

Poren ganz zu schliessen. Es gelang mir jedoch nicht, ein Dichterwerden der Magnesia zu erreichen.

Im Ganzen sind die Versuche, die Magnesia als Material für Dampfdichtegefässe und Luftpyrometer zu benutzen, aussichtsreich. Ich wiederhole, dass es bereits gelungen ist, kleine Stücke gasdicht zu brennen. Mit grossen Gefässen sind die Versuche soweit gediehen, dass es nur noch eines genügend grossen Raumes bedarf, von gleicher Temperatur, wie ich sie beim Dichtbrennen der kleineren Stücke anwandte. Es ist wohl Aussicht vorhanden, dass dies in einiger Zeit möglich sein wird, und dann glaube ich, dass meine Vorarbeiten für denjenigen, welcher gasometrische Untersuchungen oberhalb 2000° ausführen will, von Nutzen sein werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 345. Victor Meyer und Ernst Saam: Ueber den zeitlichen Verlauf der Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Es ist bekannt, dass langsam verlaufende Reactionen in tropfbaren Flüssigkeiten zeitlich einen normalen, durch bestimmte Gesetzmässigkeit geregelten Verlauf nehmen, während bei Gasen meistens das umgekehrte der Fall ist. Nur in seltenen Fällen — bei der Verbindung des Chlorknallgases zu Salzsäure unter ganz bestimmten Bedingungen, bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs, des Jodwasserstoffgases durch Erhitzen und in wenigen anderen Fällen — nimmt die Reaction einen zeitlich normalen Verlauf, während häufig — so namentlich bei der langsamen Verbindung von Knallgas zu Wasser — keine Regelmässigkeit zu beobachten ist, sondern der Verlauf der Reaction durch die sich in jedem Versuche anders geltend machende Contactwirkung der Gefässwände in vollständig unregelmässiger Weise geleitet wird. Sehr eingehende Untersuchungen von van t' Hoff, V. Meyer und seinen Mitarbeitern Krause und Askenasy haben dies aufs deutlichste gezeigt. Von Letzteren ist nachgewiesen, dass 2 auf denkbar sorgfältigste Weise gereinigte Knallgasproben, in 2 ganz gleichartige Glasgefässe eingeschmolzen und gleichzeitig in demselben Bade von  $P_2S_5$  Dampf erhitzt, sich oft so verschiedenartig verhalten, dass z. B. bei gleich lange dauernder Erhitzung die eine Kugel kaum 10, die andere 90 oder selbst 100 pCt. Wasser erzeugte.

Da sonach Flüssigkeiten im Allgemeinen zeitlich regelmässig, Gase meistens zeitlich vollkommen unregelmässig reagiren, so erschien es von Interesse zu prüfen, wie der zeitliche Verlauf von Reactionen sich gestalten werde, welche zwischen einem Gase und

einer Flüssigkeit sich abspielen und welche einen so langsamen Verlauf nehmen, dass die Messung der Geschwindigkeit leicht ausführbar ist. Solche Reactionen wurden bisher wenig beobachtet, sind aber durch die Arbeit von V. Meyer und M. v. Recklinghausen näher bekannt geworden und untersucht worden. Ausgezeichnete Beispiele dieser Art sind die Einwirkung von Wasserstoff auf eine Lösung von übermangansaurem Kali und die gleiche Reaction des Kohlenoxydes. Diese beiden Gase werden beim Schütteln mit Permanganatlösung ganz langsam oxydirt, und zwar werden sie, wenn die Lösung neutral oder alkalisch ist, vollständig absorbiert, während bei Anwendung angesäuerter Lösungen des Oxydationsmittels gleichzeitig Sauerstoff entbunden wird.

Die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch neutrale oder alkalische Lösungen von Kaliumpermanganat gab daher ein bequemes Mittel an die Hand, den zeitlichen Verlauf der Auflösung eines Gases durch eine chemisch darauf wirkende Flüssigkeit messend zu verfolgen. Die Versuche wurden möglichst im Anschlusse an diejenigen von V. Meyer und M. von Recklinghausen angestellt.

#### Oxydation von Wasserstoff durch Permanganat.

Zu den Versuchen diente stets eine ausgekochte Lösung von übermangansaurem Kalium und ein aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff. Flüssigkeit und Gas kamen in ein starkwandiges, cylindrisches, in  $\frac{1}{1}$ , ccm getheiltes Reagenzrohr, welches, nach Einfüllung und Ablesung des Gasvolumens bei Atmosphärendruck, mit einem Gummistopfen dicht verschlossen wurde. Das Rohr wurde dann auf eine Schüttelmaschine gebracht und eine gewisse Zeit geschüttelt. Dann wird es unter Permanganatlösung geöffnet und das Niveau der Flüssigkeit, wieder bei Atmosphärendruck, abgelesen. So konnte die Abnahme des Gasvolumens in bestimmten Zeiträumen controllirt werden.

