unerörtert.

²⁾ Ueber langsame Verbrennung S. 436 (Stuttgart bei Enke 1899).

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 31, 280.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 418.

Eisengehalt in Beziehung zu bringen¹⁾. Meine Versuche führen nun zu dem überraschenden Resultat, dass diesen Speculationen die rein anorganische Grundlage völlig gefehlt hat, weil das Verhalten des Eisenoxyduls gegen Oxydationsmittel nur ganz oberflächlich bekannt gewesen ist.

386. Heinrich Biltz: „Dissociation der Schwefelmolekeln S_8 .“ (Eingeg. am 9. Juli 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die Molekelverhältnisse des Schwefels noch nicht mit der erwünschten Sicherheit bekannt. Noch immer bestehen Zweifel und falsche Anschauungen, wie ein Blick in die Lehrbücher zeigt.

Gasdichtebestimmungen des Schwefels sind zuerst von Dumas und von Mitscherlich und zwar in der ersten Hälfte der dreissiger Jahre des verflossenen Jahrhunderts ausgeführt worden; auf Grund dieser Gasdichtebestimmungen nahm man lange Zeit hindurch an, dass der Schwefel aus sechs-atomigen Molekeln S_6 bestände. Es sei bemerkt, dass schon Liebig kurz nach Veröffentlichung der Dumas-Mitscherlich'schen Untersuchungen die Gasdichte des Schwefels zu bestimmen versucht hat, wie erst neuerdings²⁾ bekannt geworden ist; bei diesen Versuchen erhielt er so enorme Differenzen, dass er von einer Publication absah, während er bei anderen Substanzen »nicht üble Werthe« fand. Es ist zu bedauern, dass durch dieses Schweigen Liebig's der Glaube an die sechs-atomigen Schwefelmolekeln sich hat fest einbürgern können.

Im Jahre 1860 zeigten Deville und Troost, dass bei der viel höheren Temperatur von etwa 860° nur zwei-atomige Schwefelmolekeln S_2 existiren.

Von mir wurde im Jahre 1888 nachgewiesen, dass die Resultate der Dumas-Mitscherlich'schen Bestimmungen nicht aufrecht zu halten sind: wohl findet man nach der Dumas-Methode bei Temperaturen unterhalb 800° höhere Werthe für die Gasdichte des Schwefels, als einer zwei-atomigen Molekel entsprechen; diese wechseln aber mit der Temperatur und zwar dergestalt, dass mit sinkender Temperatur höhere Werthe, mit steigender niedrigere Werthe, innerhalb keines grösseren

¹⁾ Vergl. z. B. Bunge, Physiologische Chemie (Leipzig 1889), S. 229; Hermann, Physiologie, 12. Aufl., S. 47 (Berlin 1900).

²⁾ Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831 bis 1845, herausgegeben von J. Carrière. J. F. Lehmann, München und Leipzig 1893. Seite 63.