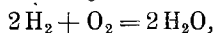


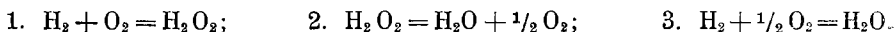
125. Max Hauser: Untersuchungen über die Bildung von Hydroperoxyd bei der Verbrennung von Wasserstoff.

(Eingegangen am 2. Februar 1923.)

Der Verlauf der Verbrennung des Wasserstoffs ist mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Bodenstein¹⁾ und Rowe²⁾ sind auf Grund von reaktions-kinetischen Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß der Vorgang nach einem Gesetz dritter Ordnung vor sich gehe, gemäß der Gleichung:



wobei sich die Reaktion hauptsächlich an den Gefäßwänden abspielt. Dennoch hat die Vorstellung, daß sich bei der Oxydation primär ein Wasserstoff-Molekül an ein Sauerstoff-Molekül anlagert, infolge ihrer überzeugenden Einfachheit zu der Vermutung geführt, daß bei der Bildung von Wasser intermediär Wasserstoffsperoxyd entsteht, das infolge seiner geringen Stabilität zerfällt. Die Reaktion würde dann nach dem folgenden Schema verlaufen:



Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß sich Wasserstoffsperoxyd tatsächlich nachweisen läßt, wenn man eine Knallgas-Flamme auf Eis richtet. Meßbare Mengen haben H. v. Wartenberg und B. Sieg³⁾ nachgewiesen bei Versuchen im warmkalten Rohr, wie sie im III. Abschnitt dieser Arbeit teilweise wiederholt wurden. Diese Autoren wenden auf die Gleichungen 1 und 2 des obigen Schemas die Nernstsche Näherungsformel an. Es ergeben sich daraus für Gleichung 1) bedeutende Mengen Wasserstoffsperoxyd, z. B. entspricht bei 900° absol. einem Partialdruck von $p_{\text{O}_2} = 0.9$ atm, $p_{\text{H}_2} = 0.1$ atm (wie er bei den Versuchen gewählt wurde) ein Partialdruck von Wasserstoffsperoxyd $p_{\text{H}_2\text{O}_2} = 41$ atm, der mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt. Für Gleichung 2) hingegen resultieren äußerst geringe Mengen, die mit steigender Temperatur etwas zunehmen.

Nimmt man also an, daß die Verbrennung wirklich über H_2O_2 verläuft, daß also das gelegentlich nachgewiesene H_2O_2 eine notwendige Zwischenstufe darstellt, so lassen sich zwei prinzipielle Wege denken, um dieses zu gewinnen. I. Man sucht nach einem Katalysator, der die Reaktion nach Gleichung 1) beschleunigt und zwar bei einer Temperatur, bei der die Zerfallsgeschwindigkeit im Sinne von Gleichung 2) noch gering ist; II. Man arbeitet in einem Temperaturbereich, wo die beiden Gase sich spontan vereinigen, hält aber diese Temperatur nur ganz kurze Zeit aufrecht und kühlt sofort ab. Es muß sich dann ein Teil des gebildeten H_2O_2 vor dem Zerfall retten.

Es wurden in der vorliegenden Arbeit beide Prinzipien verwendet; das erste im I. Abschnitt, das zweite in Form der adiabatischen Kompression im II. und, mit Hilfe des v. Wartenbergschen warmkalten Rohres, im III. Abschnitt.

I. Versuche mit Katalysatoren.

Wenn es sich darum handelt, die Reaktion: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$ bei tiefer Temperatur, wo die Zerfallsgeschwindigkeit des H_2O_2 noch gering ist, zu be-

1) Ph. Ch. 29, 665.

2) ebenda 59, 40.

3) B. 53, 2192 [1920].

schleunigen, so ist man geneigt, Kontaksubstanzen zu verwenden, die den Wasserstoff beeinflussen. Traube hat nämlich gezeigt, daß H_2O_2 nachweisbar ist, wenn man Sauerstoff an eine schwach Wasserstoff entwickelnde Kathode leitet oder wenn man Zink mit Wasser oder einer verdünnten Säure und Luft schüttelt: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$, also in den Fällen, wo reaktionsfähiger Wasserstoff mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammentritt. Als Katalysatoren, von denen man eine derartige Wirkung erwarten könnte, kommen unter anderen in Betracht die Platinmetalle, ferner Nickel und Kobalt, wovon allerdings die ersteren auch den Zerfall in Wasser und Sauerstoff beschleunigen.

