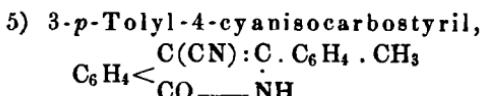


cumarins mit Ammoniak, zweitens durch Verseifung des unten beschriebenen 3-p-Tolyl-4-cyanisocarboxylic acid and darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure, eine Umsetzung, welche durch zweistündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 170—180° gelingt.

In Krystallform, Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften stimmte das so erhaltene *m*-Tolylisocarboxylic acid mit dem von Ruhemann bereiteten durchaus überein.



Der als Ringglied fungirende Sauerstoff des 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarins ist sehr leicht durch die Imidgruppe ersetzbar. Lässt man die Verbindung wenige Minuten mit alkoholischem Ammoniak stehen, so geht sie partiell schon in der Kälte in 3-p-Tolyl-4-cyanisocarboxylic acid über; vollständiger vollzieht sich diese Umwandlung bei höherer Temperatur. Ich habe zu diesem Zweck 2 g 3-p-Tolyl-4-cyanisocumarin mit 30 Theilen alkoholischem Ammoniak 7 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde von den ausgeschiedenen, gelben, nadelförmigen Krystallen abgesaugt und letztere einmal mit Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 290—292°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 78.5, H 4.6, N 10.8.

Gef. » » 78.3, » 4.7, » 10.9.

480. Victor Meyer und Max von Recklinghausen:
Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd¹⁾.
 (Eingegangen am 15. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Einleitende Versuche. Beobachtungen an ruhenden Gasen.

Es ist bekannt, dass selbst ganz reiner Wasserstoff auf Kaliumpermanganat eine, freilich sehr langsame Einwirkung ausübt, da eine wässrige Lösung dieses Salzes beim Hindurchleiten des Gases durch Ausscheiden brauner Flocken getrübt wird. Es findet also eine äusserst langsame Oxydation des Wasserstoffes statt, welche näher zu unter-

¹⁾ Ein Theil der nachstehend mitgetheilten Versuche wurde angestellt, nachdem Hr. Dr. von Recklinghausen durch Uebertritt in die chemische Industrie an der Beteiligung verhindert war. Bei diesem Theile der Untersuchung wurde ich von Hrn. Dr. Hirtz in sachkundiger Weise unterstützt.

suchen uns von Interesse schien. Da hier der seltene Fall vorliegt, dass ein Gas von einer Flüssigkeit ganz langsam — im Laufe von Tagen oder Wochen — durch chemische Reaction absorbirt wird, erschien es möglich, den zeitlichen Verlauf einer derartigen Reaction an dem gegebenen Beispiel zu studiren. — Zu solchen Messungen sind wir indessen in Folge der unerwarteten qualitativen Erscheinungen, welche uns bei den Versuchen begegneten, bisher nicht gekommen¹⁾.

Was den Gang der Reaction betrifft, so haben wir darüber nur einige beiläufige Beobachtungen gemacht. Wir arbeiteten stets, auch bei den späteren Versuchen, mit gut ausgekochten Lösungen von KMnO_4 , auch alles zur Verwendung kommende Wasser war frisch ausgekocht; der angewandte Wasserstoff war stets so rein und luftfrei als möglich.

Sperrt man 5–10 ccm reinen Wasserstoff über einer 5 prozentigen Lösung von Kaliumpermanganat ab in einem Reagenzrohr, das in einer kleinen Wanne mit derselben Flüssigkeit umgestülpt ist, so beobachtet man (wir arbeiteten bei Sommertemperatur), dass das Gasvolumen von Tag zu Tag abnimmt; in etwa drei Tagen ist dasselbe vollständig verschwunden und die Flüssigkeit durch braune Manganoxyde, welche von Zeit zu Zeit durch Schütteln von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt werden, getrübt. Dies Resultat wurde sowohl mit elektrolytischem als mit solchem Wasserstoffgase erhalten, welches aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen war.

