

0.4685 g Sbst.: 38.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{14}H_{10}O_2SnCl_4$. Ber. Cl 30.1. Gef. Cl 29.3.

$[C_6H_5.CO.CO.C_6H_5]_2.SnCl_4$ fällt aus der Benzollösung der Komponenten in gelben Nadeln aus.

0.4293 g Sbst.: 24.68 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{28}H_{20}O_4SnCl_4$. Ber. Cl 20.8. Gef. Cl 20.3.

Doppelsalz aus Triphenylchlormethan und Salzsäure, $(C_6H_5)_3CCl.(HCl)_6$. Salzsäuregas wurde über ein Schiffchen mit Substanz geleitet, das sich in einem von außen kühlbaren Rohre befand.

Wenn nichts mehr absorbiert wurde, wurde das Schiffchen schnell in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge geworfen und zurücktitriert. Die durch Adsorption festgehaltene Menge Säure ist recht unbedeutend. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Salzsäure nicht auf Triphenylchlormethan ein, bei -60° vereinigt sie sich mit ihm zu einem eigelben Additionsprodukt, das schon bei -45° Salzsäure abgibt.

0.4480 g Sbst.: 124.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, daraus berechnet sich für ein Äquivalent Triphenylcarbinol 7.046 Äquivalente Salzsäure. Da hierbei auch das von vornherein vorhandene Carbinolchlor bestimmt wird, waren 6 Äquivalente Salzsäure angelagert.

Doppelsalz aus Triphenylbrommethan und Bromwasserstoff, $(C_6H_5)CBr.(HBr)_6$. Wie voriges dargestellt. Eigelb.

0.3883 g Sbst.: 81.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, entsprechend 6.89 Äquivalente Bromwasserstoff. Demnach waren 6 Äquivalente Bromwasserstoff angelagert.

434. R. Kempf und Ed. Oehler: Über eine Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd.

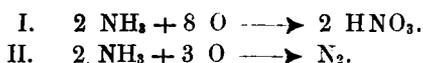
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli 1908.)

Wie der eine von uns früher beschrieb¹⁾, bilden sich beim bloßen Stehen einer wäßrig-alkalischen Lösung von Ammoniumpersulfat große Mengen Salpetersäure, indem der aktive Sauerstoff des persulfosauren Alkalis das durch die Natronlauge frei gemachte Ammoniak bereits bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß durch Silberperoxyd, das leicht durch Einwirkung von Alkalipersulfaten auf Silbersalze entsteht, freies Ammoniak nicht zu Salpetersäure, sondern glatt zu elementarem Stickstoff oxydiert wird.

¹⁾ R. Kempf, diese Berichte 38, 3972 [1905].

Dieser auffallende Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Oxydationsmittel ist um so merkwürdiger, als das wesentlich stärkere von ihnen — das Silberperoxyd — das Ammoniak nur zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zu oxydieren vermag, als das schwächere Oxydationsmittel: die Überschwefelsäure. Wirkt doch diese letztere mit 8 Atomen Sauerstoff (I), das Silberperoxyd hingegen nur mit 3 Atomen Sauerstoff (II) auf je 2 Moleküle Ammoniak ein:



Eine Erklärung findet dieses Problem dadurch, daß das Silberperoxyd mit einer erheblich größeren Reaktionsgeschwindigkeit wirkt als die Überschwefelsäure: Nach der Reaktionsstufenregel¹⁾ entstehen nur bei hinreichend langsamem Verlauf einer chemischen Reaktion die beständigen, definitiven Reaktionsprodukte, bei schnellerem Verlauf werden weniger beständige, provisorische Reaktionsprodukte zunächst gebildet und unter Umständen ausschließlich gewonnen. Im vorliegenden Fall kann man den Stickstoff als den — gegenüber oxydierenden Agenzien — unbeständigeren Zwischenkörper betrachten und Salpetersäure als das definitive Endprodukt der Reaktion.

In der Tat ist der zeitliche Ablauf der beiden Oxydationsprozesse wesentlich verschieden und zwar in dem Sinne, wie es das Stufengesetz voraussehen läßt: Silberperoxyd oxydiert auch größere Mengen Ammoniak in wenigen Sekunden unter stürmischer Gasentwicklung vollständig zu Stickstoff, während Natriumpersulfat zur Bildung von beispielsweise 0.6 g Salpetersäure etwa 4 Tage Zeit gebraucht. In weiterer Übereinstimmung mit dem Stufengesetz wird beim Kochen einer alkalischen Ammoniumpersulfatlösung, also bei wesentlich erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit, neben Salpetersäure auch viel Stickstoff gebildet²⁾.