Versuche mit 5-procentiger Permanganatlösung bei 25°

Angewandt wurde stets ein grosser Ueberschuss von Permanganat, ferner — im folgenden Versuche — 33 ccm Wasserstoff. Die beobachteten Volumina waren die folgenden:

Dauer des Schüttelns:	Uebrigbleibender Wasserstoff:
5 Minuten . . . . .	32 ccm
10 » . . . . .	31 »
15 » . . . . .	30 »
20 » . . . . .	29 »
25 » . . . . .	28 »
30 » . . . . .	27 »
35 » . . . . .	26 »
40 » . . . . .	25 »

Es ergab sich also eine regelmässige Abnahme von 1 ccm Gas pro 5 Minuten.

Ein gleiches Resultat erhielten wir bei einem zweiten Versuche, in welchem 9 ccm Wasserstoff angewandt wurden:

Dauer des Schüttelns:	Uebrigbleibender Wasserstoff:
5 Minuten . . . . .	8 ccm
10 » . . . . .	7 »
15 » . . . . .	6 »
20 » . . . . .	5 »
25 » . . . . .	4 »
30 » . . . . .	3 »

#### Versuch mit 2 $\frac{1}{2}$ -procentiger Lösung.

Diese Verringerung der Concentration übte keinen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction aus. Es ergab sich bei Anwendung von 30.3 ccm Wasserstoff folgendes Resultat:

Es blieben unverändert:

	Wasserstoff
nach 5 Minuten . . . . .	29.3 ccm
» 10 » . . . . .	28.3 »
» 15 » . . . . .	27.3 »
» 20 » . . . . .	26.4 »
» 25 » . . . . .	25.4 »
» 30 » . . . . .	24.4 »

Sehr viel geringer wird aber die Geschwindigkeit, wenn man die Verdünnung weiter steigert und die Concentration bis auf  $\frac{1}{2}$  pCt. sinken lässt.

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Uebrigbleibender Wasserstoff in:
5 Minuten . . . . .	13.5 ccm
10 » . . . . .	13 »
15 » . . . . .	12.5 »
20 » . . . . .	12 »
25 » . . . . .	11.6 »

Ein weiterer Versuch mit 16.5 ccm Wasserstoff ergab nach

5 Minuten . . . . .	16 ccm
10 » . . . . .	15.4 »
20 » . . . . .	14.9 »
25 » . . . . .	14.4 »
30 » . . . . .	13.9 »

Bei einem Versuche mit einer  $\frac{1}{10}$ -procentigen Lösung war die Oxydation eine ungemein langsame; erst nach einstündigem Schütteln wurde eine Abnahme von 1 ccm constatirt.

## Versuche mit Kohlenoxyd.

Auch Kohlenoxyd wird durch Permanganatlösung in zeitlich recht regelmässiger Weise oxydirt. Wir verwandten 35.8 ccm reines Kohlenoxyd und schüttelten dasselbe in der früher beschriebenen Weise mit einem grossen Ueberschusse von 5-proc. Permanganatlösung bei 17°. Es ergab sich:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Kohlenoxyd:	Differenz:
5 Minuten . . . . .	33.4 ccm	
10 » . . . . .	31.1 »	2.3 ccm
15 » . . . . .	28.6 »	2.5 »
20 » . . . . .	26.2 »	2.4 »
25 » . . . . .	23.9 »	2.3 »
30 » . . . . .	21.4 »	2.5 »

Es werden also in 5 Minuten je 2.4 ccm oxydirt. Das Kohlenoxyd erweist sich also bei weitem leichter oxydirbar, als der Wasserstoff.

## Versuche mit Methan und seinen Homologen.

Wie bekannt, sind diese Kohlenwasserstoffe bei weitem schwieriger verbrennlich, als der Wasserstoff. Dem entsprechend fanden wir, dass sie auch durch Permanganatlösung bei weitem schwieriger oxydirt werden.

Bei der näheren Prüfung ergab sich, dass dieselben um so schwieriger oxydirt werden, je höher sie in der homologen Reihe stehen.

## Das Methan

war aus Zinkmethyl und Wasser bereitet. Es wurde mit 5-proc. Permanganatlösung geschüttelt. Angewandt wurden 13.3 ccm Gas. Es ergab sich:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Methan:	Differenz:
5 Minuten . . . . .	13 ccm	
10 » . . . . .	12.7 »	0.3 ccm
15 » . . . . .	12.4 »	0.3 »
20 » . . . . .	12.1 »	0.3 »
25 » . . . . .	11.7 »	0.3 »
30 » . . . . .	11.4 »	0.3 »

Es wurden also in je 5 Minuten nur 0.3 ccm Methan oxydirt.