Viel länger dauert die Absorption grösserer Mengen von Wasserstoff in einem anders geformten Gefässen, wenngleich natürlich die Menge des Absorptionsmittels entsprechend vergrössert und dies jedesmal in einem als unendlich gross zu betrachtendem Ueberschusse vorhanden war. Um $1\frac{1}{2}$ –2 L. Wasserstoff in einer geräumigen Flasche oder in einem grossen Rundkolben, welche in einer Lösung von übermangansaurem Kali umgestülpt sind, vollständig zu absorbiren, waren (im Sommer) ca. zwei Wochen erforderlich, obwohl die Gefässer so weit mit der Flüssigkeit gefüllt waren, dass die absorbirende Oberfläche im Verhältniss zu der Gasmenge eine weit grössere war als in den Reagenzröhren. Der Unterschied bestand also nur darin, dass in den Reagenzrohr-Versuchen die Höhe der Gasschicht über der absorbirenden Oberfläche eine viel kleinere war, als bei den Versuchen in den geräumigen Flaschen. Dass hierdurch eine so bedeutende Verzögerung der Absorption eintreten werde, hatten wir nicht erwartet, da bei der grossen Geschwindigkeit, welche den Wasserstoff-Molekülen

¹⁾ Der zeitliche Verlauf dieser Reaction wird gegenwärtig im hiesigen Laboratorium von Hrn. Saam untersucht.

zugeschrieben wird, zu vermuten war, dass diese Höhe keinen erheblichen Einfluss ausüben würde. —

Aehnliche Beobachtungen haben wir auch mit Kohlenoxyd angestellt. Wird das Gas über einer neutralen Lösung von übermangansaurem Kali im Reagensrohr aufbewahrt, so wird es im Laufe von einigen Tagen vollständig zu Kohlensäure oxydirt, während sich braune Flocken in der Flüssigkeit abscheiden.

Schüttelversuche.

Eine überraschende Erscheinung haben wir beobachtet, als wir die Absorption des Wasserstoffes nicht mehr in der angegebenen Weise, sondern auf einer Schüttelmaschine bewirkten, welche wir anwandten, da nur mit deren Hülfe ein völlig gleichmässiger Verlauf der Reaction zu erwarten war. Denn beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit wird die obere Schicht stets durch ausgeschiedene Manganoxyde sowie durch den Verbrauch des Oxydationsmittels, der ja nur an der Oberfläche eintritt, in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt, und selbst durch öfteres Umschütteln kann dieser störende Einfluss nur unvollkommen beseitigt werden. Ein regelmässiger Verlauf ist indessen beim Arbeiten auf einer constant wirkenden Schüttelmaschine zu erwarten. Wir änderten daher die erste Versuchsanordnung in der Weise ab, dass in Glascylindern gearbeitet wurde, welche auf beiden Seiten in enge, nach der Füllung zuzuschmelzende Röhren ausmündeten. Diese Glasgefässe, deren Inhalt ca. 60 ccm betrug, wurden zu $\frac{1}{3}$ ihres Inhaltes mit der oxydirenden Lösung gefüllt; der übrige Raum wurde mit Wasserstoff angefüllt und dann beiderseits zugeschmolzen.

Wird eine so hergerichtete Röhre auf der Schüttelmaschine¹⁾ heftig geschüttelt, so ist nach ca. einem Tage der Wasserstoff ohne Rückstand verschwunden, wenn die KMnO_4 -Lösung neutral oder alkalisch ist. Anders wenn dieselbe sauer gemacht worden.

Wir arbeiteten in der Folge stets mit einer 5 procentigen Kaliumpermanganatlösung, welcher $2\frac{1}{2}$ pCt. ihres Volumens an concentrirter Schwefelsäure zugesetzt war. Bei Anwendung einer solchen Lösung verschwindet der Wasserstoff ebenfalls, es scheiden sich braune Manganoxyde aus, allein es bleibt eine grosse Menge eines Gases zurück, welches sich bei der näheren Untersuchung als

Sauerstoff

erwies²⁾.

¹⁾ Wir benutzten stets die von dem Einen von uns (M. v. R.) im letzten, Hefte dieser Berichte (29, 2372) beschriebene Schüttelmaschine, welche mit einer gewöhnlichen Laboratoriumsturbine getrieben wird und erlaubt, eine grössere Anzahl von Gefässen gleichzeitig zu schütteln.

²⁾ Alle für diese Arbeit nothwendigen Gasanalysen wurden mit Hülfe der Hempel'schen Apparate ausgeführt.

