

## 6. H. N. Morse: Die Reduction von Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd.

(Eingegangen am 17. December.)

In Heft 15 dieser Berichte, S. 2549 beschreiben die HHrn. V. Meyer und von Recklinghausen die Entwicklung von Sauerstoff, welche nach der Absorption von Wasserstoff oder Kohlenoxyd durch angesäuerte Lösungen von Kaliumpermanganat auftritt. Sie lassen jedoch die Ursache dieser Reduction der Uebermangansäure zweifelhaft.

Meiner Ansicht nach besteht die Ursache in der Anwesenheit von Mangansuperoxyd in der Lösung, welches während der Oxydation des Wasserstoffs oder des Kohlenoxyds erzeugt wird. Alle Reductionsmittel, und selbst das Hinzufügen von gefällttem Mangansuperoxyd zu der angesäuerten Lösung des Permanganats rufen genau dieselbe Wirkung hervor.

Es ist nur nothwendig, dass eine minimale Quantität des Oxydes zu der Lösung Zutritt erhält, um das Freiwerden von Sauerstoff einzuleiten, welches dann weiter fortschreitet, bis drei Fünftel des activen Sauerstoffs der Uebermangansäure ausgeschieden sind. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Sauerstoff entwickelt, ist wesentlich abhängig von der Temperatur und ferner auch von der Menge des Oxydes und von dem Grade der Acidität der Lösung.

Die Frage nach der Reduction der Uebermangansäure und des Kaliumpermanganates durch gefällttes Manganoxyd ist im hiesigen Laboratorium seit mehreren Jahren erforscht worden, und ein Theil der bereits gemachten Beobachtungen wurde von mir in Gemeinschaft mit zweien meiner Schüler, den HHrn. Hopkins und Walker, im American Chemical Journal, XVIII, No. 5 veröffentlicht. Da die dort gezogenen Schlussfolgerungen sowohl den HHrn. Meyer und von Recklinghausen als auch anderen, welche deren Arbeit kannten, unbekannt geblieben sind<sup>1)</sup>, so will ich hier die Zusammenfassung, welche unserer Abhandlung im American Chemical Journal beigegeben war, nochmals wiederholen:

1. »Uebermangansäure und Kaliumpermanganat werden durch gefällttes Mangansuperoxyd unter Freiwerden von drei Fünfteln des activen Sauerstoffs der Uebermangansäure reducirt«.

2. »Dieser Ursache ist die beobachtete Unbeständigkeit von Kaliumpermanganatlösungen von bekanntem Gehalt zuzuschreiben. Solche Lösungen sollten daher sorgfältig durch Asbest filtrirt und dann verschlossen werden«.

<sup>1)</sup> Die Abhandlung, in welcher die Herren Hirtz u. V. Meyer die Arbeit der Herren Morse, Hopkins u. Walker berücksichtigen (diese Ber. 29, S. 2828) konnte Herrn Morse bei Absendung seiner obigen Mittheilung noch nicht bekannt sein.

3. »Lösungen von Kaliumpermanganat, welche frei sind von suspendirtem Oxyd, zeigen einen hohen Grad von Beständigkeit, sei es dass sie im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht stehen. Im directen Sonnenlicht dagegen werden auch reine Lösungen zersetzt«.

4. »Das durch die vollständige Reduction einer neutralen Kaliumpermanganatlösung entstehende Oxyd enthält sämmtliches Kalium des ursprünglichen Salzes, und die darüberstehende Flüssigkeit ist mit hin neutral«.

5. »Gleichgültig, ob das gefällte Superoxyd durch die langsame Zersetzung einer neutralen Kaliumpermanganatlösung oder durch Hinzufügen von Mangansulfat zu einer angesäuerten Lösung von Uebermangansäure gebildet ist, das Verhältniss von Sauerstoff zu Mangan bleibt darin nur so lange normal (d. h. 2 : 1), als noch nicht reducirtes Permanganat oder Uebermangansäure vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Uebermangansäure oder ihren Salzen verliert das Oxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff«.

6. »Bei Gegenwart von Permanganat oder Uebermangansäure wird der verlorene Sauerstoff wieder aufgenommen«.

Die Experimentaluntersuchung, welche zu den obigen Schlussfolgerungen führte, wurde im Mai 1894 vollendet. Die seitdem weiter geführte Untersuchung hatte die Lösung der folgenden Fragen zum Gegenstand:

1. In welcher Weise beeinflusst die Menge der in der Lösung vorhandenen Säure die Geschwindigkeit der Reduction der Uebermangansäure durch Mangansuperoxyd?

