

zu erweitern; wogegen es vielfach noch verfrüht ist, auf Grund der feineren Auxochromwirkungen und optischen Änderungen (die schließlich auf die gegenseitige Beeinflussung aller Atome im Molekül hinauskommen) Theorien aufzustellen, die im allgemeinen wohl auf richtigen Vorstellungen beruhen, aber im einzelnen mindestens noch sehr vieldeutig und dehnbar sind, und auf Grund solcher Theorien schon jetzt die Strukturformeln in ein manchmal ganz unübersichtliches und z. T. willkürliches Netzwerk von Valenzersplitterungs-Formeln aufzulösen.

92. K. A. Hofmann und K. Schumpelt: Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Es ist früher¹⁾ mitgeteilt worden, daß die durch Osmiumtetroxyd aktivierten Chloratlösungen die verschiedenen Arten amorpher Kohle zu Kohlensäure oxydieren, während Mellogen zurückbleibt. Die Kohlensäureentwicklung verläuft hierbei zunächst meist langsam, wird aber später öfters so lebhaft, daß anhaltendes Aufschäumen zu beobachten ist. In diesem Stadium reagiert die Flüssigkeit stark sauer und es treten leicht nachweisbare Mengen von Chlordioxyd auf. Im geschlossenen Rohr bei 150° erfolgt auch bei schwerer angreifbaren Sorten Kohle nach 1—2 Stunden heftige Explosion.

Die Ursache für dieses auffällige Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit wurde später gefunden, indem sich zeigte, daß während des Vorganges Ameisensäure entsteht, die aus dem Chlorat Chlordioxyd entwickelt. Die weitere Untersuchung, über die wir heute berichten, ergab, daß Ameisensäure zumal bei höheren Konzentrationen die Chlorate sehr energisch aktiviert, indem sie diese unter Kohlensäureentwicklung zu Chlordioxyd reduziert, das dann seinerseits die betreffenden Oxydationen bewirkt. Hierbei kommt die Säurestärke der Ameisensäure nicht so sehr in Betracht als ihre reduzierende Wirkung, wie daraus hervorgeht, daß Essigsäure, Mono- und Trichlor-essigsäure sowie Phosphorsäure in zur Ameisensäure äquivalenten Konzentrationen das Chlorat nicht merklich angreifen.

Auffallend und für die praktische Anwendung maßgebend ist weiter der Umstand, daß die Ameisensäure aus dem im Vergleich zum Chlordioxyd schwer reduzierbaren Chlorat das Chlordioxyd viel schneller

¹⁾ K. A. Hofmann, B. 46, 1665 [1913].

frei macht als sie dieses selbst verbraucht. Man kann deshalb mit Hilfe des durch die Ameisensäure gelieferten Chlordioxyds andre Stoffe oxydieren, die vom angesäuerten Chlorat allein nicht angegriffen werden und zwar erhält man, wie gezeigt werden wird, bis zu $\frac{5}{6}$ des Chloratsauerstoffs in Form des beabsichtigten Oxydationsproduktes, während nur $\frac{1}{6}$ von der Ameisensäure verbraucht werden.

Es liegt hier einer der scheinbar paradoxen Fälle vor, wo ein Reduktionsmittel einen Oxydationsprozeß gegenüber einer andren schwerer oxydierbaren Substanz ermöglicht.

Experimenteller Teil.

Löst man 2 g Natriumchlorat in 50 ccm der käuflichen 95-proz. Ameisensäure, so beobachtet man in der Wärme bald das Auftreten von Kohlendioxyd und Chlordioxyd. Bei 15° verläuft die Reaktion genügend langsam, um messend gut verfolgt werden zu können, indem nach 5 Tagen gegen 52 ccm Kohlendioxyd entwickelt sind, während in der Flüssigkeit reichlich Chlordioxyd vorhanden ist, ohne daß durch angesäuerte Silbernitratlösung nennenswerte Mengen Chlorsilber gefällt werden. Man erkennt daraus den schrittweisen Verlauf der Reduktion des Chlorates, der zunächst zum Chlordioxyd führt, von diesem aber nicht gleichzeitig zum Chlorid fortschreitet.

Für die folgenden quantitativen Versuche wurden 4.07 g Kaliumchlorat mit je 100 ccm Ameisensäure verschiedener Konzentration gelöst und in verschlossenen Flaschen vor direktem Licht geschützt bei 20° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden 5 ccm abgezogen und zu angesäuerter Jodkaliumlösung gegeben. Die zur Titration des von 5 ccm der Lösung freigemachten Jods verbrauchten ccm $\frac{1}{10}n$ -Thio-sulfatlösung sind in der Zeichnung als Ordinaten eingetragen.