Diese Erscheinung haben wir in einer grossen Anzahl von Versuchen bestätigt, bei vielen derselben auch messend verfolgt und dabei aus 20 ccm saurer Kaliumpermanganatlösung und 39 ccm Wasserstoff bei 15ständigem Schütteln:

$$17.8 \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ccm Sauerstoff} \\ \text{und } 20.4$$

erhalten. Dies Ergebniss wird bestätigt durch eine grössere Anzahl von Versuchen, bei welchen das ca. 60 ccm fassende Rohr zu $\frac{1}{3}$ mit der sauren Lösung, zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserstoff gefüllt wurde. So erhielten wir nach dem Schütteln, dessen Dauer in weiten Grenzen variiert wurde, folgende Ergebnisse:

Dauer des Schüttelns in Stunden	Entwickelter Sauerstoff in ccm	Uebrig bleibender Wasserstoff in ccm
5 $\frac{3}{4}$	19.7	3.6
9 $\frac{1}{2}$	20.4	
17	22.0	1.0
17	23.0	2.6
17	24.6	0.9
17	21.2	3.0
72	21.4	(In den übrigen Fällen
33 $\frac{1}{2}$	20.5	wurde der restirende
87	21.5	Wasserstoff nicht bestimmt.)

Nun ist es ja bekannt, dass saure Lösungen von Kaliumpermanganat sich sehr langsam von selbst unter Sauerstoffentwicklung zersetzen; allein die Menge des so entstehenden Gases ist bei weitem geringer als die hier beobachtete. Zum Vergleich haben wir Versuche unter genau denselben Bedingungen angestellt, bei welchen sich aber über der sauren Permanganatlösung nicht Wasserstoff, sondern Luft oder Kohlensäure befand. In diesem Falle wurde unter ganz gleichen Bedingungen bei Sommertemperatur gefunden:

Luft:

33 $\frac{1}{2}$	Stunden geschüttelt:	2.2	ccm entwickelter Sauerstoff
33 $\frac{1}{2}$	»	1.9	»
87	»	2.4	»

Kohlensäure:

15	Stunden geschüttelt:	2.4	ccm entwickelter Sauerstoff
15	»	2.7	»
23 $\frac{1}{2}$	»	2.6	»
23 $\frac{1}{2}$	»	3.1	»

Um vollständig gleiche Bedingungen, wie bei den Wasserstoffversuchen, zu haben, wurden 2 Parallelversuche einerseits mit Wasserstoff, andererseits mit Kohlensäure, gleichzeitig auf derselben Schüttelmaschine angestellt, so dass die Bedingungen der Temperatur, der Belichtung und die Zahl der Schüttelstöße ge-

nau die gleichen waren. Hierbei zeigt sich der enorm verstärkende Einfluss, welchen der Wasserstoff auf die Sauerstoffentwicklung ausübt, in besonders deutlicher Weise. Es wurden gleichzeitig 15 Stunden lang mit 20 ccm der sauren Kaliumpermanganatlösung geschüttelt:

{ I. 39.0 ccm Wasserstoff, welche ergaben: 17.8 ccm Sauerstoff
 { II. 39.0 » » » » 20.4 » »

und:

{ I. 39.0 ccm Kohlensäure, welche ergaben: 2.4 ccm Sauerstoff
 { II. 39.0 » » » » 2.7 » »

Somit lieferte Wasserstoff im Durchschnitt: 19.1 } cmm Sauerstoff.
 dagegen Kohlensäure » , 2.55 }

Es ergab sich also, dass eine saure Lösung von übermangansaurem Kali, welche für sich allein unter bestimmten Bedingungen 2—3 ccm Sauerstoff entwickelt, unter sonst gleichen Bedingungen durch Schütteln mit Wasserstoffgas veranlasst wird, diese Menge auf ca. 20 ccm zu steigern.

Grenze der Reaction beim Schütteln.

Hier möchten wir noch auf die eigenthümliche Erscheinung aufmerksam machen, dass bei den Schüttelversuchen, gleichgültig ob mit Wasserstoff, Kohlensäure oder Luft, die Menge des entwickelten Sauerstoffs nicht oder nur unerheblich weiter gesteigert wird, wenn die Versuche über eine gewisse Zeitgrenze hinaus fortgesetzt werden. So wurde z. B. beim Schütteln mit Kohlensäure [39—40 ccm] aus 20 ccm der sauren Kaliumpermanganatlösung erhalten:

in 15 Stunden: 2.4 und 2.7 ccm
 » $23\frac{1}{2}$ » 2.6 » 3.1 » ;

beim Schütteln von Luft [40 ccm] mit der sauren Lösung [20 ccm] wurde erhalten:

in $33\frac{1}{2}$ Stunden: 2.8 und 2.9 ccm
 » 87 » 2.4 » .