Die Wirkungsweise des Silberperoxyds ist typisch für eine ganze Reihe oxydierender Agenzien und kann als »brisante« Oxydationswirkung gekennzeichnet werden³⁾.

Es schien nun von Interesse, ein Metallsuperoxyd von gleichzeitig stark alkalischem Charakter, nämlich Natriumsuperoxyd, auf Ammoniumpersulfat einwirken zu lassen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte mit denen zu vergleichen, die einerseits mit Silberperoxyd, andererseits mit Ätznatron erhalten wurden.

¹⁾ W. Ostwald, vergl. z. B. Prinzipien der Chemie 1907; ferner A. Skrabal, Chem.-Ztg. 1908, 539. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Ähnliche Betrachtungen dürften sich auch bei Reduktionsprozessen fruchtbar erweisen.

Es zeigte sich, daß die beiden Substanzen bereits in festem, trockenem Zustande äußerst heftig mit einander reagieren. Schon beim gelinden Reiben im Mörser verpufft ein Gemenge gleicher Teile Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd unter Feuererscheinung und Rauchentwicklung. Dieselbe Wirkung wird durch Erwärmen oder Anzünden des Reaktionsgemisches erzielt, ferner durch Hinüberleiten von Kohlendioxyd über die Mischung und durch Befeuchten einer einzigen Stelle des Gemenges mit einem Tropfen Wasser. Selbst beim bloßen Stehen des stark hygroskopischen Gemisches an der Luft erfolgt nach einiger Zeit infolge Wasseranziehung spontane Verpuffung. Dagegen tritt keine heftige Reaktion, sondern nur Lösung unter Erwärmung ein, wenn man das Reaktionsgemisch in viel Wasser einträgt.

Löst man die Reaktion durch Erwärmen der Mischung in einem geschlossenen Gefäß aus, so kann sie explosionsartig verlaufen, so daß es sich nicht empfiehlt, mehr als je 0.5 g der beiden Gemengteile zu den Versuchen zu verwenden.

Das Angehen der Reaktion durch Reiben im Mörser, durch einen Tropfen Wasser und durch Kohlendioxyd erklärt sich durch Annahme einer lokalen Erwärmung, die im ersten Falle auf physikalischen, in den beiden anderen auf chemischen Vorgängen (Reaktion zwischen Natriumperoxyd und Wasser bzw. Kohlendioxyd) beruht.

Um die Entzündungstemperatur des Gemisches festzustellen, erhitzten wir es auf einem Uhrglase im Trockenschrank. Es trat bei mäßig raschem Erwärmen bei 135—140°, bei langsamerem schon bei 75° Verpuffung ein. Außer von der Geschwindigkeit des Erhitzens hängt die Entzündungstemperatur aber auch von dem Feuchtigkeitsgrade des Gemenges ab.

Wir schritten sodann zur Beantwortung der Frage nach Art und Menge der entstehenden Reaktionsprodukte und stellten zunächst fest, daß sich bei dem Prozeß ein großes Volumen Gas entwickelt. Ein kurzer, weiter Rohrstutzen aus starkwandigem Jenaer Geräteglas diente als Reaktionsgefäß und durch kurzes Erhitzen mit einem Bunsen-Brenner wurde die Reaktion ausgelöst. Um das sich bildende Gas quantitativ bestimmen und einer Analyse unterwerfen zu können, mußte man die Luft aus der Apparatur ausschließen. Kohlendioxyd erwies sich dazu als ungeeignet, weil es in Berührung mit der Mischung diese alsbald zur Explosion brachte (vergl. oben). Wir nahmen daher den Prozeß in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre vor¹⁾ und spülten mit demselben Gase das Reaktionsgasmisch in einen über Wasser befindlichen und mit Wasser gefüllten Meßzylinder über.

¹⁾ Auch hierbei kamen häufig freiwillige Verpuffungen, die das Reaktionsgefäß zertrümmerten, vor.

Nach bekanntem Verfahren wurde zuerst der Sauerstoff mit alkalischer Pyrogallolllösung, dann das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt und der unabsorbiert bleibende Gasrest als Stickstoff gemessen.

Die Analysen ergaben sowohl hinsichtlich der absoluten Gasmenge als auch des relativen Verhältnisses der Bestandteile stark wechselnde Werte, die wohl einerseits von der Art des Erhitzens, andererseits von dem Feuchtigkeitsgrade und der Innigkeit der Mischung wesentlich beeinflußt werden.