Für die Versuche dienten abwechslungsweise zwei inexplusive Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische, die je das eine Gas in 10-fachem Überschuß enthielten. Als Reaktionsraum zur Aufnahme des Katalysators diente ein vertikales, elektrisch heizbares Quarzrohr von 2 cm Durchmesser, das unten in ein 0.5 cm weites, wassergekühltes Rohr aus Kupfer oder Glas übergang. In dieser Anordnung strömte das aus Stahlflaschen entnommene, in einem Wassergasometer gemischte Versuchsgas über den erwärmten Katalysator und wurde durch den anschließenden Kühler auf tiefe Temperatur gebracht, um etwa gebildetes H_2O_2 vor dem Zerfall zu schützen. Außerdem wurde bei den meisten Versuchen schwach überhitzter Wasserdampf beigemischt, um am Kontakt entstandenes H_2O_2 zu okkludieren, von seiner Oberfläche wegzuspülen und einer weiteren zerstörenden Einwirkung vorzubeugen. Die Temperatur, abgelesen an einem in den Katalysator hineinragenden, bis 550° reichenden Thermometer, wurde stets zwischen 100° und 500° variiert.

Durch Vorversuche wurde zunächst von einigen Substanzen festgestellt, ob sie unter den vorherrschenden Bedingungen Wasserstoffsuperoxyd zerstören oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde aus einem Kolben eine 3-proz. H_2O_2 -Lösung in das erhitzte Reaktionsrohr destilliert und das aus dem Kühler fließende Wasser mit Titansäure geprüft. Sie ließen sich dabei in zwei Gruppen einteilen:

Stoffe, die H_2O_2 unmerklich zerstören: Kupfer-Drahtnetz, Eisen-Drahtnetz, Glasscherben und Glaswolle, poröse Tonstücke,

Stoffe, die H_2O_2 vollständig zerstören: Asbest, ebenso Platin- und Palladium-Asbest, Bimstein, Aluminium-Grieß.

Als geeigneter, dem Gas eine große Oberfläche darbietender Träger für die Kontaksubstanzen wurden daher poröse Tonstücke von einem zertrümmerten Tonteller verwendet, die in bekannter Weise durch Tränken mit den Nitraten (bzw. Chloriden), Glühen und Reduzieren mit den betreffenden Metallen imprägniert wurden. In dieser Weise gelangten zur Anwendung: Platin, Palladium, Silber, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel; alle unter den in angegebenen Grenzen variierten Bedingungen. Eisen, Nickel und Kupfer verwandelten sich bei höheren Temperaturen im Sauerstoff-Überschuß in Oxyde.

Als Reagens diente Titansäure, die einen Gehalt von 0.00001% H_2O_2 noch bequem erkennen läßt. Es konnte aber in keinem einzigen Fall seine Bildung nachgewiesen werden. Wohl aber fand Wasserbildung statt, was sich durch Bestimmung des Wasserstoff-Gehaltes des eintretenden und des austretenden Gases feststellen ließ.

So ergab sich z. B.

a) ohne Katalysator: Geschwindigkeit des Gasstromes 300 ccm/Min., wenig Wasserdampf beigemischt.

Bei 200°: Eintretendes Gas 9.6% H_2 , austretendes Gas 3.8% H_2 .

Bei 500°: Eintretendes Gas 9.6% H_2 , austretendes Gas 1.8% H_2 .

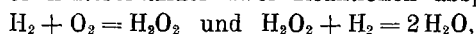
b) Nickel-Tonstücke als Katalysator: Geschwindigkeit des Gasstromes 150 ccm/Min.

Bei 103°: Eintretendes Gas 9,6% H₂, austretendes Gas 8,3% H₂.

c) Platin-Tonstücke als Katalysator:

Bei 170°: Eintretendes Gas 9,6% H₂, austretendes Gas 0,0% H₂.