Mit Wasserstoff (40 ccm auf 20 ccm Lösung):

in 17 Stunden: 22 bis 24.6 ccm
 » $33\frac{1}{2}$ » 20.5 ccm
 » 87 » 21.5 » .

Wir bemerken indessen, dass die Reaction — ähnlich wie nach van 't Hoff, V. Meyer, Krause und Askenasy gewisse Gasreaktionen —, wie weiter unten ausführlich gezeigt, keinen ganz regelmässigen Verlauf nimmt, und dass wir in einigen, allerdings wenigen Versuchen bei sehr andauerndem Schütteln eine geringe Steigerung mit der Dauer des Versuches beobachtet haben. So erhielten wir

einmal bei 25° unter ganz gleichen Bedingungen aus 20 ccm Lösung und 40 ccm Luft in 22 Stunden: 3.0 ccm Sauerstoff, in 90 Stunden: 5.4 ccm Sauerstoff. — Wir beabsichtigen, die Frage, ob hier eine mit der Zeit definitiv nicht weiter zu überschreitende Grenze erreicht wird, durch weitere Versuche endgültig zu entscheiden.

Die Mehrzahl dieser Versuche deutet darauf hin, dass die Sauerstoffentwickelung nur bis zu einem gewissen Partialdruck des Sauerstoffgases fortschreitet. Hiermit in Uebereinstimmung steht die weiter unten mitgetheilte Beobachtung, dass die Entwicklung von Sauerstoff aus der sauren Lösung ganz aufgehoben oder auf ein Minimum reducirt werden kann, wenn die Flüssigkeit von Anfang an mit reinem Sauerstoffgas geschüttelt wird. Diese Begrenzung der Sauerstoffentwickelung lässt es möglich erscheinen, dass es sich um eine reversible Reaction handelt. Vielleicht wird der Sauerstoff, sobald er sich über eine gewisse Grenze hinaus entwickelt hat, von einem Bestandtheil der Flüssigkeit wieder aufgenommen. Diese Rolle konnte dem bei der Reduction des Kaliumpermanganats gebildeten $MnSO_4$ zufallen.

Wir haben indessen constatirt, dass angesäuerte Lösungen von $MnSO_4$ beim 24ständigen Schütteln mit Sauerstoff keine Spur von diesem absorbiren. Ebenso wenig befähigt, Sauerstoff zu absorbiren, fanden wir den bei der Reduction gebildeten braunen Manganschlamm. Jene Annahme findet daher zunächst in unseren Versuchen keine Stütze.

Wir bemerken noch, dass eine saure Lösung von übermangan-saurem Kali, welche man, in einem Cylinder umgestülpt, in einer Wanne mit der gleichen Flüssigkeit, stehen lässt, tagelang ohne Unterbrechung immer weiter Sauerstoff entwickelt.

Zwei Dauerversuche.

Ueberhaupt besteht eine erhebliche Verschiedenheit im Verlaufe der Reaction in der Ruhe und beim Schütteln.

Um zu prüfen, ob auch beim ruhigen Stehen im geschlossenen Rohr eine saure Permanganatlösung immer weiter Sauerstoff entwickele oder ob, wie bei den Schüttelversuchen, die Entwicklung nach Abscheidung einer gewissen Gasmenge nachlasse, haben wir folgende Dauerversuche angestellt: 2 Röhren von ca. 60 ccm Inhalt wurden mit der sauren Lösung beschickt, die eine so, dass sie, so weit als möglich, gänzlich davon angefüllt war und, ausser unvermeidlichen Spuren Luft, keinerlei Gas enthielt; die andere wurde zu $\frac{1}{3}$ mit der Flüssigkeit, zu $\frac{2}{3}$ mit Luft gefüllt. Beide Röhren blieben zugeschmolzen $2\frac{1}{2}$ Monate lang, vom 1. August bis 15. Oktober, im Dunkeln stehen. Nach dieser Zeit fand sich, dass das

wöllig mit Flüssigkeit erfüllte Rohr durch den Druck des Sauerstoffs geborsten und entleert war, während die Wände mit einem dicken Ueberzuge von Manganoxyden bedeckt waren. — Das zu $\frac{2}{3}$ mit Luft erfüllte Rohr enthielt ebenfalls reichlich Manganoxyde und zeigte beim Öffnen einen sehr starken Druck. Es hatten sich 50 ccm Sauerstoff entwickelt — also etwa 20 Mal so viel, als beim Schütteln — wenigstens bei Zimmertemperatur — bei der grossen Mehrzahl der Versuche überhaupt erhalten war.

