

Bei dieser Arbeit habe ich mich der lebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Hell, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche, durch Rath und That zu erfreuen gehabt.

Nicht möchte ich schliessen, ohne auch den HHrn. und den Firmen aufs Verbindlichste zu danken, welche mir durch die freundliche Ueberlassung von Substanzen die Untersuchungen sehr erleichterten. Zum Danke verpflichtet bin ich Hrn. Frédéric Reverdin, Hrn. Prof. Graebe und Hrn. Prof. A. Pictet in Genf, Hrn. Prof. Häussermann hier, Hrn. Prof. Richard Meyer in Braunschweig, Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Claisen in Kiel, Hrn. Dr. L. Wöhler in Karlsruhe, ferner den Firmen Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, J. Hauff & Co. in Feuerbach, Schimmel & Co. in Leipzig.

Stuttgart, den 5. Juni 1900.

Laboratorium für allgemeine Chemie.

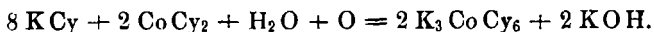
276. W. Manchot und J. Herzog:

Ueber das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromo- verbindungen gegen Sauerstoffgas.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Juni).

Es ist bekannt, dass Kobaltocyankalium an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, indem es in Kobalticyanalkalium übergeht. Das Handbuch von Dammer formulirt die Reaction im Anschluss an Zwenger¹⁾ durch die Gleichung:



Wir haben nun den hierbei aufgenommenen Sauerstoff gemessen und gefunden, dass seine Menge doppelt so gross ist als die vorstehende Gleichung angiebt, also auch doppelt so gross, als zum Uebergang der Kobaltverbindung in die Kobaltform erforderlich wäre.

12.5 g Kobaltsulfat ($\text{Co SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und die Sauerstoffabsorption von je 19.8 ccm nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ -n.-Cyanalkaliumlösung gemessen. Wir bedienten uns hierbei des früher²⁾ beschriebenen Apparates in einer noch etwas vereinfachten Form, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

¹⁾ Ann. d. Chem. 62, 157.

²⁾ Manchot, Habilitationsschrift, Göttingen 1899 (bisher nur separat bei Veit & Comp., Leipzig.). Referat im Chem. Centralblatt 1900, I, 132.

19.8 ccm enthielten 0.1096 g Co. (Gefunden durch elektrolytische Abscheidung und controllirt durch Schwefelsäurebestimmung.) Dieselben konnten für den Uebergang in die Oxydform 0.0149 g Sauerstoff oder 11.6 ccm feuchten Sauerstoffgases bei 15° und 730 mm Druck aufnehmen.

Gefunden.

No.	Absorption ccm	Temperatur	Druck mm	Sauerstoff in g
1	23.2	14.0°	732	0.0299
2	24.0	15.8°	730	0.0306
3	23.9	15.0°	727	0.0305
4	23.4	15.0°	727	0.0298
5	24.1	15.0°	727	0.0307
6	24.7	17.4°	735	0.0315
7	24.7	12.4°	743	0.0326

Die Dauer der Oxydation betrug nur wenige Secunden.

Zur Anwendung kamen:

- bei No. 1. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy-Lösung.
- » No. 2. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 20 ccm concentrirtes Barytwasser.
- » No. 3. 23 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy, d. h. die berechnete Menge KCy.
- » No. 4. Wie No. 3.
- » No. 5. 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 10 ccm 25-procentiger Kalilauge.
- » No. 6. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 30 ccm conc. Barytwasser + 50 ccm 20-procentiger BaCl₂-Lösung.
- » No. 7. 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy verdünnt¹⁾ mit 80 ccm Wasser. Sauerstoffatmosphäre (bei No. 1–6 Luft).

Es muss also bei diesem Oxydationsprocess ein Superoxyd entstanden sein. In der That zeigt die qualitative Probe mit Chromsäure und Aether, sowie mit Titandioxyd deutlich Wasserstoffsuperoxyd an. Letzteres wurde ferner in der Weise nachgewiesen, dass nach beendeter Oxydation die mit alkalischer Ferricyankaliumlösung entwickelte Sauerstoffmenge zurückgemessen wurde.