Ein Gemisch von je 0.5 g der Komponenten lieferte:

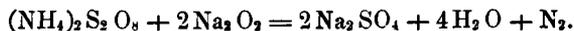
- | | | | |
|----|-----------------------------|-------------|----------|
| 1. | 76.3 ccm Gas, bestehend aus | 26.5% N und | 73.5% O, |
| 2. | 107.2 » » » » | 29.9 » » » | 70.1 » » |
| 3. | 90.4 » » » » | 40.6 » » » | 59.4 » » |
| 4. | 68.1 » » » » | 18.1 » » » | 81.9 » » |

Im zum Teil geschmolzenen Reaktionsrückstand konnte Salpetersäure höchstens in Spuren, dagegen viel unverändert gebliebenes Ammoniak nachgewiesen werden.

Den calorimetrischen Effekt der Reaktion zu bestimmen, erschien bei dem wechselnden Verlauf des Prozesses zwecklos.

Wurde das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur unter den gleichen Verhältnissen, wie oben beschrieben, sich selbst überlassen, so entwickelte sich langsam ebenfalls ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff. Nach 6×24 Stunden hatten sich aus einem Gemenge von je 5 g der Komponenten 20.1 ccm Gas entwickelt, das zu 35% (7.1 ccm) aus Stickstoff, zu 65% (13 ccm) aus Sauerstoff bestand, sich also nicht wesentlich von dem bei plötzlicher Verpuffung erhaltenen Gase unterschied.

Aus dem analytischen Befund geht hervor, daß sich bei dem Prozeß mehrere chemische Reaktionen gleichzeitig oder unmittelbar hintereinander und sich gegenseitig bedingend (gekoppelte Reaktionen) abspielen. Bei der Kompliziertheit des Vorganges läßt sich nichts Genaueres über Reihenfolge und Verlauf der einzelnen Reaktionen sagen. Durch das stark alkalische Natriumperoxyd wird jedenfalls Ammoniak in Freiheit gesetzt und dieses durch die vereinigte Wirkung des aktiven Sauerstoffs der beiden Oxydationsmittel zu elementarem Stickstoff oxydiert, gemäß der folgenden Gleichung:



Durch die hierbei frei werdende Wärme und das gebildete Wasser werden dann noch nicht in Reaktion getretene Teile der beiden endo-

¹⁾ Bei der Zersetzung eines Mols Ammoniumpersulfat werden 38400 cal. frei: Berthelot, *Compt. rend.* 114, 875 [1892].

thermen¹⁾, leicht zum Zerfall geneigten Oxydationsmittel, besonders des überschüssig angewendeten Natriumperoxyds¹⁾, unter Entwicklung großer Mengen Sauerstoff zersetzt. Dieser Prozeß mag durch die bekannte Erscheinung begünstigt werden, daß zwei starke Oxydationsmittel leicht in der Weise miteinander reagieren, daß sie sich unter Sauerstoffentwicklung gegenseitig reduzieren.

Die Reaktionsstufenregel erfährt durch die beschriebene Reaktion zwischen Ammoniumpersulfat und Natriumsuperoxyd eine experimentelle Bestätigung: Wie bei dem raschen, explosionsartigen Verlauf des Prozesses auf Grund der obigen Regel vorauszusehen war, trat trotz des Überschusses an Oxydationsmittel als Oxydationsprodukt von Ammoniak nicht Salpetersäure, sondern Stickstoff auf.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß kein explosives Gemenge vorlag, wenn das Natriumperoxyd durch Ätznatron ersetzt wurde, oder wenn statt Ammoniumpersulfat Ammoniumsulfat oder Natriumpersulfat oder ein Gemenge von diesem letzteren mit Ammoniumsulfat angewendet wurde. Bei einzelnen dieser Kombinationen tritt zwar beim Erhitzen eine lebhaftere Reaktion ein, aber niemals derart, daß sie einmal eingeleitet spontan durch die ganze Masse hindurchginge.

435. Richard Willstätter und Fritz Müller: Zwei Formen von Orthochinon.

(XVI. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Bei der Oxydation von Brenzcatechin in indifferenten Lösungen mit Silberoxyd entsteht *o*-Chinon, das sich nach dem Einengen in leuchtend roten Krystallen abscheidet.

Wenn man den Oxydationsversuch sehr rasch ausführt und Erwärmen vermeidet, so findet man, daß das rote Chinon nicht das erste Oxydationsprodukt des Brenzcatechins darstellt. Es gelingt uns, zunächst eine in schönen farblosen Prismen krystallisierende Modifikation des Chinons abzuscheiden. Sie zeigt die Chinonreaktionen. Sie ist sehr unbeständig und verwandelt sich schnell in die gewöhnliche,

¹⁾ Entgegen der in der Literatur sich findenden Angabe, daß Natriumsuperoxyd erst »bei hoher Temperatur« Sauerstoff abgibt, stellten wir fest, daß dies langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur geschieht.