Einfluss der Temperatur.

Wie nicht anders zu erwarten, haben wir beobachtet, dass der Einfluss der Temperatur auf die Menge entwickelten Sauerstoffs ein sehr bedeutender ist. Wir haben beobachtet, dass ein Rohr, welches bei Sommertemperatur (ca. 25° C.) etwa 3 ccm Sauerstoff entwickelte, bei gleicher Beschickung und gleicher Behandlung bei etwa 10° C. nur etwa 1 bis 1.5 ccm davon gab. Umgekehrt fanden wir, als wir den Schüttelapparat in einen auf 40—50° C. geheizten Raum stellten, die Entwicklung des Sauerstoffs in 24 Stunden sehr bedeutend — bis auf 7—8 ccm — gesteigert. —

Doch kehren wir zurück zum Hauptgegenstande: der zuvor beschriebenen Entwicklung von Sauerstoff aus der Oxydationsflüssigkeit, veranlasst durch die Anwesenheit von Wasserstoff.

Zur Erklärung dieser unerwarteten Erscheinung liegt die Hypothese nahe, dass das Auftreten von Sauerstoff durch Bildung von

Wasserstoffhyperoxyd

bedingt sein möchte. Würde nämlich der Wasserstoff durch das Oxydationsmittel zu Wasserstoffhyperoxyd oxydiert, so wäre die Erscheinung ohne Weiteres verständlich, da bekanntlich KMnO_4 und H_2O_2 sich zu Wasser, niederen Manganoxyden und Sauerstoffgas umsetzen. Diese Vermuthung trifft indessen nicht zu. Um dieselbe zu prüfen, haben wir den Wasserstoff durch

Koblenoxyd

ersetzt, bei dessen Oxydation nur Kohlensäure, nicht aber Wasserstoffhyperoxyd entstehen kann. Wir fanden, dass das Koblenoxyd, ganz ähnlich dem Wasserstoff, wenn auch in etwas schwächerem Maasse, Entwicklung von Sauerstoff unter den angegebenen Verhältnissen veranlasst. Wir erhielten, unter genau den früher eingehaltenen Bedingungen, aus 20 ccm der oxydirenden Lösung und 39.5 ccm Koblenoxyd bei $23\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln:

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} 14.5 \\ 11.5 \end{array} \right\} \text{ ccm}$$

entwickelten Sauerstoff, während bei einem Parallelversuche, gleich-

zeitig auf derselben Schüttelmaschine unter Anwendung von 39.5 ccm Kohlensäure an Stelle des Kohlenoxyds angestellt, nur

2.6 /
und 3.1 / ccm

Sauerstoff erhalten wurden.

Sonach ist festgestellt, dass die an und für sich sehr geringe Entwicklung von Sauerstoff aus einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat durch Anwesenheit von Wasserstoff oder Kohlenoxyd bis zu einer gewissen Grenze eine enorme Vermehrung erfährt. Diese kann natürlich nur bei den Schüttelversuchen beobachtet werden, nicht aber wenn man die Absorption in Cylindern vornimmt, welche in einer Lösung von übermangansaurem Kalium umgestülpt sind und in welchen sich Wasserstoff über dieser Lösung ruhend befindet. Denn da hier der Wasserstoff nicht, oder nur nach Maassgabe seiner geringen Löslichkeit, in die saure Permanganatlösung einzudringen vermag, so kann er die in dieser Lösung stattfindende Zersetzung so nicht erheblich beeinflussen. Dem entsprechend fanden wir denn auch in der That, dass die Zersetzung einer sauren Kaliumpermanganat-Lösung, welche im Reagenzrohr in einer Wanne mit der gleichen Lösung umgestülpt war, ungefähr mit derselben Geschwindigkeit von statten ging, gleichviel ob sich über der Lösung Wasserstoffgas befand oder nicht.

