

**404. Adolf Baeyer und Victor Villiger:**  
**Ueber die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoff-**  
**superoxyd und auf die Caro'sche Säure.**

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. August.)

**Der Berthelot'sche Versuch.**

In der Abhandlung über Benzoylwasserstoffsperoxyd haben wir <sup>1)</sup> auf Grund eines Versuches von Berthelot <sup>2)</sup> die Ansicht desselben, dass die Reduction des Permanganats durch eine vorübergehende Bildung von Wasserstofftrioxyd zu erklären sei, zur Deutung des Verhaltens der Derivate des Wasserstoffsperoxyds benutzt.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes haben wir diesen Versuch wiederholt, sind aber nicht im Stande gewesen, ihn zu bestätigen.

Berthelot vermischte eine 2-procentige Permanganatlösung mit dem gleichen Volumen einer Schwefelsäure, welche auf 1 Molekül Schwefelsäure 3 Moleküle Wasser enthielt, und brachte die auf  $-12^{\circ}$  abgekühlte Flüssigkeit zu einem mit dem gleichen Volumen obiger Schwefelsäure versetzten und auf dieselbe Temperatur gebrachten 0.53-procentigen Wasserstoffsperoxyd, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und zwar liess er das Permanganat schnell und dann tropfenweise zufließen. Er sagt dann ferner: »Cette décoloration a lieu sans qu'il se produise d'effervescence. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se développer une vive ébullition. La liqueur, une fois ramenée à la température ordinaire, n'agit plus ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iode de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée. Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans des liqueurs fortement acides, donne naissance à un composé incolore, stable à  $-12^{\circ}$  dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif et la totalité de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé?« Berthelot beantwortet diese Frage damit, dass diese Substanz wahrscheinlich das Wasserstofftrioxyd  $H_2O_3$  ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1711.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 21, 176. In der vorigen Mittheilung steht irrtümlich S. 76.

Beim Durchlesen der Beschreibung dieses Versuches fällt schon auf, dass Berthelot sich nur auf den blossen Augenschein beschränkt und die Entwicklung des Sauerstoffs nicht durch das Auffangen desselben verfolgt hat. Der Gedanke liegt daher nahe, dass es sich bei seinem Versuche nur um eine Uebersättigungserscheinung handelt.

Mit Gasen übersättigte Flüssigkeiten verlieren in der Ruhe das Gas äusserst langsam, bewegt man sie aber gelinde, so wird der Zustand der Uebersättigung schneller aufgehoben, und es findet eine allmählich abnehmende Gasentwicklung statt. Wenn nun in dem von Berthelot dargestellten Gemisch eine bei  $-12^{\circ}$  beständige Verbindung  $H_2O_3$  befindlich wäre, so dürfte bei dieser oder bei einer noch niedriger gelegenen Temperatur beim gelinden Bewegen keine erhebliche Gasentwicklung eintreten, während bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit sich wie eine übersättigte Sauerstofflösung verhalten müsste.

Wir fanden nun, dass, wenn man bei dem Berthelot'schen Versuch die Flüssigkeit gelinde bewegt und das entwickelte Sauerstoffgas auffängt, die Geschwindigkeit der Entwicklung bei  $-16^{\circ}$  und bei  $+15^{\circ}$  in ganz ähnlicher Weise verläuft, nur in der Kälte begreiflicher Weise etwas langsamer. Beim Zufließen der Permanganatlösung findet auch bei  $-16^{\circ}$  eine sehr lebhafte Gasentwicklung statt, dieselbe hörte bei zwei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen bei  $-16^{\circ}$  nach etwa 20 Minuten, bei  $+15^{\circ}$  nach etwa 10 Minuten auf, und beide Versuche ergaben dieselbe,  $\frac{1}{2}$  der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff.

