

531. H. Hirtz und Victor Meyer: Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenstoff.

[II. Abhandlung; mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 3. December.)

Nach der Veröffentlichung der Abhandlung über die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd von M. von Recklinghausen und V. Meyer¹⁾ sind mir von verschiedenen Seiten mündliche und briefliche Mittheilungen zugegangen, welche bezwecken, zur Aufklärung der von uns gemachten, zunächst noch rätselhaften Beobachtung beizutragen, nach welcher die sehr geringe Sauerstoff-Entwicklung aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure durch Schütteln mit reducirenden Gasen, wie Wasserstoff und Kohlenoxyd, eine enorme Steigerung erfährt.

Ich gestatte mir, auf einige der gegebenen Anregungen, welche ein allgemeineres Interesse beanspruchen, hier einzugeben.

I. Ozon.

Von verschiedenen Seiten wurde ich darauf hingewiesen, dass die beobachteten Erscheinungen im Zusammenhange stehen möchten mit der Bildung von Ozon, welches aus übermangansaurem Kali und Schwefelsäure entstebe. Ich erlaube mir hierauf zu antworten, dass Ozon zwar aus Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure entsteht, dass aber mittels verdünnter Schwefelsäure, wie sie bei meinen Versuchen Anwendung fand, keine Spur davon auftritt. Wir haben das Gas, welches sich beim rubigen Stehen einer 5 prozentigen Kaliumpermanganatlösung, die mit 2½ Vol.-pCt. Schwefelsäure versetzt ist, langsam entwickelt, aufgesammelt und gefunden, dass es vollkommen geruchlos, gänzlich inaktiv ist und irgend welchen Unterschied von gewöhnlichem Sauerstoff nicht zeigt. Zumal die Ozon-Reaktionen blieben gänzlich aus.

II. Die Frage der Einwirkung von Uebermangansäure auf Braunstein.

Einen sehr werthvollen Hinweis verdanke ich einem befreundeten Fachgenossen, welcher mich auf eine jüngst erschienene Arbeit von Morse, Hopkins und Walker aufmerksam machte²⁾), die zunächst eine einfache Erklärung der von uns beobachteten Erscheinungen zu enthalten schien.

Diese Forscher haben gefunden, dass eine Lösung von übermangansaurem Kali unter gewissen Bedingungen durch fein vertheilten Braunstein unter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt wird. Wäre

¹⁾ Diese Berichte 29, 2549.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 401—19. Chem. Centralblatt 1896 II, 12.

diese Zersetzung auch bei den Bedingungen unserer Versuche eingetreten — was, wie hernach gezeigt wird, nicht der Fall war —, so hätte darin eine Erklärung der Erscheinung liegen können. Da nämlich Wasserstoff und Kohlenoxyd als reducirende Körper aus der Lösung der Uebermangansäure Braunstein ausscheiden, und dieser, nach den genannten Autoren, mit Kaliumpermanganat Sauerstoff unter gewissen Bedingungen entwickeln kann, so wäre die gesteigerte Sauerstoffentwickelung in unseren Versuchen vielleicht auf die durch die reducirenden Gase bewirkte Braunsteinbildung zurückzuführen gewesen.

In Wirklichkeit treffen indessen diese Verhältnisse für unsere Versuche nicht zu. Bei diesen wurde, wie hervorgehoben, Wasserstoff und Kohlenoxyd durch übermangansaures Kali [ohne Anwesenheit von Säure] absorbirt, ohne dass irgend nennenswerthe Mengen eines anderen Gases auftraten oder übrig blieben. Ob nun die Morse-Hopkins-Walker'sche Erscheinung bei unseren Säurelösungen eintrete, war durch ein einfaches experimentum crucis zu entscheiden: es musste unsere Säurelösung, genau unter den früheren Versuchsbedingungen, mit soviel Brauneinschlamm versetzt werden, als sich bei uns durch die Wirkung des angewandten Wasserstoffs bildete. Eine solche Lösung musste, falls die Beobachtung der amerikanischen Forscher für unsere Versuche in Betracht käme, auch ohne Schütteln mit Wasserstoff, dieselbe Menge Sauerstoff entwickeln, welche wir mit Wasserstoff erhalten hatten. In Wirklichkeit tritt hiervon indessen nichts ein.

Wir füllten unsere Röhre zunächst wie gewohnt mit 20 ccm saurer Kaliumpermanganatlösung und 40 ccm Wasserstoffgas und schüttelten sie 24 Stunden lang, wobei der Wasserstoff unter Sauerstoffentwickelung oxydiert und reichlich Manganschlamm ausgeschieden wurde. Nun wurde die Röhre geöffnet, die darin enthaltenen Gase durch reine Kohlensäure ersetzt, das Rohr zugeschmolzen und die Flüssigkeit sammelt Schlamm und Gas 24 Stunden lang geschüttelt.

Es trat die kleine Menge von $2\frac{1}{2}$ ccm Sauerstoff auf, die wir auch ohne Wasserstoff immer erhalten, während, wenn der gebildete Manganschlamm die Ursache der Erscheinung wäre, wiederum 20 ccm Sauerstoff hätten erhalten werden müssen.

Die interessante Arbeit von Morse, Hopkins und Walker bezieht sich offenbar auf Versuchs-Bedingungen, welche von den unserigen gänzlich verschieden sind, wie das deutlich aus dem Studium der Original-Abhandlung [das Referat im Centralblatt ist sehr kurz gehalten] hervorgeht. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen daher mit denjenigen der unseren in keinem Zusammenhange.