Noch entsteht die Frage, ob die hier beschriebene Begünstigung der Sauerstoffentwicklung als eine Beschleunigung der Reaction, wie durch einen Katalysator, gelten kann, oder ob sie als eine, bis zu einer bestimmten Grenze vorschreitende Vermehrung der Umsetzung anzusehen ist. Diese Frage glauben wir in dem Sinne beantworten zu müssen, dass von einer katalytischen Beschleunigung nicht die Rede sein kann. Bei einer solchen müsste in den Schüttelversuchen das Gleichgewicht (welches bei Entwicklung von 3—5 ccm erreicht ist) nur schneller eintreten, während tatsächlich beim Schütteln mit Wasserstoff eine viel grössere Menge Sauerstoff entwickelt wird, als beim Schütteln mit Luft oder Kohlensäure überhaupt erhalten wird.

Unregelmässiger Verlauf der Umsetzung.

Die Entwicklung von Sauerstoff aus einer ruhenden, sauren Lösung von Kaliumpermanganat nimmt zuweilen Stunden und Tage lang einen regelmässigen Verlauf, insofern die in gleichen Zeiträumen entwickelten Sauerstoffmengen annähernd gleiche sind. Trotzdem wird die Geschwindigkeit der Reaction offenbar durch die Beschaffenheit der Wände in hohem Maasse beeinflusst; denn man bemerkt zuweilen, dass die Reaction ganz

plötzlich, ohne dass Änderung der Temperatur oder der Belichtung eingetreten wäre, bedeutend rascher geht, um bald darauf wieder langsamer zu werden. Auch dauert es stets eine gewisse Zeit, bis dieselbe in Gang kommt, anfangs verläuft sie erheblich langsamer als später. Diese Erscheinungen erinnern an den unregelmässigen Verlauf von Gasreactionen, welche van 't Hoff, sowie V. Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy so eingehend studirt haben. Unsere Vermuthung, dass die ausgeschiedenen Manganoxyde oder die reducirete Kaliumpermanganatlösung hier einen katalytischen Einfluss ausübt, hat sich bei besonderen Versuchen, die wir zur Prüfung derselben anstellten, nicht bestätigt.

Hier nach können alle bei einer derartigen Untersuchung zu erhaltenden Zahlen nur approximativem Werth haben und es kann nicht überraschen, dass zwei ganz gleichartig ausgeführte Versuche nur selten genau gleiche Werthe für die entwickelten Gasmengen lieferten.

Vacuum-Versuche.

Welches mögen um die Ursachen jener eigeuthümlichen Wirkung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds sein?

Man könnte auf den Gedanken kommen, dass sie durch Druckverminderung veranlasst sei. Schüttelt man nämlich die oxydirende Lösung mit Luft oder Kohlensäure, so werden diese Gase ja nicht oder nur unerheblich absorbirt, während der Wasserstoff bei der Oxydation als Gas verschwindet und also ein Vacuum erzeugt, welches möglicherweise die Sauerstoffbildung veranlassen könnte. Letzteres ist indessen nicht der Fall. Wir haben nämlich, um jenen Gedanken zu prüfen, an Stelle der indifferenten, nicht reducirenden Gase [Luft oder Kohlensäure] auch das Vacuum angewandt, d. h.: wir füllten die wie üblich gestaltete Röhre zu $\frac{1}{3}$ mit der sauren Kaliumpermanganat-Lösung, während sie zu $\frac{2}{3}$ mit Luft gefüllt war, und evakuirten dann vor dem Zusammeln bis auf ca. 14 mm Quecksilberdruck. Nach 33—87 stündigem Schütteln wurde das Gas analysirt und ergab, dass sich 4.0 und 4.3 ccm Sauerstoff entwickelt hatten, also nur wenig mehr als bei den Controlversuchen mit Luft und Kohlensäure, welche durchschnittlich 2—3 ccm Sauerstoff ergeben hatten, während Wasserstoff meist ca. 20, Kohlenoxyd 11.5—14.5 ccm Sauerstoff ergeben hatten.

Versuche mit Sauerstoffgas.