Ca. 0.6 g krystallisirtes Kobaltchlorür mit überschüssiger ($\frac{1}{2}$ -n.) Cyankaliumlösung versetzt, absorbirten 28.1 ccm und entwickelten 23.6 ccm zurück²⁾.

¹⁾ Diese Variationen des Versuches wurden in der Hoffnung ausgeführt, die Messungen noch genauer zu machen, um so zu einer bequemen Bestimmungsmethode des Kobalts neben Nickel zu gelangen; sie führten jedoch nicht zum Ziele.

²⁾ Das zurückgemessene Volumen darf um mehrere Cubikcentimeter vergrößert werden, sodass Absorption und Entwicklung so gut wie gleich sind. Ich habe bereits früher (l. c.) angegeben, dass die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Ferricyankalium zuweilen nicht befriedigende Resultate giebt. Bei einigen Controllversuchen hat sich nun herausgestellt, dass die von uns benutzte, im Uebrigen sehr zweckmässige Apparatur insofern

Man findet also die ganze Menge des aufgenommenen Sauerstoffs am Schlusse der Operation in Form von Wasserstoffsuperoxyd vor, d. h. die Schnelligkeit der Reaction ist so gross, dass dieses kaum Zeit hat, seinerseits oxydirend zu wirken. Letzteres ist jedoch wohl der Fall, wenn man die Oxydation absichtlich langsam verlaufen lässt.

19.8 ccm der obigen Lösung absorbirten bei $\frac{1}{2}$ -ständiger Dauer der Oxydation nur 12.9 ccm bei 18° und 743 mm und lieferten mit alkalischem Ferricyankalium nur 3.7 ccm zurück.

Es fragt sich nun, ob das Wasserstoffsuperoxyd hier primäres Product ist, oder durch Zersetzung eines Kobaltsuperoxyds entsteht. Zwenger hat bereits beobachtet, dass concentrirte Lösungen von Kobaltocyankalium Wasserstoff entwickeln und den Gewichtsverlust einer solchen Lösung hierbei bestimmt. Wir haben den entwickelten Wasserstoff direct gemessen, da es uns erwünscht war, eine Controlle der vorstehenden Sauerstoffmessungen zu haben. Denn offenbar müssen, wenn das Wasserstoffsuperoxyd durch den nascenten Wasserstoff gebildet wird, die Volumina des entwickelten Wasserstoffs und des absorbirten Sauerstoffs gleich sein. Dies ist in der That der Fall; zum Nachweis benutzten wir den bekannten Apparat zur gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure.

Je 19.8 ccm der obigen Kobalt-Lösung wurden zunächst mit Wasser zum Austreiben der Luft gekocht, dann unter sorgfältigem Luftabschluss mit überschüssigem Cyankalium vermischt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Das Kochen nahm etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch; die Resultate sind daher nicht sehr genau, aber für den Zweck ausreichend.

	Wasserstoffvolumen	Temperatur	Druck
1.	23.2	12.4°	756 mm
2.	24.2	15.3°	753 »

Die auf diese Weise bereiteten Kobalticyankalium-Lösungen waren fast farblos, während die durch Luftoxydation erhaltenen meist mehr oder weniger stark gelb gefärbt waren. Als Uebergangsfarbe trat im letzteren Falle dazwischen eine weinrothe Färbung auf, die zuweilen auch am Schluss der Operation sich einige Zeit hielt. Durch Kochen

das Deficit verschuldete, als dabei ein verhältnissmässig langsames Vermischen der H_2O_2 -Lösung und der Ferricyankaliumlösung unvermeidlich war. Das Deficit war um so grösser (über 20 pCt.), je concentrirter die verwendete Kalilauge war. Sorgte man dagegen für momentane Durchmischung der beiden Reagentien, so stimmte das Resultat mit dem bei der Zersetzung durch Permanganat gefundenen überein. Vielleicht wird durch die zugefügten Salze katalytisch die Umsetzung von H_2O_2 in $H_2O + O$ angeregt. Eine nähere Beschäftigung mit diesen schwierig zu controllirenden Verhältnissen kam für uns im Hinblick auf eine inzwischen erschiebene Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck (Z. f. phys. Chem. 31, 258) nicht in Betracht. M.

sowie durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Chlorammonium-Lösung konnte sie zum Verschwinden gebracht werden, scheint also durch eine Nebenreaction veranlasst zu sein.