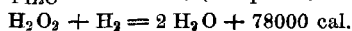
Es verbrennt also immer mehr oder weniger Wasserstoff. Für den Verlauf der Wasserbildung und das Ausbleiben des Hydroperoxyds sind in diesem Fall mehrere Erklärungen möglich; entweder die Kontaksubstanz beschleunigt nur die Reaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, oder sie katalysiert neben der H₂O₂-Bildung auch gleichzeitig dessen Zerfall in Wasser und Sauerstoff bzw. seine Reduktion durch weiteren Wasserstoff. Diese letzte Auffassung, daß sich am Katalysator hintereinander zwei Reaktionen abspielen:



vertritt K. A. Hofmann⁴). Die leichte Reduzierbarkeit geht bereits aus den Versuchen von Traube hervor; es ließ sich bei seinen Versuchen (Luft mit Zink und Wasser bzw. sehr verdünnter Säure oder mit kathodischem Wasserstoff) nur dann H₂O₂ nachweisen, solange keine sichtbare Wasserstoff-Entwicklung vorhanden war, also praktisch aller Wasserstoff an Sauerstoff gebunden wurde.

Aus der Nernstschen Nahrungsformel ergeben sich für die Reduktion des H₂O₂ folgende Werte:

$$p_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ Atm.}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02 \text{ Atm.} \quad (\text{entsprechend den Versuchen}).$$



$$\log p_{\text{H}_2\text{O}_2} + \log p_{\text{H}_2} - 2 \log p_{\text{H}_2\text{O}} = \log p_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2.40 = -\frac{17000}{T} - 2.6.$$

T abs.	900	1100	1300
p Atm.	1.3×10^{-24}	3.5×10^{-21}	8.6×10^{-19}

Diese Werte von $p_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sind noch ungeheuer viel kleiner, als sie sich für den Zerfall in Wasser und Sauerstoff ergeben (vergl. v. Wartenberg).

Wenn man sich dieser zwanglosen Auffassung anschließt, so nimmt man damit an, daß sich allerdings H₂O₂ bildet, daß es aber momentan zu Wasser reduziert wird und darum nicht nachweisbar ist, sofern man nicht wie bei den Versuchen von K. A. Hofmann mit sehr geringen Wasserstoff- aber großen Sauerstoff-Konzentrationen arbeitet.

II. Versuche mit adiabatischer Kompression.

Um eine kurzdauernde Erhitzung des Gasgemisches mit sofortiger Abkühlung zu erreichen, um' also die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden zu lassen und abzuschrecken, bevor alles H₂O₂ zerfallen ist, wurde ein Stahlzylinder verwendet, der das Versuchsgas aufnimmt und auf dessen Stempel ein Gewicht auffällt. Durch den entstehenden Druck wird der Stempel momentan wieder emporgehoben und man erreicht durch diese annähernd adiabatische Kompression und Expansion eine Erhitzung mit sofortiger Abkühlung. Da die Wandung während der kurzen Zeit kalt bleibt, kann sie keinen katalytischen Einfluß ausüben.

Die Einrichtung war im wesentlichen dieselbe wie sie von Falk (Dissertat. 1906) und Cassel (Dissertat. 1914) zur Bestimmung der Explosionstemperatur verwendet worden ist. An einer rotierenden Trommel, deren Umdrehungszahl mit einer Stimmgabel bestimmt wurde, zeichnete ein Schreibstift die Bewegung des Stempels

⁴) B. 55, 1265 [1922].

auf. Aus dieser Kurve konnte sowohl die Stempelhöhe vor, im Maximum der Kompression und Expansion, als auch die Dauer der Kompression und Expansion entnommen werden. Man erfährt so das Anfangsvolumen, das Volumen im Maximum der Kompression und nach der Expansion. Nimmt man dazu noch die Anfangstemperatur und den Anfangsdruck (= Atmosphärendruck), so kann man nach adiabatischen Gesetzen die Kompressionstemperatur und den Kompressionsdruck berechnen und nebenbei noch die Temperatur kontrollieren, auf die das Gas abgekühlt wird.

Um entstandenes H_2O_2 aufzufangen, enthielt der sorgfältig gereinigte Zylinder 10 ccm Wasser. Bei der Kompression nahm das Gas, dessen Anfangsvolum ca. 0.27 l betrug, einen Raum ein von durchschnittlich 0.5 cm Höhe über einer Wasserfläche von 16.6 qcm. Bildet sich also überhaupt H_2O_2 , so ist zu erwarten, daß auch ein guter Teil davon ins Wasser übergeht. Nimmt man an, daß aus der im Zylinder enthaltenen Gasmenge nur soviel H_2O_2 entsteht wie im warmkalten Rohr (Abschnitt III), so erhielt man das 10-fache der mit Titansäure noch gut nachweisbaren Menge. Da die Reaktion $H_2 + O_2 = H_2O_2$ unter Volumverminderung verläuft, wirkt hier der hohe Druck günstig.