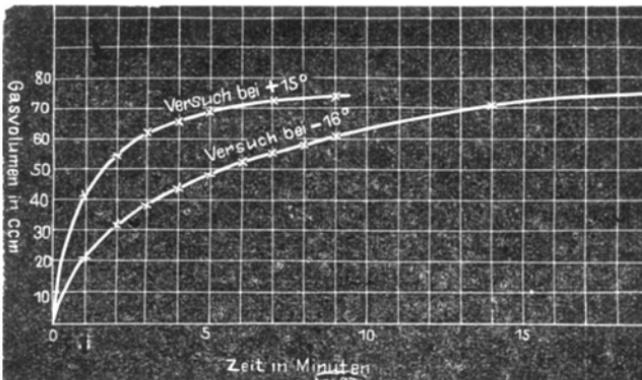
Der Berthelot'sche Versuch beruht daher auf einer Uebersättigungserscheinung, und es verliert dadurch die Hypothese von der Existenz eines Wasserstofftrioxyds die experimentelle Grundlage.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Ein 100 ccm enthaltender Erlenmeyer-Kolben wurde mittels eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem Gasleitungsrohr versehen, welches gestattete, das entwickelte Gas über Wasser aufzufangen. Der Kolben wurde mit 40 ccm einer Mischung gleicher Volumen von reinem, 0.5-procentigem Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure ( $SO_4H_2 + 3H_2O$ ) beschickt, auf  $-16^{\circ}$  abgekühlt und eine vorsichtig unter Eiskühlung dargestellte Mischung von gleichen Volumen 2-procentiger Permanganatlösung und derselben Schwefelsäure nach vorheriger Abkühlung auf  $-16^{\circ}$  anfangs schnell, dann tropfenweise zugegeben, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass der Umstand, ob die Flüssigkeit ganz farblos geblieben oder schwach rosa gefärbt ist, keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Flüssigkeit wurde während der ganzen Dauer des Versuchs mit der Hand in kreisförmiger Bewegung erhalten und das entwickelte Gasvolumen

von Minute zu Minute gemessen. Bei einer Temperatur von  $+15^{\circ}$  wurde genau ebenso verfahren. Nach Abzug des Volumens der eingeführten Flüssigkeit erhielten wir folgende Werthe für das Volumen des entwickelten Sauerstoffs als unmittelbares Resultat der Ablesung:

Minuten	ccm Sauerstoff		Minuten	ccm Sauerstoff Versuch bei $-16^{\circ}$
	Versuch bei $-16^{\circ}$	Versuch bei $+15^{\circ}$		
1	21.5	42	11	64.5
2	32	55	12	66.5
3	38.5	61.5	13	68.5
4	44	66.5	14	70.5
5	48.5	68.5	15	71.5
6	53	71	16	72.5
7	56	72.5	17	73.5
8	58.5	73	18	74
9	60	73.5	19	75.5
10	62.5	—		

Der Endwerth betrug bei dem Versuch bei  $-16^{\circ}$ , auf die Normalbedingungen reducirt, 65.0 ccm, bei dem Versuch bei  $+15^{\circ}$  64.1 ccm, während sich theoretisch aus dem angewandten Wasserstoff-superoxyd 65.9 ccm entwickeln können. Man sieht hieraus, dass die ganze, der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff bei  $-16^{\circ}$  in 20 Minuten entwickelt wird, was die Annahme eines bei dieser Temperatur beständigen Wasserstofftrioxyds ausschliesst.



Trägt man die Minuten auf der Abscissen- und die Cubikcentimeter entwickelten Sauerstoffs auf der Ordinaten-Axe auf, so erhält man ein deutliches Bild von der Geschwindigkeit der Entwicklung. Die Curven, welche dem Versuch bei  $-16^{\circ}$  und  $+15^{\circ}$  entsprechen, gleichen sich völlig, nur ist die Erstere begreiflicher Weise etwas gestreckter.

