

III. 20 Elemente, Temperatur 19°.

Ampèrezahl	Gehalt an Ozon
1.2	8.02 pCt.
1.8	8.33 »
2.0	8.15 »
2.5	7.89 »

Diese Versuche sprechen dafür, dass die Maximalausbeute an Ozon unter den eingehaltenen Bedingungen bei Anwendung von 2—2.5 Ampère erhalten wird.

Aus einer weiteren Versuchsreihe geht der Einfluss der Temperatur hervor, der übrigens schon bekannt war.

30 Elemente. — 2.2 Ampère.

Temperatur	Ozongehalt	Temperatur	Ozongehalt
30°	4.55 pCt.	15°	7.82 pCt.
25°	6.54 »	1°	8.53 »
20°	6.41 »	1°	10.49 »
17°	7.56 »	0°	10.79 »
16.5°	7.69 »		

Bei diesen Versuchen wurde ich durch meinen Assistenten, Cand. R. Quasig, in wirksamer Weise unterstützt, wofür ich ihm besten Dank sage.

577. A. Bach: Zur Kenntniss des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure.

(Eingeg. am 5 November 1901; mitgeth. in der Sitzung am 11. November von Hrn. A. Rosenheim.)

Zur Erklärung der vielfach besprochenen und noch immer räthselhaften Einwirkung von Hydroperoxyd auf Kaliumpermanganat in saurer Lösung stehen zur Zeit zwei Hypothesen einander gegenüber: die Traube'sche, nach welcher die Reduction der Permangansäure auf die leichte Oxydirbarkeit des Wasserstoffs des Hydroperoxyds zurückzuführen sei, und die Berthelot'sche, welche die gleichzeitige Reduction des Hydroperoxyds und der Permangansäure durch die intermediäre Bildung eines unbeständigen Hydrotrioxyds zu erklären sucht. Während Erstere bis jetzt noch keine experimentelle Grundlage hat, stützt sich Letztere auf den bekannten Versuch über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure bei sehr niedriger Temperatur. Bis vor Kurzem schien dieser Versuch ziemlich beweisend, sodass die Traube'sche Ansicht unter den Sachverständigen nur wenige Anhänger zählte.

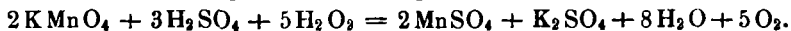
Baeyer und Villiger¹⁾ wiederholten neuerdings Berthelot's Versuch und fanden dabei, dass das Aufheben der Sauerstoffentwicklung aus Hydroperoxyd und Permangansäure bei -12° nicht durch die Bildung eines bei dieser Temperatur beständigen Hydrotrioxyds, sondern lediglich durch eine Uebersättigungserscheinung bedingt sei. Sie betrachten daher die Berthelot'sche Hypothese als unzutreffend, erklären sich als Anhänger der Traube'schen Ansicht und sagen: »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.«

Dem gegenüber sei es mir gestattet, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche vielleicht als nicht werthlose Beiträge zur Kenntniss des Mechanismus der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Permangansäure erscheinen werden.

Ich habe der Entscheidung der Frage nach diesem Mechanismus auf experimentellem Wege näher zu treten gesucht, und zwar in folgender Weise:

Durch die neuerdings veröffentlichten, meisterhaften Arbeiten von Baeyer und Villiger wurde eine Reihe von Hydroperoxydderivaten bekannt, deren eines — das Aethylhydroperoxyd — mir geeignet erschien, einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Traube'schen Hypothese zu liefern.

Bekanntlich reagirt Hydroperoxyd mit angesäuerter Permanganatlösung nach der folgenden Gleichung:



Diese Gleichung ist ebenso für die Berthelot'sche, wie für die Traube'sche Hypothese gültig. Anders verhält sich aber die Sache, wenn man ein monosubstituirtes Hydroperoxyd mit einem schwer oxydirbaren Radical, wie Aethylhydroperoxyd, anstatt Hydroperoxyd verwendet. Ist die Traube'sche Ansicht richtig, d. h. beruht die Reaction zwischen Hydroperoxyd und Permangansäure nur auf der Oxydirbarkeit des Wasserstoffs des Ersteren, so dürfte bei der Titration des Aethylhydroperoxyds, welches nur ein oxydirbares Wasserstoffatom enthalten soll, halb so viel Permanganatlösung, wie bei der Titration des Hydroperoxyds, verbraucht werden.