Nachdem sich ergeben hatte, dass die Entwicklung des Sauerstoffs durch Schütteln mit Wasserstoff bedeutend begünstigt wird, und nachdem ferner gefunden war, dass das Auftreten von Sauerstoff bei einer gewissen Menge des Gases bald eine Grenze findet und durch längeres Schütteln nicht oder nur noch wenig vermehrt wird, lag der Gedanke

nahe, dass der Sauerstoff dem Wasserstoff entgegengesetzt wirken und die Reaction in hohem Maasse beeinträchtigen werde.

Wenn dies auch bei Versuchen mit dem ruhenden Gase sich nicht zeigt, so konnten wir es doch deutlich bei den Schüttelversuchen nachweisen. Wurden die Röhren mit Sauerstoff beschickt, und wurde im Uebrigen genau wie bei den früheren Versuchen gearbeitet, so wurden nur minimale Mengen von Sauerstoff entwickelt. Bei einem Parallelversuche mit je 20 ccm Flüssigkeit und 40 ccm einerseits Sauerstoff, andererseits Luft wurden auf derselben Schüttelmaschine bei 25° C. entwickelt:

Bei Anwesenheit von Luft in 22 Stunden 3 ccm Sauerstoff.
 » » » Sauerstoff » 42 » 0.6 « «

In zwei analogen Versuchen mit Sauerstoff wurde ein Mal eine Zunahme von 0.6 ccm, das andere Mal gar keine Sauerstoffzunahme beobachtet.

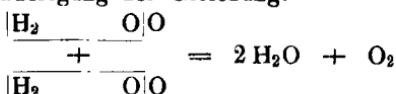
Bei den mitgetheilten Versuchen handelt es sich also um eine neue Erscheinung, für welche eine Erklärung zunächst nicht mit Sicherheit gegeben werden kann. Vermuthungen, welche sich aufdrängen, möchten wir zunächst noch unterdrücken, bis weitere Versuche vorliegen. Wir beabsichtigen zunächst, das Schütteln der sauren Lösung noch mit anderen Gasen vorzunehmen, so namentlich mit anderen reducirenden Gasen, wie Koblenwasserstoffen, bei welchen letzteren die Vermuthung nahe liegt, dass sie dem Wasserstoff und Kohlenoxyd ähnlich wirken werden. Hoffentlich gelingt es, durch Ausdehnung dieser Versuche Licht über die eigenthümliche Erscheinung zu verbreiten.

Beziehung zu anderen Oxydationserscheinungen.

Schliesslich sei bemerkt, dass die von uns beobachteten Erscheinungen vielleicht in nahem Zusammenhange stehen mit der merkwürdigen Entdeckung, welche van't Hoff über die Vorgänge bei der langsamen Oxydation gemacht hat. Bekanntlich ist dieser Forscher durch seine und Jorissen's Untersuchungen über die gleichzeitige Oxydation von Triäthylphosphin und Indigolösung durch freien Sauerstoff zu der Annahme geführt worden, dass bei langsamen Oxydationen das Sauerstoffmolekül in Gestalt von zwei von einander verschiedenen Spaltungsstücken [Atome? Ionen?] wirke. Eine solche Annahme würde auch mit den von uns beobachteten Erscheinungen harmoniren. Würden von den aus der Uebermangansäure abgegebenen Sauerstoffmolekülen nur die einen Hälften zur Oxydation des Wasserstoffs verwandt, so würden die anderen Hälften als freier Sauerstoff übrig bleiben und sich zu Sauerstoffmolekülen vereinigen können. Dies müsste zur Folge haben, dass der abgegebene Sauerstoff bei

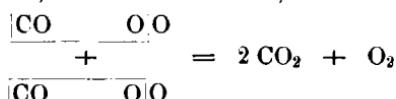
Gegenwart von Wasserstoff sogleich zur Hälfte verbraucht würde, während die andere Hälfte als freier Sauerstoff auftreten würde. Hiermit stände die von uns beobachtete reichliche Entwicklung von Sauerstoff bei Gegenwart von oxydabaren Gasen in Uebereinstimmung.

Unter Zugrundelegung der Gleichung:



würde hiernach auf 2 Volume Wasserstoff 1 Volum Sauerstoff frei werden, was mit der Beobachtung einigermaassen übereinstimmt, da aus circa 40 ccm Wasserstoff meistens circa 20 ccm Sauerstoff entwickelt wurden. Eine scharfe Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Reinheit der Reaction durch die unregelmässig verlaufende spontane Zersetzung der Uebermangansäure getrübt wird.