## Der Bach'sche Versuch.

Bach<sup>1)</sup> hat jüngst Versuche über die Einwirkung von Permanganat auf die Caro'sche Säure veröffentlicht, welche ihm dafür zu sprechen scheinen, dass in Letzterer Wasserstofftetraoxyd enthalten sei.

Wir haben seine Versuche wiederholt und dabei gefunden, dass die Beobachtungen zwar richtig sind, die Interpretation derselben aber nach den von uns aufgefundenen Thatsachen nicht annehmbar erscheint.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass man Wasserstoffsperoxyd mit Permanganat titriren kann, und dass die entwickelte Menge Sauerstoff genau die doppelte des von dem Permanganat abgegebenen beträgt. Bach hat nun gefunden, dass ein Gemenge von Wasserstoffsperoxyd und concentrirter Schwefelsäure, in welchem Caro'sche Säure enthalten ist, mehr Sauerstoff entwickelt, als der doppelten von dem Permanganat abgegebenen Menge entspricht.

Wir haben hierzu Folgendes zu bemerken. Bach hat seine Caro'sche Säure durch Vermischen von 15 ccm einer 2.69-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure dargestellt und beruft sich dabei auf unsere Angabe<sup>2)</sup>, dass man durch Vermischen von Wasserstoffsperoxydlösung mit concentrirter Schwefelsäure eine dem Caro'schen Reagens ähnlich wirkende Flüssigkeit bekommt. Wir haben aber nicht gesagt, dass die ganze Quantität des Wasserstoffsperoxyds von concentrirter Schwefelsäure in die Caro'sche Säure verwandelt wird, sondern nur, dass die Mischung Caro'sche Säure enthält. In der That kann man in dem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd und concentrirter Schwefelsäure, in welchem Letztere die Concentration  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzt, nach der Verdünnung mit Wasser immer noch Wasserstoffsperoxyd nachweisen<sup>3)</sup>.

Da Bach demnach bei seinem Versuch ein Gemenge von Caro'scher Säure und Wasserstoffsperoxyd angewendet hat, haben wir zunächst das Verhalten der reinen Caro'schen Säure gegen Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure studirt.

In demselben Apparat, den wir oben beschrieben haben, wurde Permanganatlösung in die Caro'sche Säure eingetropf, und die Quantität des entwickelten Sauerstoffs gemessen. Zur Darstellung:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1506.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 124.

<sup>3)</sup> Berthelot hat übrigens, wie wir nachträglich gesehen haben (Ann. chim. phys. [5] 14, 360), zuerst beobachtet, dass eine Schwefelsäure von der Concentration  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  auf Wasserstoffsperoxyd einwirkt. Er hielt das Product aber für Ueberschwefelsäure. Höchst wahrscheinlich war die Verbindung, die M. Traube (diese Berichte 24, 1764; 25, 95) für  $\text{SO}_4$  angesehen hat, ebenfalls Caro'sche Säure.

der Caro'schen Säure wurden 20 g Kaliumpersulfat mit 80 g concentrirter Schwefelsäure verrieben, 10 Minuten stehen gelassen, die Mischung auf viel zerstoßenes Eis gegossen und auf ca.  $\frac{1}{4}$  L verdünnt. Die so dargestellte Lösung enthielt keine Spur von Wasserstoffsperoxyd, wie die Prüfung mit Titanschwefelsäure ergab. Die jodometrische Titration ergab einen Gehalt von 3.49 mg activem Sauerstoff pro Cubikcentimeter. Für jeden Versuch wurde ferner eine Permanganatlösung bereitet, welche Schwefelsäure ungefähr in der Concentration der angewendeten Caro'schen Säure (um jede Erwärmung zu vermeiden) enthielt und pro Cubikcentimeter mit Wasserstoffsperoxyd 1 ccm Sauerstoff entwickelte. Zu diesem Zweck wurde eine Permanganatlösung hergestellt, von der 10 ccm 17.87 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung entsprachen, von der also jeder Cubikcentimeter im Stande war, mit Wasserstoffsperoxyd 2 ccm Sauerstoff zu entwickeln. Diese Lösung wurde dann kurz vor dem Versuch mit dem gleichen Volum einer etwa 27-procentigen Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt.