Die Frage, ob im Wasser absorbiertes H_2O_2 in Berührung mit dem Eisen oder durch Spuren von Vaseline, die als Schmiermittel für den Stempel diente, zerstört wird, wurde durch blinde Versuche sorgfältig geprüft. Es zeigte sich, daß eine vor dem Versuch hineingebrachte, gerade noch deutlich nachweisbare Menge H_2O_2 nachher noch in derselben Stärke vorhanden war.

In den beiden Tabellen sind die wichtigsten Resultate wiedergegeben.

T_1 = Anfangstemperatur (absol.),

T_2 = Temperatur (absol.) im Maximum der Kompression.

T_3 = Temperatur (absol.) bei der Expansion,

p_1 = Anfangsdruck (atm),

p_2 = Druck (atm) im Maximum der Kompression.

Durch Veränderung der Fallhöhe des 30 kg schweren Gewichtes konnte die Temperatur variiert werden.

Tabelle 1.

Nr.	$H_2 : O_2$	T_1	T_2	T_3	p_1	p_2
1.	1:10	ca. 288	740	477	ca. 1.0	29.9
2.	1:15	» »	1260	308	» »	192.5
3.	1:15	» »	1260	—	» »	192
4.	1:15	» »	1260	308	» »	192
5.	1:15	» »	1160	308	» »	139
6.	15:1	» »	490	—	» »	7.0
7.	15:1	» »	722	447	» »	26.7
8.	15:1	» »	869	428	» »	52.9
9.	15:1	» »	952	414	» »	69.1
10.	15:1	» »	1160	461	» »	139

Tabelle 2.

Nr.	% H_2 vor und nach dem Versuch	% H_2	T_1	T_2	T_3	p_1	p_2	Kompr.- Dauer Sek.	Expans.- Dauer Sek.
11.	8.3	3.9	285	956	317	1.04	71.9	0.065	0.073
12.	8.3	5.2	287	963	364	1.00	69.0	0.065	0.063
13.	7.4	7.1	291	1180	412	0.99	132	0.061	0.070
14.	6.9	3.2	291	1170	350	0.99	131	0.068	0.078

Bei sämtlichen Versuchen fiel die Prüfung auf Wasserstoffsperoxyd negativ aus, sowohl bei Sauerstoff-Überschuß (Nr. 1—5 und 11—14), als bei Wasserstoff-Überschuß (Nr. 6—10).

Man könnte nun einwenden, daß das H_2O_2 innerhalb der Dauer der Kompression doch Zeit finde zum Zerfall. Dagegen läßt sich sagen, daß der Zerfall verhältnismäßig träge verläuft (vergl. Nernst⁵). Der Einwand fällt jedoch ganz dahin, wenn man einen Vergleich zieht mit den Verhältnissen im warmkalten Rohr (Abschnitt III). Dort läßt sich die Zeit von beginnender Erhitzung bis zur vollendeten Abkühlung auf mindestens 0.03 sec. schätzen; für die adiabatische Kompression, wie aus Tabelle II ersichtlich, auf ca. 0.13 sec. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen verliert jede Bedeutung, wenn man die Angaben v. Wartenbergs für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten vergleicht. Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf das Doppelte, wodurch die Erhitzungsdauer im selben Maße vergrößert wird, ändert sich die Ausbeute an H_2O_2 , bezogen auf dieselbe Gasmenge, kaum.

Es bildet sich bei diesen Versuchen stets Wasser, wie die Gasanalysen in Tabelle 2 zeigen. Der negative Ausfall der Wasserstoffsperoxyd-Reaktion läßt sich also nur so erklären, daß die Wasserbildung unter diesen Bedingungen trimolekular vor sich geht: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

III. Versuche im warm-kalten Rohr.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Versuchen im warmkalten Rohr und bei der adiabatischen Kompression besteht darin, daß im ersten Fall eine glühende Wandung vorhanden ist, während im andern die Gefäßwand keine Rolle spielt, da sie völlig kalt bleibt. Eine solche glühende Wand kann katalytisch wirken; sie unterscheidet sich aber von den in Abschnitt I beschriebenen Kontaktsubstanzen außer ihrer chemischen Natur durch ihre hohe Temperatur von ca. 800° . Um die Katalyse einer solchen Wand zu untersuchen, wurden Versuche im warmkalten Rohr weiter ausgebildet.