III. Ist die freiwillige Zersetzung der sauren Kaliumpermanganat-Lösung eine reversible Reaction?

Die hier aufgeworfene Frage ist schon in der ersten Abhandlung besprochen und durch einige Experimente beleuchtet worden. Wir hatten beobachtet, dass man beim Schütteln einer sauren Kaliumpermanganat-Lösung nicht mehr Sauerstoff erhält, wenn man das Schütteln kürzere oder längere Zeit vornimmt. So erhielten wir unter gleichen Bedingungen in 94 und 197 Stunden dieselbe Menge Sauerstoffgas. Lässt man die Zersetzung aber ohne Schütteln in der Ruhe vor sich gehen, so findet, wie damals gezeigt, eine derartige Begrenzung der Reaction keineswegs, weder in offenen, noch in geschlossenen Gefässen statt. Die Sauerstoff-Entwickelung geht vielmehr unbehindert durch viele Tage, Wochen und Monate weiter und erreicht einen unvergleichlich höheren Betrag, als er beim Schütteln jemals erhalten werden kann.

Da beim Schütteln die Sauerstoff-Entwickelung so bald eine Grenze erreicht, hatten wir uns schon neulich die Frage vorgelegt, ob die gebildeten Reductionsproducte der Uebermangansäure im Stande seien, den abgegebenen Sauerstoff wieder aufzunehmen. Die damals mitgetheilten Versuche waren negative. Um nun genau die Bedingungen unserer Original-Versuche einzuhalten, haben wir folgendes Experiment angestellt: Eine Röhre wurde in der üblichen Weise zu $\frac{1}{3}$ mit der sauren Lösung und zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserstoff gefüllt und 24 Stunden lang geschüttelt. Sie musste nun alle diejenigen Reductionsproducte — bekannte oder unbekannte — enthalten, welche bei unseren Versuchen überhaupt gebildet werden. Nunmehr wurde der Gasinhalt aus der Röhre entfernt und durch Sauerstoff ersetzt, während Flüssigkeit und Schlamm unverändert in derselben gelassen wurden. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 24 Stunden lang geschüttelt. Waren die bei unseren Versuchen entstehenden Reductionsproducte befähigt, Sauerstoff zu absorbiren, so hätte nunmehr eine Absorption dieses Gases stattfinden müssen. Eine solche trat indessen nicht ein, vielmehr war die Menge des Sauerstoffgases unverändert geblieben.

Sonach fehlt es bisher an jedem Anhalt, um die »freiwillige« (ohne Anwesenheit von reducirenden Gasen eintretende) Zersetzung der Uebermangansäure als eine reversible Reaction anzusehen. Wieso dieselbe beim Schütteln in geschlossenen Gefässen nach kurzer Zeit ihre Grenze erreicht, während sie bei ruhigem Stehen, gleichviel ob in offenen oder geschlossenen Gefässen, immer weiter fortschreitet, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt und auch auf andere oxydirende Flüssigkeiten ausgedehnt. Weitere Mittheilungen werden später erfolgen, sobald die schon neulich er-

wähnten Untersuchungen von Hrn. Stud. Saam beendet sein werden. Dieselben beschäftigen sich hauptsächlich mit dem zeitlichen Verlauf der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten und haben bisher ergeben, dass derselbe ein regelmässiger ist, dass also — bei unendlich grossem Ueberschusse des Oxydationsmittels — die Absorption der Zeit proportional verläuft, ohne dass, bei Schüttelversuchen, Störungen durch eine Mitwirkung der Gefäßwände zu constatiren waren.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

532. Victor Meyer und W. Molz: Ueber das »Mesitylen aus Aceton«.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 3. December.)

Vor Kurzem wurde von V. Meyer und Pavia¹⁾ nachgewiesen, dass tri-alkylierte Benzole, welche die Substituenten in symmetrischer Stellung enthalten, beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Chloraluminium 2 Acetylreste aufnehmen, während im allgemeinen Benzol und seine alkylirten Homologen — über das besondere Verhalten des *m*-Xylols vergl. man l. c. — beim Behandeln nach der Friedel-Crafts'schen Reaction unter keinen Umständen mehr als einen solchen Rest aufzunehmen vermögen.

Diese Beobachtung hat sich als ein werthvolles Mittel erwiesen, um die Constitution von Kohlenwasserstoffen unter Anwendung sehr kleiner Substanzmengen aufzuklären.

Wie schon neulich mitgetheilt²⁾, habe ich das Mittel benutzt, um die gegenwärtig schwebende Frage nach der chemischen Natur des »Mesitylens aus Aceton« zu entscheiden.

Ist dies »Mesitylen«, wie Hantzsch³⁾ annimmt, ein Gemisch von symmetrischem und einem anderen Trimethylbenzol, so muss es beim Acetyliren mit 6 Gewichtstheilen Chloraluminium außer einem Biacetyl derivat auch ein Monoketon geben; enthält es aber nur den symmetrischen Kohlenwasserstoff, so kann es so nur ein Biketon erzeugen.

Wie schon früher mitgetheilt, konnte ich aus käuflichem Mesitylen kein Monoketon isoliren, und ich habe deswegen die höher siedenden Anteile untersucht, welche beim Fractioniren des Mesi-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2564.

²⁾ Diese Berichte 29, 2568.

³⁾ Diese Berichte 29, 958.