

**467. O. Hauser und H. Herzfeld:
Zum Nachweis des Methans. I.**

(Eingegangen am 6. November 1912.)

Während einer größeren Untersuchungsreihe, die wir vor längerer Zeit über die Zusammensetzung ostafrikanischer Fumarolen-Gase auszuführen hatten, stellte es sich als wünschenswert heraus, den in diesem Falle geologisch sehr wichtigen kleinen Methangehalt außer durch die übliche gasanalytische Restmethode durch eine direkte chemische Erkennungsreaktion sicher zu identifizieren.

In der Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff auf das Methan fanden wir die geeignete Reaktion. Beide Gase wirken unter Bildung von Formaldehyd auf einander ein nach der Formel:



Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und anscheinend auch bei kleiner Konzentration jeder Komponente sehr vollständig. Die bekannten charakteristischen Reaktionen des entstandenen Formaldehyds erlauben seine sichere Feststellung auch bei geringen Mengen. Bei einigermaßen merklichen Konzentrationen des anwesenden Methans genügt übrigens schon der Geruch des entstandenen Formaldehyds. Hat man größere Mengen des zu untersuchenden Gases zur Verfügung, so mischt man es (natürlich nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile) im langsamen Strom mit ozonisiertem Sauerstoff, wie man ihn mit ca. 2—3-proz. O_3 -Gehalt in der gewöhnlichen nach Berthelot benannten, aber in Wirklichkeit von H. Kolbe herührenden Röhre erhält. An der Stelle, wo methanhaltiges Gas sich mit dem ozonisierten Sauerstoff verbindet, zeigen sich sofort eigentümliche feine Nebel. Zur Absorption wird das Reaktionsgemisch durch ein mit angefeuchteter Glaswolle beschicktes Rohr geleitet. Nach Beendigung der Reaktion spült man die Glaswolle mit wenig Wasser in ein Becherglas aus und weist Formaldehyd mit Morphin-Schwefelsäure¹⁾ nach. Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, der mit Ozon in glatter Reaktion Formaldehyd bildet. Ozon gibt mit Äthan zwar Acetaldehyd, bzw. Essigsäure, aber viel langsamer; mit Acetylen tritt bekanntlich unter heftiger Explosion Oxydation zu CO_2 ein. Diese Reaktion findet auch statt, wenn Ozon durch eine Lösung von Acetylen in Aceton geleitet wird. Sie ist dann, wie wir fanden, von einer außerordentlich schönen grünen Luminescenzerscheinung begleitet. Höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe wer-

¹⁾ Nach Mannich, Arb. aus d. Pharmaz. Inst. d. Univers. Berlin 1906, 8.

den von Ozon kaum angegriffen. Toluol reagiert merkwürdigerweise mit Ozon unter Abspaltung von Ameisensäure. Methylalkohol wird bekanntlich zu Ameisensäure oxydiert.

Der Nachweis von Methan läßt sich unter Berücksichtigung dieser Reaktionen durch Ozon mit größter Schärfe führen. Liegt ein an Methan sehr armes Gemisch mit Wasserstoffgas vor, so reicht man das Methan zunächst durch Kondensation mit flüssiger Luft an.

Die Oxydierbarkeit des Methans durch Ozon liegt wohl auch der Beobachtung von Gréhaut¹⁾ zugrunde, wonach Methan mit elektrolytischem Sauerstoff viel leichter verbrennt als mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Gréhaut hat offenbar den Zusammenhang nicht erkannt. Wir sind zurzeit damit beschäftigt, die bekanntlich ziemlich schwierige gasanalytische Verbrennung des Methans durch Verwendung ozonisierten Sauerstoffs zu vereinfachen²⁾.

Berlin, Technolisches Institut der Universität.

468. O. Hauser und E. Biesalski:

Über den angeblichen Isomerie-Fall beim Kaliumferricyanid.

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Locke und Edwards haben eine grüne Modifikation des Kaliumferricyanids beschrieben. Einer Beobachtung von Skraup³⁾ folgend, versetzen⁴⁾ diese Autoren eine Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Natriumchlorat und verdünnter Salzsäure und erhielten eine grünlich gefärbte Fällung. In einer zweiten Abhandlung⁵⁾ zeigten sie dann, daß die gleiche Substanz ohne Anwendung von Chlorat durch alleinige Einwirkung von Salzsäure oder überhaupt irgend einer Säure erhalten werden kann. Zur Herstellung empfehlen sie: eine mäßig konzentrierte Lösung von rotem Blutlaugensalz bei 0° mit Salzsäure zu versetzen, mit Alkohol auszufällen und diesen Vorgang eventuell mehrmals zu wiederholen. Es entsteht dann ein Niederschlag, der von kleinen grünlichgelben Krystallnadeln gebildet wird und der die gleiche Zusammensetzung zeigt, wie das rote Blutlaugensalz.

¹⁾ Gréhaut, C. r. 145, 625.

²⁾ Die hier beschriebene, von uns seit langem angewandte Methode des Grubengas-Nachweises ist in das Lehrbuch H. Erdmanns, in dessen Institut wir früher arbeiteten, übergegangen. Vergl. Lehrbuch d. Anorgan. Chemie, IV. Aufl., 432.

³⁾ Ch. Z. 12, 123.

⁴⁾ Am. 21, 193.

⁵⁾ Am. 21, 413.