Die beim Kobaltcyanür gemachten Erfahrungen legten die Frage nahe, ob auch für die Chromverbindungen das Gleiche gilt, da ja auch diese Wasser zersetzen, wie für das Hydroxydul schon Moberg und Peligot, für Chromchlorür Berthelot und Peters beobachtet¹⁾ haben, zumal auch ein Cyandoppelsalz der Oxydulform bekannt ist, welches leicht in die Oxydform übergeht. Die Wasserstoffentwicklung erfolgt aus kochender Chlorürlösung ziemlich leicht, aber auch schon in der Kälte namentlich bei Gegenwart von platinirtem Platin²⁾.

Der folgende Versuch ist zur Demonstration dieser Eigenthümlichkeit des Chroms geeignet und mag deshalb angeführt werden. In dem zuletzt erwähnten Apparat wird Chrom-Metall zunächst mit Wasser gekocht, bis die Luft ausgetrieben ist, dann wird aus dem Tropftrichter³⁾ Salzsäure zugelassen. Alsbald tritt eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff ein, welcher in grossen Blasen in dem vorgelegten Messrohr aufsteigt. Nach wenigen Minuten, sobald alles Metall gelöst ist und die Flüssigkeit eine schön blaue, an Kupfersulfat erinnernde Färbung angenommen hat, bricht diese Entwicklung plötzlich ab. Erhitzt man nun weiter, so steigen jetzt in dem Messrohr sehr fein vertheilte Bläschen empor, während die Farbe der Flüssigkeit rasch in Grün übergeht. Diese zweite, anfangs ziemlich lebhafte Gasentwicklung wird allmählich immer langsamer, sodass auch nach $\frac{3}{4}$ - bis ein-stündigem Kochen das Gesamtvolumen des aufgefundenen Wasserstoffs noch nicht drei Aequivalente beträgt. Auch beim Kochen von Chromoacetat und Chromocyankalium mit Wasser haben wir Wasserstoffentwicklung beobachtet.

In einer Chromlösung ist also nascenter Wasserstoff reichlich vorhanden. Dennoch konnten wir in keinem Versuche bei der Autoxydation von Chromochlorür, Chromoacetat, Chromocyankalium und Chromhydroxydul, Wasserstoffsuperoxyd beobachten, wobei wir zur Bereitung der Chromlösung sowohl von Chrommetall wie von Chromalaun ausgingen. Andererseits führt Peligot⁴⁾ an, dass bei der Oxydation von CrCl_2 durch Sauerstoffgas $\frac{1}{2}$ O aufgenommen werde. Wir fanden das gleiche Resultat und dazu, dass die Sauerstoffabsorption auch nicht grösser war, wenn wir einen »Acceptor«⁵⁾ wie arsenige

¹⁾ Moberg, Journ. für prakt. Chem. 43, 126; Peligot, Jahresber. (Berzelius) 25, 151, 307. Ann. de chim. et de phys. (III) 12, 528. — Berthelot, Compt. rend. 127, 24 (1898); Peters, Zeitschr. für phys. Chem. 26, 216.

²⁾ Peters, loc. cit.

³⁾ s. Kratschmer, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 608.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. (III) 12, 539, vgl. auch Berthelot, l. c.

⁵⁾ Engler, diese Berichte 33, 1097.

Säure und Indigosulfosäure zum Wegfangen etwaigen Superoxydsauerstoffs zusetzen¹⁾).