Bestimmt man daher in genau abgewogenen Mengen Aethylhydroperoxyd den activen Sauerstoff jodometrisch und dann durch Titration mit Permanganatlösung, so muss, falls die Traube'sche Ansicht zutrifft, die Titration nur halb so viel activen Sauerstoff anzeigen wie die jodometrische Bestimmung. Natürlich ist es noch nöthig, der etwaigen Oxydation der Aethylgruppe, bezw. des aus Aethylhydro-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2488 [1900].

peroxyd entstandenen Alkohols Rechnung zu tragen, und die durch besondere Controllversuche festgestellten Werthe abzuziehen.

Die Versuche, welche ich unter Einhaltung aller Cautelen mit einer nach Baeyer und Villiger's Angaben bereiteten und gereinigten Aethylhydroperoxydlösung angestellt habe, ergaben für die jodometrische Bestimmung und für die Titration mittels Permanganatlösung annähernd gleiche Werthe. Es zeigte sich aber, dass diese Ergebnisse nicht als beweisend — weder gegen die Traube'sche, noch für die Berthelot'sche Ansicht — angesehen werden konnten, und zwar aus folgenden Gründen:

Beim Titriren des Aethylhydroperoxyds mit Permanganatlösung beobachtet man, dass die Reaction anfangs äusserst langsam vor sich geht. Erst nach 1—2 Stunden wird die Reduction der Permangansäure allmählich lebhafter und verläuft schliesslich ebenso rasch wie beim Hydroperoxyd¹⁾. Der Gedanke lag nahe, dass das gebildete Manganosulfat in der Beschleunigung der Reaction eine wichtige Rolle spielt. In der That, setzt man dem Aethylhydroperoxyd von vornherein Manganosulfat zu, so verhält es sich beim Titriren genau wie Hydroperoxyd. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in Gegenwart von Manganosulfat das Aethylhydroperoxyd eine Hydrolyse zu Hydroperoxyd erleidet, was dem obigen Resultat seine Beweiskraft wegnimmt. Die recht mühsamen Versuche mit Aethylhydroperoxyd führten also nicht zum Ziele.

Einen besseren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Frage liefert die von mir²⁾ früher gemachte Beobachtung, dass das Einwirkungsproduct von concentrirter, bezw. wasserfreier Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat mit einer Lösung von Permangansäureanhydrid in concentrirter, bezw. wasserfreier Schwefelsäure sehr energisch unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwicklung reagirt.

In diesem Einwirkungsproduct lag ein monosubstituirtes Hydroperoxyd — die Sulfomonopersäure, $\text{HO}_3\text{S.O.OH}$ — vor, welches Permangansäureanhydrid unter Bedingungen reducirte, unter welchen eine Hydrolyse zu Hydroperoxyd ausgeschlossen war. Der Traube'schen Ansicht nach sollte dieses Product nur halb so viel Permangansäureanhydridlösung verbrauchen wie eine Hydroperoxydlösung mit entsprechendem Gehalt an activem Sauerstoff.

Die früher³⁾ beschriebenen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man je 0.4 g trocknes Kaliumpersulfat, welche 0.02214 g

¹⁾ Baeyer und Villiger (diese Berichte 33, 2492 [1900]) beobachteten ein ähnliches Verhalten bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das verdünnte Caro'sche Reagens.

²⁾ Diese Berichte 33, 3111 [1900]; 34, 1520 [1901].

³⁾ loc. cit.

activen Sauerstoff enthielten, mit wasserfreier Schwefelsäure versetzte, mit einer Lösung von Permangansäureanhydrid in wasserfreier Schwefelsäure unter Feuchtigkeitsausschluss titrirte und den entweichenden Sauerstoff über Quecksilber auffing.

Eine Hydroperoxydlösung mit demselben Gehalt an activem Sauerstoff sollte 8.3 ccm der Permangansäureanhydridlösung (1 ccm = 0.002645 g Sauerstoff) verbrauchen und dabei 30.8 ccm Sauerstoff entwickeln. Unter der Annahme, dass das Wasserstoffatom des monosubstituirten Hydroperoxyds von dem Permangansäureanhydrid oxydirt wird, sollte das untersuchte Reactionsproduct 4.15 ccm anstatt 8.3 ccm der Permangansäureanhydridlösung erfordern und dabei ebenfalls 30.8 ccm Sauerstoff abgeben (da nach Traube der entwickelte Sauerstoff nur von der .O.O-Gruppe des Peroxyds herkommen soll).