Von dieser Lösung gaben 20 ccm, mit angesäuertem Wasserstoffsperoxyd behandelt, in dem Apparat 19.55 anstatt 20 ccm Sauerstoff, wenn so lange geschüttelt wurde, bis das Gasvolum nicht mehr zunahm. Das Resultat ist also ein befriedigendes, wenn man berücksichtigt, dass die Quantität Sauerstoff wegen seiner Löslichkeit etwas geringer gefunden werden muss.

Die Versuche, welche bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, ergaben nun, dass Bach zwar insofern Recht hat, als eine gewisse Menge Permanganat mit Caro'scher Säure mehr Sauerstoff entwickelt, als mit Wasserstoffsperoxyd, dass diese Mehrentwicklung aber nicht auf einer glatten chemischen Reaction, sondern auf einem katalytischen Zerfall der Caro'schen Säure beruht. Dies Volum des von einer gleichen Quantität Permanganat entwickelten Sauerstoffs hängt nämlich ganz von der Temperatur ab, vorausgesetzt, dass bis zum Schluss ein Ueberschuss von Caro'scher Säure vorhanden ist, und beträgt bei 0° ungefähr das 2.5-, bei 18° das 3.5-, bei 34° das 4.5-fache des Volums, welches dieselbe Menge Permanganat mit Wasserstoffsperoxyd entwickelt.

Der katalytische Zerfall der Caro'schen Säure wird durch die Gegenwart von Mangansulfat bedingt, denn Permanganat ist in saurer Lösung so gut wie ohne Wirkung auf die Caro'sche Säure. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten blieb bei den verschiedenen Temperaturen 5—9 Minuten unverändert, und es war auch während dieser Zeit keine Gasentwicklung zu bemerken. Diese trat nach dieser Zeit allmählich ein, wuchs schnell, verlief dann allmählich abnehmend, wie bei dem Berthelot'schen Versuch, und war beim Umschütteln in 15—20 Minuten beendet.

Das verschiedene Verhalten der Caro'schen Säure und des Wasserstoffsperoxyds gegen Permanganat erklärt sich dadurch, dass das Wasserstoffsperoxyd nicht im Stande ist, einmal gebildetes Manganosulfat wieder zu oxydiren, während das Caro'sche Reagens, mit Manganosulfat gemischt, sich roth färbt, unter Bildung von Manganisulfat. Dieses Manganisulfat wirkt dann katalysirend auf die Caro'sche Säure ein und zersetzt dieselbe unter Sauerstoffentwicklung allmählich. Ausser diesem Vorgang scheint sich aber noch ein anderer abzuspielden. Wir haben nämlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man dem Gemisch von Permanganat und Caro'scher Säure von vornherein Manganosulfat zusetzt, die Sauerstoffentwicklung gleich beginnt, aber viel langsamer — die Zersetzung war anstatt in 20 Minuten erst nach 3 Stunden beendet — verläuft, ohne dass eine erhebliche Vermehrung des entwickelten Sauerstoffs zu bemerken war. Es scheint demnach, dass eine geringe Menge von Manganosulfat schneller katalysirend wirkt, als eine grosse, was vielleicht dadurch zu erklären ist, dass bei Ueberschuss von Manganosulfat nur das langsamer wirkende Manganisulfat entsteht, während eine geringere Menge in eine höhere, energischer wirkende Oxydationsstufe des Mangans übergeführt wird.