Wir kommen dadurch zu folgender Auffassung der beiden Prozesse. Für das Kobaltocyankalium ist zunächst noch zu berücksichtigen, dass man die Wasserstoffentwicklung auch in so verdünnten Lösungen, wie die oben verwendeten, durch platinirtes Platin hervorrufen kann, die Entwicklung ist jedoch, wie auch Peters angiebt, eine recht träge; die Umwandlung in die Kobaltiform durch Sauerstoff erfolgt unter den gleichen Bedingungen dagegen äusserst rasch. Da ferner das Kobalticyanid durch nascenten Wasserstoff (Natriumamalgam) sehr leicht reducirt wird, so wird es wahrscheinlich, dass die Reaction je nach den Bedingungen eine mehr oder weniger unvollständige ist, d. h. ein Gleichgewichtszustand zwischen der Zersetzung von Wasser durch das Kobaltocyanid und der umgekehrten Reaction eintritt, dessen Einstellung wie in anderen Fällen durch platinirtes Platin, welches die Uebersättigung beseitigt, beschleunigt wird, während dagegen die Entfernung des einen Reactionsproductes (H) in Form von Wasserstoffsuperoxyd eine sehr rasche und fast vollständige Umwandlung zur Folge hat. Die Sauerstoffabsorption ist also hier ein secundärer Vorgang, wie man denn auch den ganzen absorbirten Sauerstoff am Schlusse in Form von Wasserstoffsuperoxyd noch vorfindet. Daneben mag das Kobaltosalz vielleicht eine sehr geringe Menge Sauerstoff direct aufnehmen, ihr Betrag kann jedoch wegen der geringen Geschwindigkeit dieser Reaction nur sehr klein sein, weil inzwischen die andere Reaction die ganze oxydable Substanz schon verbraucht hat. So oxydiren sich auch Kobaltohydroxyd und ammoniakalische Kobaltlösungen nur sehr langsam.

Bei den Chromoverbindungen dagegen liegt der Fall gerade umgekehrt. Die directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chromoverbindung erfolgt so rasch, dass die nebenher laufende Zersetzung des Wassers durch das Chromosalz nur einen geringen Betrag erreichen kann. Letzterer wird dann grösser sein, wenn das Chlorür, wie bei gasanalytischen Operationen, im Ueberschuss vorhanden ist.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dass die geringe Menge Wasserstoff, welche während der Oxydationsdauer entsteht, eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches jedoch sofort von der noch unverbrauchten Substanz verschluckt wird und sich dadurch unserer Beobachtung entzogen hat. Wesentlich ist nur, dass diese Wasserstoffsuperoxydmenge keine erhebliche, etwa annähernd 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Sauerstoff, sein kann, weil dann jedenfalls

¹⁾ Ueber die Einzelheiten dieser Versuche wird Hr. Herzog später in seiner Dissertation berichten.

ein erheblicher Bruchtheil am Schlusse der Operation sich noch hätte vorfinden müssen¹⁾.

Diese Erklärung setzt voraus, dass eine glatte Spaltung des Sauerstoffmoleküls hier auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, während vielen anderen, namentlich organischen Substanzen gegenüber das Sauerstoffmolekül als Ganzes reagirt und sich entweder als solches, wie Engler für eine Reihe von Fällen gezeigt hat, direct an die oxydable Substanz anlagert, oder in anderen Fällen einzelne locker gebundene Wasserstoffatome abspaltet, indem es mit ihnen zu Wasserstoffsperoxyd zusammentritt (Manchot, l. c.). Diese Annahme einer primären, glatten Spaltung des Sauerstoffmoleküls im Moment der Oxydation, führt freilich zur Formulirung polymolekularer Reactionen, welche selten sind.

Quantitative Untersuchungen des Reactionsmechanismus in geeigneten Fällen dieser Art könnten hier vielleicht nähere Aufschlüsse geben und sollen späterhin in Angriff genommen werden.

Diese beiden wasserstoffentwickelnden Flüssigkeiten sind ferner noch instructiv im Hinblick auf die von Traube bevorzugte Annahme, dass die Autoxydationen indirect durch Spaltung des Wassers zu Stande kommen, da gerade sie zeigen, dass jene Annahme nur in einigen ganz speciellen Fällen zutrifft²⁾.