Die an den Kurven beigefügten Prozente beziehen sich auf den anfänglichen Prozentgehalt der Ameisensäure, der sich im Laufe der Reaktion nur wenig änderte, weil die Ameisensäure in großem Überschuß über das Chlorat vorhanden war und zudem die

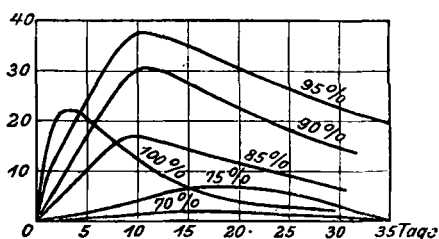


Fig. I.

vom Chlorat und der Ameisensäure maximal erzeugbaren Mengen Wasser für 4.07 g KClO_3 nur 1.8 g Wasser betragen.

Würde aus dem vorhandenen Chlorat alles Chlordioxyd in Freiheit gesetzt und als solches erhalten bleiben, so müßte die Ordinatenhöhe

= 83 erreicht werden, während unsere Kurven zeigen, daß im Maximum nur 46 % der theoretisch möglichen Chlordioxydmenge vorgefunden werden. Daraus folgt, daß die Ameisensäure, noch bevor alles Chlordioxyd entwickelt ist, anfängt, dieses weiter zu reduzieren. Vom 11. Tage an ist für 95—85% das Maximum überschritten und die Chlordioxydmenge sinkt bei der fast wasserfreien Säure schnell, bei den verdünnteren langsam herab, wird aber auch nach 60 Tagen noch nicht vollständig verbraucht.

Unsere Kurven sind demnach die Resultanten aus den Kurven, die man erhalten würde, wenn die Ameisensäure zwar das Chlorat zu Chlordioxyd, aber dieses nicht weiter reduzieren würde, und den Kurven, die die Reduktion des Chlordioxyds zu Salzsäure bzw. Chlorid darstellen würden. Diese letzteren lassen sich aus der Tafel II konstruieren, in der die Mengen Chlorsilbergramme, die durch 5 ccm der Lösung aus Silbernitrat gefällt werden, als Ordinaten eingezeichnet sind.

Bei vollständiger Reduktion des Chlorates zu Chlorid müßten durch 5 ccm gefällt werden 0.238 g Chlorsilber.

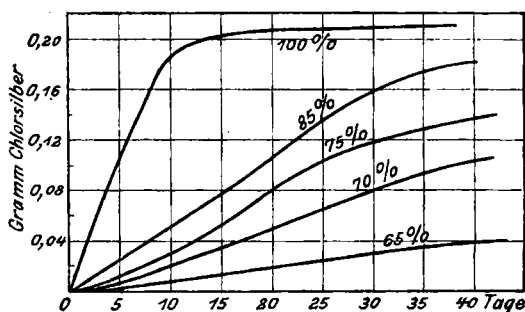


Fig. II.

Man sieht, daß die vollständige Reduktion zu Chlorid auch von der 100-prozentigen Ameisensäure binnen 40 Tagen nicht erreicht wird und daß ihre Kurve bei 0.2 g Chlorsilber rasch der Horizontalen sich nähert. Dieser im Vergleich zu den verdünnteren Säuren stark ausgeprägte Knick erklärt sich aus dem verzögernden Einfluß, den das bei der Reaktion gebildete Wasser auf die Reduktion des Chlordioxydes zu Chlorid ausübt. Dieser Einfluß ist naturgemäß bei einer fast wasserfreien Säure relativ viel stärker als bei einer schon verdünnten. Die Reduktion des Chlordioxydes durch die Ameisensäure wird übrigens durch Belichtung sehr beschleunigt. Z. B. wurden zwei geschlossene Flaschen mit derselben Chlorat-Ameisensäurelösung fünf Tage lang bei derselben Temperatur aufbewahrt. Danach zeigte die eine, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzte, für 5 ccm einen Wirkungs-

wert entsprechend 20.4 ccm $\frac{1}{10}n$ -Thiosulfat, die andere in einer Blechkapsel verschlossene also nicht belichtete einen solchen von 26.9 ccm $\frac{1}{10}n$ -Thiosulfat. Da nicht angenommen werden kann, daß durch das Licht die Entwicklung von Chlordioxyd aus Chlorat und Ameisensäure verzögert wird, folgt hieraus, daß in der belichteten Probe das Chlordioxyd rascher verbraucht wird als in der nicht belichteten.