Bach hat bei seinem Versuch ein Gemenge von Wasserstoffsperoxyd und Caro'scher Säure angewendet, er konnte daher das Ausbleiben der Reaction in den ersten Minuten nicht beobachten, und musste auch weniger Sauerstoff finden, als wir. Er fand in der That nur das 1.7-fache bei 6°, während er bei Anwendung der reinen Caro'schen Säure bei dieser Temperatur nach unseren Versuchen etwa das Dreifache hätte finden müssen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Versuchstemperatur	0°	0°	18°	34°
Sauerstoffverhältniss Caro'sche Säure: $\text{KMnO}_4$	4:1	10:1	4:1	6:1
Caro'sche Säure	16.5 ccm	41 ccm	16.5 ccm	24.7 ccm
Permanganatlösung	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm
Beginn der Sauerstoffentwicklung nach:	9 Minuten	9 Minuten	5 Minuten	7 Minuten
Dauer der Sauerstoffentwicklung	20 »	20 »	20 »	15 »
Sauerstoffvol., reducirt Theoret. Menge Sauerstoff, welche das angewandte Permanganat mit Wasserstoffsperoxyd entwickeln würde	26.11 ccm	25.53 ccm	35.61 ccm	46.35 ccm
	10 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm

Schliesslich bemerken wir, dass wir uns den Vorgang bei der Einwirkung der Uebermangansäure auf eine schwefelsäurehaltige Lösung der Caro'schen Säure ungefähr folgendermassen vorstellen. Beide Substanzen sind im reinen Zustande ohne Einwirkung auf einander, die Caro'sche Säure zerfällt aber von selbst, wenn auch nur langsam, durch Hydrolyse in Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd. Letzteres reducirt eine geringe Menge der Uebermangansäure zu Manganosulfat, welches dann gleichzeitig von der Uebermangansäure und dem Caro'schen Reagens zu irgend einer höheren intermediären Oxydationsstufe des Mangans oxydirt und dadurch befähigt wird, katalysirend auf die Caro'sche Säure einzuwirken. Die Menge des gebildeten Manganosulfates nimmt so stetig zu, und damit die Stärke der katalytischen Wirkung, bis, in Folge der oben beschriebenen hemmenden Wirkung eines zu grossen Ueberschusses an Manganosulfat, ein Maximum erreicht wird.

#### Zusammenfassung der Resultate.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass weder der Versuch von Berthelot, noch der von Bach eine experimentelle Stütze für die Annahme der Existenz eines Wasserstoff-Tri- oder -Tetra-Oxyds zu geben im Stande ist. Es müssen daher die für die Erklärung der Sauerstoffentwicklung beim Zusammentreffen von Uebermangansäure mit Wasserstoffsperoxyd oder Derivaten desselben aufgestellten Hypothesen einer erneuten Prüfung unterworfen werden. Es sind dies folgende drei:

1. Schönbein's Ansicht. Uebermangansäure und Wasserstoffsperoxyd geben gleichzeitig atomistischen Sauerstoff ab, der sich zu molekularem Sauerstoff verdichtet. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher zur Hälfte vom Permanganat und zur Hälfte vom Wasserstoffsperoxyd her.

2. Ansicht von Weltzien und M. Traube. Die Uebermangansäure oxydirt den Wasserstoff des Wasserstoffsperoxyds zu Wasser, es stammt daher der entwickelte Sauerstoff ganz von dem Wasserstoffsperoxyd her.

3. Ansicht von Berthelot. Die Uebermangansäure oxydirt das Wasserstoffsperoxyd zu Wasserstofftrioxyd, welches in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher wie bei 1 zur Hälfte von beiden Reagentien her.

#### Schönbein's Ansicht.

Nach dieser Theorie wirken beide Substanzen als Oxydationsmittel. Das Wasserstoffsperoxyd ist aber kaum als Oxydationsmittel zu bezeichnen, da es im reinen Zustande verdünnte Jodwasserstoffsäure nur sehr allmählich zersetzt. Ferner sollten stärker

oxydirend wirkende Derivate des Wasserstoffsuperoxyds, wie z. B. die Caro'sche Säure, noch leichter das Permanganat oxydiren und Sauerstoff entwickeln. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall, indem Letztere Permanganat überhaupt nicht angreift. Diese Ansicht wird daher durch die Thatsachen nicht unterstützt.