Dieser Gedanke sei hier nur als eine Möglichkeit erwähnt, welche vorläufig um so weniger für eine wohlgegrundete Erklärung genommen werden kann, als die Mengen Sauerstoff zuweilen auch kleiner oder grösser waren, und namentlich beim Kohlenoxyd erheblich kleiner sind, wie beim Wasserstoff, während nach der Gleichung:



dieselben Verhältnisse zu erwarten wären.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

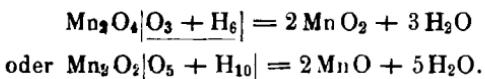
Nachschrift. Als ich über diese Versuche jüngst auf der Frankfurter Naturforscher-Versammlung berichtete, wurde mir die Freude zu Theil, dass eine Anzahl hervorragender Fachgenossen sich an der Discussion betheiligt und dass verschiedene Hypothesen zur Erklärung der Erscheinung berübt wurden. Bei diesem Anlass sprach Hr. van't Hoff den Gedanken aus, dass Wasserstoff auf angesäuerte Kaliumpermanganatlösung nach folgender Gleichung einwirken möchte:



und dass das so entwickelte Gas die vermehrte Sauerstoffentwicklung bei unseren Versuchen bedinge. Ich gestattete mir, dem hochgeehrten Collegen zu erwidern, dass ich mir kaum vorstellen kann, dass Uebermangansäure auf einen oxydabaren Körper chemisch unter Sauerstoffentwicklung einwirke. Alle bisher bekannten¹⁾ Oxydationswirkungen der Uebermangansäure lassen sich doch durch eine der beiden

¹⁾ Ich sehe hier davon ab, dass bei der Reduction mit Permanganat in neutraler Lösung complicirter zusammengesetzte Verbindungen des Mangans, wie $\text{Mn}_4\text{K}_2\text{O}_{10}$, entstehen sollen.

folgenden Gleichungen ausdrücken (in welchen ich statt der Uebermangansäure deren Anhydrid, als oxydiren Körper Wasserstoff setze):



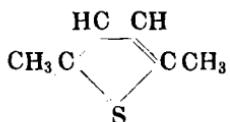
Stets wird also der Sauerstoff der Uebermangansäure, so weit er nicht in dem durch Reduction gebildeten Manganoxyde enthalten ist, vollständig von dem oxydiren Körper aufgenommen, während das Uebrigbleiben freien Sauerstoffs bei einer derartigen chemischen Reaction niemals beobachtet worden ist. — Ich bemerke ferner, dass, wenn die von Hrn. van't Hoff geäusserte Vermuthung zutreffend wäre — wenn also die chemische Reaction zwischen Wasserstoff und Uebermangansäure als solche zur Bildung von freiem Sauerstoff führte —, die Erscheinung auch beim ruhigen Stehen von Wasserstoffgas über einer sauren Permanganatlösung eintreten müsste. Dies ist aber, wie oben mitgetheilt, nicht der Fall. Eine solche ruhig stehende Lösung entwickelt — abgesehen von den oben beschriebenen, bei der freiwilligen Zersetzung der Uebermangansäure stets auftretenden Unregelmässigkeiten — ungefähr in gleichem Tempo Sauerstoff, gleichviel ob Wasserstoff über derselben steht und durch sie oxydiert wird, oder nicht. Dies haben wir durch besondere Parallelversuche, die gleichzeitig und unter genau denselben Bedingungen angestellt waren, ermittelt.

Victor Meyer.

481. Karl Keiser: Ueber das Theerthioxen.

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nachdem durch die Ergebnisse der Arbeit M. Kitt's »Ueber Theerthioxen«¹⁾ und meine frühere Arbeit »Ueber Orthosubstitutionsproducte in der Thiophenreihe«²⁾ festgestellt war, dass das im Steinkohlentheer sich findende Thioxen nicht, wie bisher angenommen, mit dem von Paal synthetisch dargestellten³⁾ $\alpha\alpha$ -Thioxen von der Formel



identisch ist, sondern jedenfalls ein anders constituirtes Dimethylthioben enthält, war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht das

¹⁾ Diese Berichte 28, 1807.

²⁾ Diese Berichte 28, 1804.

³⁾ Diese Berichte 18, 2255.