Analog den Angaben von v. Wartenberg und Sieg (loc. cit.) wurde ein Quarzrohr von 5 mm lichter Weite verwendet, das zu einer 1 mm weiten Capillare ausgezogen ist. Die Verjüngungsstelle wurde mit einer Gebläseflamme erhitzt. Das Rohr war schräg nach unten geneigt und die Capillare mit einem nach oben, der Erhitzungsstelle zu offenen Kühlrohr umgeben. Hart daneben wurde das Kühlwasser aufgespritzt, das in den Kühler hinein und am andern Ende abfloß. Das im Rohr gebildete, H_2O_2 -haltige Wasser wurde in einem gekühlten Kölbchen mit Schlangenrohr aufgefangen und gewogen und das darin enthaltene H_2O_2 mit $^{1/100}$ -Kaliumpermanganat titriert, das auf den Tropfen genau den Farbumschlag ergibt.

Vorversuche.

Wie bereits früher erwähnt, könnte man aus der Tatsache, daß sich manchmal H_2O_2 bildet, wo reaktionsfähiger Wasserstoff mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammentritt, erwarten, daß man dieses leichter erhält, wenn man mit einem Wasserstoff-Überschuß arbeitet. Es konnte jedoch im vorliegenden Fall durch mehrere Versuche festgestellt werden, daß sich Wasserstoffsperoxyd nur bildet, solange man Sauerstoff-Überschuß anwendet. Bei Wasserstoff-Überschuß ließ sich keine Spur H_2O_2 nachweisen; es ist zwar anzunehmen, daß es sich auch hier bildet, aber dann sofort durch den Wasserstoff reduziert wird.

⁵) Ph. Ch. 46, 724.

Verwendet man statt des Quarz-Rohres ein gleichdimensioniertes Kupfer-Rohr, so bildet sich das H_2O_2 ebenso. Um bei der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers eine genügende und nur lokale Erhitzung an der Verjüngungsstelle zu erzielen, wurde ein Sauerstoff-Gebläse verwendet und zu beiden Seiten der glühenden Stelle gekühlt. Das Kupfer-Rohr überzieht sich natürlich durch den Sauerstoff-Überschuß im Innern mit Kupferoxyd.

Quantitative Versuche.

Im vorigen Versuch ergab sich aus der Änderung der chemischen Natur der Wandung des Reaktionsraumes keine wesentliche Änderung der Wasserstoffsperoxyd-Ausbeute. Dies wurde für andere Substanzen weiter verfolgt, ohne daß sich dabei eindeutige Zusammenhänge ergeben hätten.

Um stets unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde immer dasselbe Quarz-Rohr verwendet, in dessen Erhitzungsraum Röllchen aus Blech oder Draht des betreffenden Materials geschoben wurden. Es wurde stets dieselbe Menge Gas von 26,6 l, der Inhalt eines Wassergasometers, verwendet und seine Zusammensetzung vorher analytisch ermittelt. Die Innentemperatur des Rohres wurde in einem besonderen Versuch bei durchströmender Luft mit einem elektrischen Pyrometer gemessen und gleichzeitig ein Wanner-Pyrometer auf die glühende Wand eingestellt. Bei jedem Versuch wurde die Flamme so reguliert, daß die im optischen Pyrometer beobachtete Temperatur 900° betrug; dem entspricht in der Achse des Erhitzungsraumes eine Temperatur des strömenden Gases von ca. 780°:

Tabelle 3.

Nr.	Einlage	% H_2	Geschwindigkeit ccm/min.	H_2O g	$\frac{7}{100}$ KMnO_4 ccm	H_2O_2 mg	Umgewandelter H_2 %
1.	ohne Einlage . .	7.4	1140	1.0922	9.32	1.564	69
2.	ohne Einlage . .	8.9	1080	1.7130	6.43	1.083	90
3.	ohne Einlage . .	8.3	1180	1.7396	7.03	1.195	99
4.	Quarz-Capillaren.	9.0	1060	1.7986	0.0	—	94
5.	Quarz-Capillaren.	8.4	1060	1.6630	0.0	—	93
6.	Cu-Drahtgeflecht.	7.5	1100	1.6035	2.85	0.485	100
7.	Cu-Drahtgeflecht.	8.8	914	1.8189	2.13	0.362	97
8.	Platin-Folie . .	7.3	1100	1.5770	3.62	0.615	100
9.	Silber-Blech . .	8.8	1100	1.3729	0.0	—	73