#### Berthelot's Ansicht.

Berthelot nimmt an, dass das Wasserstoffsuperoxyd von der Uebermangansäure zu Wasserstofftrioxyd oxydirt wird, welches dann in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Die hypothetische Bildung des Wasserstofftrioxyds ist eine Annahme, welche eine Stütze in der Bildung des Kaliumpolysulfids beim Zusammentreffen von Schwefel und Kaliumsulfid, sowie in der von Schöne<sup>1)</sup> beobachteten Bildung von Kalium-Tri- oder -Tetra-Oxyd beim Verdunsten einer mit Kali versetzten Wasserstoffsuperoxydlösung, findet. Sie entbehrt dagegen, wie wir oben dargethan haben, einer thatsächlichen Unterlage, und man muss daher die Entscheidung der Frage, ob der Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds eine Anziehung auf den Sauerstoff der Uebermangansäure ausübt, unserer Meinung nach der Zukunft überlassen. Dass die Uebermangansäure nicht auf die Caro'sche Säure einwirkt, dürfte nicht gegen die Richtigkeit dieser Ansicht sprechen, da es wohl denkbar ist, dass der stark negative Rest dieser Substanz der Aufnahme von Sauerstoff durch die O.O.H-Gruppe Widerstand leistet.

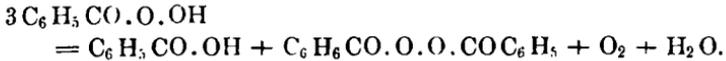
#### Ansicht von Weltzien und M. Traube.

Nach diesen Forschern soll die Wirkung der Uebermangansäure auf Wasserstoffsuperoxyd darauf beruhen, dass Ersteres den Wasserstoff des Letzteren zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff des Letzteren entweicht. Hiernach würde also das Wasserstoffsuperoxyd sich dem Schwefelwasserstoff analog verhalten. In der That zeigt auch das Wasserstoffsuperoxyd in manchen anderen Punkten eine frappante Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff, z. B. in der Bildung der Dimetallverbindung, in der Leichtigkeit, mit der Körper von dem Typus des Benzoylsuperoxyds entstehen, während Wasser die Dikaliumverbindung garnicht und Säureanhydride nur unter besonderen Umständen bildet. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse halten wir diese Ansicht für die am besten mit den bekannten Thatsachen übereinstimmende, und würden es gerechtfertigt finden, wenn die Verfasser von elementaren Lehrbüchern sie adoptirten. Die Beständigkeit der Caro'schen Säure gegenüber der Uebermangansäure erscheint im Lichte dieser Theorie auch nicht auffallend, da auch in anderen Fällen ein leicht oxydabler Wasserstoff durch Ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 193, 286.

bindung mit einem negativen Rest beständiger wird, wie man z. B. bei dem Vergleich des Verhaltens von Phosphorwasserstoff, unterphosphoriger und phosphoriger Säure sieht.

Ferner lässt sich der Zerfall der Benzopersäure in Sauerstoff und Benzoperoxyd auch nach dieser Theorie leicht erklären. Er beruht danach auf einer Oxydation des Wasserstoffs der Benzopersäure durch ein anderes Molekül derselben Säure, welche dadurch zu Benzoësäure reducirt wird. Zwei Gruppen  $C_6H_5CO.O.O$  zerfallen dann in Sauerstoff und Benzoperoxyd.



Die Analogie dieser Reaction mit dem Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlorsäure und Chlorwasserstoff, welche wir <sup>1)</sup> auf Grund der Berthelot'schen Hypothese angenommen haben, fällt allerdings hiermit fort. Sie bestand darin, dass der Anziehungskraft, welche das Chloratom durch den Uebergang von der einwerthigen in die fünfwerthige Form auf den Sauerstoff ausübt, die Tendenz zur Bildung eines höheren Wasserstoffsuperoxyds an die Seite gestellt wurde. Wenn eine solche Tendenz nicht existirt, ist, wenigstens in dieser Beziehung, auch keine Analogie vorhanden.