Ein gleiches Resultat wurde erhalten mit Grubengas, welches aus Aluminiumcarbid mit verdünnter Salzsäure dargestellt worden war.

## Aethan.

Dargestellt wurde dasselbe aus Zinkäthyl und Wasser. Mit 5-proc. Permanganatlösung behandelt ergab dasselbe folgende Werthe:

Dauer des Schüttelns in Minuten:	Unverändertes Aethan:	Differenz:
5 Minuten . . . . .	10.75 ccm	0.25 ccm
10 » . . . . .	10.5 »	0.25 »
15 » . . . . .	10.25 »	0.25 »
20 » . . . . .	10 »	0.25 »
25 » . . . . .	9.8 »	0.25 »
30 » . . . . .	9.55 »	0.25 »

Es werden somit in 5 Minuten je 0.25 ccm des Gases oxydirt.

## Propan und Isobutan

werden selbst bei einstündigem Schütteln mit 5-proc. Permanganatlösung kaum merklich oxydirt.

Mit

## Aethylen und Acetylen

konnten keine Messungen vorgenommen werden, da dieselben durch Permanganat fast momentan oxydirt werden.

Es mögen schliesslich noch einige Beobachtungen über das Verhalten von

## Silber-Nitrat und Oxyd

gegen Wasserstoff Platz finden. Die Versuche stellten wir auf Wunsch des Hrn. W. Kühne an, für welchen es bei seinen Versuchen über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Lebenserscheinungen des Protoplasmas von Interesse war, zu erfahren, ob Silbersalze und Silberoxyd durch reinen Wasserstoff reducirt werden.

Wir haben bei diesem Anlass die Angabe, dass reiner Wasserstoff reine Silberlösung reducire, geprüft. Dieselbe ist richtig, allein die Oxydation ist eine sehr langsame. Reiner Wasserstoff wurde mit reiner 30-procentiger Silbernitratlösung in ein graduirtes Gläschen gesperrt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Angewandt wurden 7.1 ccm Wasserstoff. Von diesen blieben

nach 10 Stunden noch 5 ccm,

» 17 » » 3.5 »

übrig. Dass Wasserstoff durch Silbernitratlösung ganz zum Verschwinden gebracht werden kann, haben wir ebenfalls durch einen Versuch festgestellt. 1 ccm reiner Wasserstoff war nach mehrstündigem Schütteln vollständig in Lösung gegangen.

Bei diesen Versuchen scheidet sich graues metallisches Silber an den Gefässwänden ab.

Die Versuche wurden in einer vollkommen dunklen Kammer angestellt.

Aehnliche Versuche nahmen wir auch mit Silberoxyd vor. Ein Schlamm von Silberoxyd und Wasser wurde mit Wasserstoff in eine Röhre eingeschlossen und im Dunkeln geschüttelt. Angewandt wurde ein grosser Ueberschuss von Silberoxyd und eine Temperatur von 17°. Es verschwanden:

in 16 Stunden . . . . .	2 ccm,
» 48 » . . . . .	5 »
» 56 » . . . . .	7 »
» 80 » . . . . .	10 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

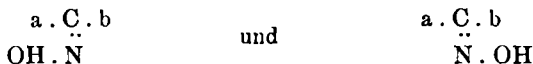
**346. Victor Meyer und W. Scharvin:  
Ueber Hexahydrobenzophenon und seine Oxime.**

(Eingegangen am 24. Juli.)

Eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliche Thatsache ist es, dass unsymmetrische Ketone der Formel



in welchen a und b Kohlenwasserstoffreste darstellen, nur dann zwei raumisomere Ketoxime der Formel:



bilden, wenn a und b beide aromatische Kohlenwasserstoffreste sind; die Isomerie bleibt aus, wenn einer derselben oder beide Kohlenwasserstoffreste aliphatischer Natur sind. Diese Thatsache suchte man dadurch verständlicher zu machen, dass man sie auf die Kleinheit der Fettradicale gegenüber den aromatischen zurückführte und annahm, dass die kleineren Radicale eine grössere Beweglichkeit haben, daher leichter ihre Plätze vertauschen und die Isomerie nicht zum Vorschein kommen lassen. Diese Annahme ist indessen nicht richtig, da, wie Claus<sup>1)</sup> gezeigt hat, auch bei sehr kohlenstoffreichen, also grossen Fettradicale die Isomerie ausbleibt. So geben z. B. das Stearylbenzol und seine Homologen stets nur ein Oxim, obwohl hier das aliphatische Radical viel grösser ist, als das aromatische. Claus erblickt hierin eine Stütze seiner Ansicht, dass die Isomerie der Oxime nicht als eine räumliche aufzufassen sei, sondern mit der

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. N. F. 54, 391 ff.