Die Ausbeute an Wasserstoffsperoxyd ist von derselben Größenordnung wie bei v. Wartenberg. Wie die Versuche 1—3 zeigen, läßt sie sich nicht in Parallele setzen mit der Menge an verbranntem Wasserstoff. Ebenso wenig kann man sich eine einfache Erklärung denken hinsichtlich der Wirkungsweise der eingelegten Substanzen. Bei den Versuchen 4 und 5 wurden in die Erhitzungszone des Rohres, also bei der Verjüngungsstelle, 3 kurze Capillaren geschoben aus demselben Quarz, aus dem das Rohr selbst besteht; bei Nr. 6 und 7 diente ein Röllchen aus Kupfer-Drahtnetz, das sich beim Versuch natürlich in CuO verwandelt. Nr. 8 enthielt eine kleine aufgerollte Platin-Folie und Nr. 9 ein starkes Röllchen aus Silber-Blech.

Platin, von dem man den ungünstigsten Einfluß auf die Ausbeute an H_2O_2 erwarten würde, wirkt nicht stärker als Kupfer bzw. Kupferoxyd. Höchst bemerkenswert sind die Versuche 4, 5 und 9, bei denen sich gar kein H_2O_2 nachweisen ließ. Es ist dies offenbar eine Störung in

der Wirkung der glühenden Wand, dadurch hervorgerufen, daß sie keine so starke Wirkung auf das Gas haben kann, wenn dieses größtenteils durch die kälteren Capillaren strömt. Bei dem grobmaschigen Kupfer-Drahtnetz und der dünnen feinen Platin-Folie wurde das Gas wahrscheinlich weniger stark von der glühenden Wandung abgehalten.

Der Erfolg des warmkalten Rohres gegenüber den Kompressionsversuchen beruht auf der katalytischen Wirkung der glühenden Wand; ihrer hohen Temperatur und der damit verbundenen geringen Adsorption verdankt man offenbar, daß das gebildete Wasserstoffsperoxyd nicht sofort reduziert wird, wie man es bei den Versuchen im Abschnitt I annehmen muß, außer bei großem Wasserstoff-Überschuß.

Insgesamt spielen sich die folgenden Vorgänge ab: Ein großer Teil des Wasserstoffs verbrennt nach trimolekularer Reaktion zu Wasser, wie bei der adiabatischen Kompression, daneben bildet sich unter der katalytischen Wirkung der glühenden Wand Wasserstoffsperoxyd. Von diesem kann sich bei geeigneten Bedingungen ein Teil durch die rasche Abkühlung retten, ein anderer, um so größer, je mehr Wasserstoff das Versuchsgas enthält, wird reduziert, und ein dritter Teil zerfällt möglicherweise in Wasser und Sauerstoff.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Nernst möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine rege Anteilnahme meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

126. Niels Bjerrum und László Zechmeister: Beurteilung und Entwässerung des Methylalkohols mit Hilfe von Magnesium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschl. Hochschule in Kopenhagen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1923.)

Bei der Behandlung von gewissen wasserempfindlichen Substanzen mit absol. Methylalkohol vermißten wir ein einfaches Verfahren zum raschen Nachweis von kleinen Wassermengen, z. B. von einigen Promillen, in dem Alkohol. Die Beurteilung von zahlreichen »absoluten« Methylalkohol-Proben durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes wäre nämlich viel zu umständlich wegen der bedeutenden Hygroskopizität.

Dagegen ließ sich eine geeignete Methode auf das Verhalten des Methylalkohols gegen metallisches Magnesium gründen. Blankes Magnesium, das sich gegen höhere Alkohole sehr träge verhält, reagiert nach E. Szarvasy¹⁾ mit absol. Methylalkohol lebhaft, schon bei Zimmertemperatur; ist eine genügende Menge Magnesium in Lösung gegangen, so scheidet sich ein wohlkristallisiertes Methylat aus: $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH}$. Wir finden, daß diese Umsetzung auch in Gegenwart von etwas Wasser stattfindet (bis zu 0.6—1% H_2O , je nach der Güte des Magnesiums), und daß die Geschwindigkeit der Gasentbindung in hohem Grade von dem Wasser-Gehalt abhängig ist. Letzterer gibt sich auch in dem Aussehen der Flüssigkeit kund, indem eine entsprechende Menge Magnesium als Hydroxyd ausfällt. Man beobachtet also:

¹⁾ B. 30, 806 [1897]; vergl. auch Tissier und Grignard, C. r. 132, 835 [1901]; C. Liebermann, B. 39, 2078 [1906].