#### Eine neue Art der Anwendung des Kaliumpermanganats als Reagens

Das oben beschriebene, zur Controlle der Bach'schen Versuche verwendete Gemisch von Kaliumpermanganat, Caro'scher Säure und verdünnter Schwefelsäure ist wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es giebt. Es eignet sich sehr gut dazu, die relative Beständigkeit der beständigsten organischen Verbindungen gegen Oxydationsmittel zu zeigen.

Zur Darstellung des Reagens verreibt man 2 g Kaliumpersulfat mit 8 g concentrirter Schwefelsäure, lässt 10 Minuten stehen, giesst die Flüssigkeit auf zerstoßenes Eis und verdünnt bis auf 40—50 ccm. Diese Flüssigkeit lässt sich ohne erhebliche Veränderung Wochen lang aufbewahren. Zur Anstellung des Versuchs bringt man in einem Reagensrohr einige Cubikcentimeter mit einem oder mehreren Tropfen Permanganatlösung unter Umschütteln zusammen, bis die Flüssigkeit intensiv violett gefärbt erscheint. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, mindestens 5 Minuten unverändert, verschwindet aber augenblicklich, wenn man einen Tropfen Benzol hinzusetzt und umschüttelt.

Man kann dies Reagens z. B. benutzen, um die Reinheit des Benzins festzustellen, und die relative Beständigkeit von Benzin,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1573.

Hexamethylen und Benzol zu zeigen. Benzin, welches erst mit Permanganatlösung behandelt, nachher längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure gestanden und mit Natronlauge gewaschen war, entfärbte das Reagens beim Umschütteln erst nach einigen Minuten; reines Hexamethylen, das wir der Güte des Hrn. Professors Zelinisky verdanken, entfärbt schnell, die Flüssigkeit bleibt aber kurze Zeit violett, während beim Schütteln mit Benzol die Farbe augenblicklich verschwindet.

Dieser Versuch ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe unbeständiger sind, als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe. Auch gestattet er, die geringsten Spuren von ringförmigen Kohlenwasserstoffen im Ligroin nachzuweisen, wenn man dasselbe vorher durch längeres Schütteln in der Maschine mit Permanganat und Sodalösung von allen ungesättigten Verbindungen befreit hat.

Sehr merkwürdig ist die grosse Beständigkeit der Bernsteinsäure, welche bei niedriger Temperatur kaum auf das Reagens einwirkt. Geradezu verblüffend wirkt das Experiment, wenn man zu zwei verschiedenen Proben des Reagens einmal Bernsteinsäure und einmal Phtalsäure zugeibt, da Letztere es augenblicklich entfärbt. Die Hoffnung, auf diese Weise das Vorhandensein des Benzolringes nachweisen zu können, wurde indessen nicht erfüllt, da auch die höheren Homologen der Bernsteinsäure, wie z. B. Adipinsäure, das Reagens augenblicklich entfärben. Bemerkenswerth ist noch die ziemlich grosse Beständigkeit der Oxalsäure.

Ob das Reagens sich zur Trennung eines Gemisches eignet, muss noch erst durch Versuche ermittelt werden.

#### 405. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:

Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welchen Einfluss die Stellung der Chromophore  $\text{NH}_2$  (oder  $\text{N:N}$ ),  $\text{NO}_2$  und  $\text{Cl}$  im Moleküle auf die Nuance, wie auch auf sonstige Eigenschaften der von nitrirten und chlorirten Basen derivirenden Azofarbstoffe ausübe.

Wir begannen diese Studien mit den Farbstoffen, die sich von den Nitro-*o*-toluidinen — von diesen sind sämmtliche bekannt — und der Mehrzahl der theoretisch möglichen Monochlortoluidine ableiten