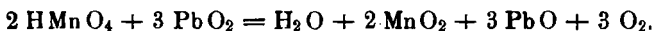
2. In welcher Weise beeinflusst die Menge der Säure die Quantität des Kaliums, welches mit dem bei der Reduction entstehenden Oxyd zusammen niedergeschlagen wird?

3. Wenn das bei der Reduction entstehende Oxyd Sauerstoff verliert, was es thatsächlich spontan selbst bei gewöhnlicher Temperatur thut, welches sind dann die niederen Oxyde, welche dabei entstehen?

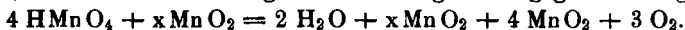
Die Resultate dieser letzteren Arbeit werden in einiger Zeit im American Chemical Journal zur Veröffentlichung gelangen, doch will ich der dortigen Publication in sofern vorgreifen, als ich mittheilen möchte, dass bei der spontanen Abgabe von Sauerstoff durch das gefällte Superoxyd — gleichgültig ob das Oxyd Kalium enthält oder nicht — ein deutliches Bestreben zur Bildung einer Anzahl von Substanzen hervortritt, welche, was das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Mangan betrifft, die Glieder einer homologen Reihe von Oxyden darstellen, die sich um  $5 \text{ MnO}_2$  von einander unterscheiden. Diese Reihe lässt sich in folgender Weise darstellen:  $\text{MnO} \cdot 5 \text{ MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 10 \text{ MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 15 \text{ MnO}_2$ ,  $\text{MnO} \cdot 20 \text{ MnO}_2$  etc.

Ich will hier auch erwähnen, dass die gegenseitige Reduction von Bleisuperoxyd und Uebermangansäure von einem meiner Schüler, E. F. Allen, und mir während der Jahre 1891—1892 theilweise

studirt worden ist. Es wurde damals festgestellt, dass die Reaction bei Gegenwart von Salpetersäure gemäss der folgenden Gleichung verläuft:



Die Resultate wurden, ausser in Form einer Doctordissertation, nicht veröffentlicht, weil wir hofften, die Arbeit später wieder aufnehmen zu können, um aufzuklären, in wieweit die Entwicklung von Sauerstoff von einer Reaction zwischen dem Mangansuperoxyd und der Uebermangansäure herrührt. Der Fall ist offenbar viel complicirter, als der durch die folgende Gleichung wiedergegebene Vorgang:



Wir hielten es daher für das Beste, die letztere Reaction zu untersuchen, ehe wir uns weiter mit der ersteren beschäftigten. Immerhin kann man behaupten, dass die Reaction zwischen Bleisuperoxyd und Uebermangansäure bei Gegenwart von Salpetersäure eine Methode zur Sauerstoffdarstellung bietet, welche anderen Methoden gegenüber den Vorzug hat, dass sich der Gasstrom durch Controllirung der Temperatur, auf welche man die Mischung erwärmt, oder durch eine geeignete Regulirung des Stromes, in welchem man das Permanganat in die Mischung von Bleisuperoxyd und Salpetersäure einführt, recht gut reguliren lässt.

#### 7. L. Gattermann und H. Schulze: Zur Kenntniss der von den Sulfosäuren des $\alpha$ -Naphtols bezw. $\alpha$ -Naphtylamins sich ableitenden Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 29. December).

Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen aus den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtols bezw.  $\alpha$ -Naphtylamins sind in der wissenschaftlichen Literatur die folgenden zwei Gesetze aufgestellt:

1. Ist die Parastellung zur Hydroxyl- bezw. Amido-Gruppe frei, so wird diese durch den Diazoest ersetzt.
2. Ist die Parastellung durch eine Sulfogruppe besetzt, jedoch die Orthostellung frei, so tritt der Diazoest an letztere.

Betrachtet man nun die Constitutionsformeln, welche in neuerer Zeit in der Patentliteratur von technischer Seite für Azofarbstoffe der  $\alpha$ -Reihe aufgestellt sind (vergl. G. Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, dritte Auflage), so findet man, dass bei freier Parastellung sich häufig Farbstoffe der Orthoreihe bilden sollen. Man erkennt leicht, dass dies in allen den Fällen angenommen wird, wo zu der freien Parastellung entweder in dem gleichen Benzolring in Orthostellung, oder in dem zweiten Benzolring in Peristellung eine Sulfogruppe sich befindet.