Bei der Titration wurden aber 5 ccm der Permangansäureanhydridlösung verbraucht und nur 24.25 ccm Sauerstoff (auf 0° und 760 mm reducirt) aufgefangen.

Das Product verbrauchte daher mehr Permangansäureanhydrid und ergab weniger Sauerstoff als der Traube'schen Hypothese nach voranzusehen war.

Schon dieses Sauerstoffdeficit (6.55 ccm) zeigt, dass der bei der Einwirkung von Permangansäure auf Hydroperoxyd frei werdende Sauerstoff nicht ausschliesslich von den .O.O-Gruppen stammt, sonst hätte in vorliegendem Falle die Sauerstoffentwicklung von dem Permangansäureanhydridverbrauch unabhängig sein und ca. 30.8 ccm betragen müssen.

Wie oben angegeben, verbrauchte das Reactionsproduct 5 ccm der Permangansäureanhydridlösung anstatt 8.3 ccm, daher 3.3 ccm weniger als eine Hydroperoxydlösung von entsprechendem Gehalt an activem Sauerstoff. Stellt man nun diesen Minderverbrauch (0.008728 g = 6.05 ccm Sauerstoff) und das Sauerstoffdeficit (6.25 ccm Sauerstoff) nebeneinander, so ergibt sich, dass beide Werthe fast genau gleich sind. Das Sauerstoffdeficit war durch den Minderverbrauch an Permangansäureanhydrid bedingt¹⁾.

Im Gegensatz zu der Traube'schen Ansicht, scheinen daher an der Sauerstoffentwicklung die Permangansäure und das Hydroperoxyd gleich betheilig zu sein, und zwar in der Weise, dass je ein disponibles Sauerstoffatom der Ersteren mit je einem activen Sauerstoffatom des Letzteren sich zu einem Sauerstoffmolekül vereinigen.

¹⁾ Die Ursache des Minderverbrauchs an Permangansäureanhydrid liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der Bildung einer höheren Persäure — eines Derivates des Hydrotetroxyds —, da dabei ein gewisser Antheil des activen Sauerstoffs inactiv wird, indem je drei Atome zu einer ozonartigen Verbindung mit nur einem activen Sauerstoffatom zusammentreten.

Zieht man noch in Betracht, dass das Reactionsproduct mehr Permangansäureanhydrid als für die Oxydation eines Wasserstoffatoms erforderlich war, verbrauchte, so muss geschlossen werden, dass der einzige Fall, in welchem die Traube'sche Ansicht experimentell geprüft werden konnte, ein Resultat ergab, welches gegen diese Ansicht zu sprechen scheint.

Ueberblickt man die sämmtlichen, auf die Reaction zwischen Hydroperoxyd und Permangansäure bezüglichen Thatsachen, so erscheint die Berthelot'sche Hypothese viel rationeller und plausibler als die Traube'sche. Dass durch Berthelot's Versuch die Existenz des Hydrotrioxyds noch nicht bewiesen ist, kann durchaus nicht als Argument gegen die entsprechende Hypothese angewendet werden. Sind doch mehrere Reactionen bekannt, bei welchen die intermediär auftretenden Reactionsproducte so gut wie ungreifbar sind. Da im Uebrigen die Berthelot'sche Hypothese fast einwandfrei scheint, was man von der Traube'schen Hypothese nicht sagen kann¹⁾, so ist es nicht gut ersichtlich, weshalb die Letztere der Ersteren vorzuziehen sein soll.

Für elementare Lehrbücher ist jedenfalls noch keine der beiden geeignet.

Genf, Privatlaboratorium.

578. K. A. Hofmann und A. Jenny: Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 12. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Aus dem Studium der complexen unorganischen Verbindungen hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass für die Zahl der mit einem Metallatom zum Complex vereinigten Atome oder Gruppen ein bestimmter Grenzwert, die »Coordinationszahl«²⁾, existirt.

Diese ist bei den Chrom- und Kobalt-Amminen, wie auch bei den Eisencyansäuren = 6³⁾. Eine bestimmte Deutung für diesen empirischen Werth hat Werner⁴⁾ gegeben, indem er annahm, dass das

¹⁾ Die Annahme, dass das Hydroperoxyd leicht oxydirbaren Wasserstoff in unmittelbarer Verbindung mit activem Sauerstoff enthalten soll, erscheint höchst befremdend.

²⁾ A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 390 [1895].

³⁾ K. A. Hofmann, Ann. d. Chem. 312, 1—33 [1900].

⁴⁾ A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 267—330, speciell S. 298.