Wir haben schliesslich zum Vergleich noch ein möglichst einfaches Beispiel herangezogen, das Eisenhydroxydul, welches ja Wasser ebenfalls zu zerlegen vermag, da es Wasserstoff an Körper wie Indigo anlagert. Als wir die Sauerstoffmenge, welche eine Ferrolösung von bekanntem Gehalt nach Zusatz von überschüssigem carbonatfreiem Alkali oder Barytwasser³⁾ aufnimmt, maassen, fanden wir stets nur soviel Absorption, wie dem Uebergang von Ferro- in

¹⁾ Zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse würde die Messung der betreffenden Reductionspotentiale — von Peters schon einmal versucht — von grossem Interesse sein.

²⁾ Ein interessanter Fall der Wasserzersetzung durch ein Metallhydroxyd ist vor Kurzem von Muthmann auch beim Molybdän beobachtet worden. Diese Berichte 31, 2612.

³⁾ Die Absorption lässt sich dann durch sehr kurzes Schütteln beendigen, während der durch kohlen-saures Alkali gefällte Niederschlag sehr viel beständiger ist. Das durch Luft-Oxydation entstehende Eisenhydroxyd löst sich in kalter, verdünnter Salz- und Schwefel-Säure nur langsam auf; wenn es sich durch tagelanges Stehen allmählich gebildet hatte, war es sogar durch kochende, verdünnte Schwefelsäure nur sehr schwierig in Lösung zu bringen. Eine nähere Beschäftigung mit demselben unterblieb schon mit Rücksicht auf die bekannten Untersuchungen van Bemmelen's.

Ferri-Verbindung entspricht, auch wenn ein Acceptor¹⁾ zugesetzt wurde, was in Anbetracht der in anderen Fällen, z. B. beim Natriumsulfit, gemachten Beobachtungen nicht so ganz selbstverständlich war. Auch trat Wasserstoffsperoxyd dabei nicht auf. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt demnach auch hier durch directe Einwirkung desselben auf die oxydable Substanz unter Spaltung des Moleküls.

277. W. Muthmann und E. Baur: Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bekanntlich besitzen die Oxyde und Salze einiger der seltenen Erdmetalle die merkwürdige Eigenschaft, unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen intensiv zu leuchten und ein Phosphorescenzlicht auszusenden, welches bei der Zerlegung ein schönes, aus zahlreichen, mehr oder minder scharf begrenzten Banden und Linien bestehendes Spectrum liefert. Diese Erscheinung ist namentlich von Crookes, dem Entdecker derselben, als werthvolles Mittel zur Erkennung und Charakterisirung der betreffenden Elemente benutzt worden; auch wir haben uns bei unseren Arbeiten über die seltenen Erden Luminescenz mit gutem Erfolge bedient und die Erfahrung gemacht, dass das Spectrum derselben gegebenen Falles ein ebenso schätzbares Mittel darbietet, um sich über den Fortschritt der Fractionirung zu unterrichten, wie dies die Absorptionsspectren für die bunten Erden thun. Wir möchten an dieser Stelle unsere Beobachtungen kurz mittheilen, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil in letzter Zeit die Luminescenz-Spectren bei einigen über die seltenen Erden arbeitenden Chemikern etwas in Misscredit gekommen zu sein scheinen, hauptsächlich wohl in Folge einer Behauptung von Lecoq de Boisbaudran, dass das Leuchten, namentlich im Falle der Yttria, nicht der Erde eigenthümlich ist, sondern von Verunreinigungen derselben herrührt; eine Meinung, welche wir, wie aus dem Folgenden hervorgeht, keinesfalls theilen können.

¹⁾ Bei Zusatz von indigosulfosaurem Natrium war die Absorption allerdings etwas grösser; allein dies erklärt sich aus der Fähigkeit des Eisenhydroxyduls, an Indigo labile Wasserstoffatome anzulagern, welche durch Sauerstoff in Form von Wasserstoffsperoxyd herausoxydirt werden. Wir haben, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll, die Oxydation von Indigoweiss zu Indigo durch Luftsauerstoff untersucht und gefunden, dass hierbei ebenfalls auf 1 Molekül verbrauchten Sauerstoff 1 Atom »activirt« wird oder 1 Molekül Wasserstoffsperoxyd entsteht.