Da nun die zu den Kurven I und II führenden Daten aus denselben Lösungen entnommen wurden, ist eine Störung der gegenseitigen Beziehung durch das Licht ausgeschlossen.

Nach dem Vorausgehenden ist die jeweils durch Titration bestimmte Chlordioxydmenge gleich der Differenz aus der entwickelten und der unter Chloridbildung verbrauchten Menge. Diese letztere folgt aus Tafel II, weil 1 Mol. ClO_2 gibt 1 Mol. AgCl . Die entwickelte Chlordioxydmenge, wie sie zu dem gegebenen Zeitpunkt vorhanden wäre, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat nur das Chlordioxyd frei machte, ohne dieses weiter zu reduzieren, ist dann gleich der Summe aus der tatsächlich vorgefundenen, Tafel I, und der verbrauchten Menge.

In der nebenstehenden Tafel III geben die stark gezeichneten Kurven C an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd in 250 l auf Grund der Jodtitration enthalten sind, die Kurven B geben an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd für 250 l zu Chlorsilber reduziert sind und die Kurven A geben an, wieviel Gramm-Mol. Chlordioxyd für 250 l aus dem Chlorat frei gemacht wurden und jeweils vorhanden sein müßten, wenn die Ameisensäure das Chlordioxyd nicht weiter angreifen würde. Bei vollkommenem Verbrauch des Chlorates zu Chlordioxyd müßten die Kurven A am Ordinatenpunkt 83.4 enden, desgleichen die Kurven B bei 83.4 unter der Abszisse.

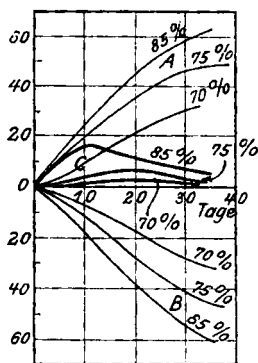


Fig. III.

Man sieht, daß sowohl die Entwicklung, cf. Kurven A, als auch die Reduktion, cf. Kurven B, des Chlordioxydes mit steigendem Wassergehalt verlangsamt werden, und zwar in der Art, daß die Kurven A bei fortschreitender Verdünnung den Kurven B immer ähnlicher werden und bei ungefähr 70-prozentiger Säure fast gleich im entgegengesetzten Sinne verlaufen, so daß Entwicklung und Verbrauch von Chlordioxyd nahezu gleich schnell erfolgen und in keinem Zeitpunkt erhebliche Mengen Chlordioxyd beobachtet werden können. Umgekehrt wird der Verlauf der Kurven A um so steiler und verschiedener von den

Kurven B, je konzentrierter die Säure ist, d. h. also die Entwicklung von Chlordioxyd erfolgt dann immer schneller im Vergleich zum Verbrauch und die Menge des für andere Zwecke verfügbaren Chlordioxydes wächst bis zu einem Optimum bei ungefähr 95-prozentiger Ameisensäure, cf. Tafel I.

Hat man demnach einen durch angesäuerte Chloratlösung allein nicht merklich angreifbaren Stoff zu oxydieren, so wird man mit starker, am besten mit etwa 95-prozentiger Ameisensäure diesen Zweck erreichen.

Gute Beispiele hierfür sind die Oxydation 1. von Indigo, 2. von Anilin, 3. von Anthracen.

Zu 1. 10 ccm einer 1-prozentigen Lösung von Indigo-schwefelsäure werden mit Wasser und Ameisensäure auf 60 ccm gebracht und dann mit 4 ccm einer 40-proz. Natriumchloratlösung versetzt. Bei Zimmertemperatur im zerstreuten Tageslicht wird die Umfärbung von blau nach gelb vollständig:

binnen 5 Stunden	mit 5 ccm Wasser	und 45 ccm Ameisensäure	(1.22)
» 17 »	» 10 »	» 40 »	»
» 8 Tagen	» 20 »	» 30 »	»
» 18 »	» 25 »	» 25 »	»

während bei 35 ccm Wasser und 15 ccm Ameisensäure auch nach 20 Tagen eine blaugrüne Farbe bestehen blieb. Man sieht, daß für die Geschwindigkeit dieser Oxydation nicht die durch die Konzentration der Wasserstoffionen ausdrückbare Säurestärke maßgebend ist; denn diese Konzentration ist nach dem Verdünnungsgesetz in einer mäßig konzentrierten Säure größer als in einer hochkonzentrierten. Der Vorgang beruht in erster Linie vielmehr auf der Reduktion des Chlorates durch die Ameisensäure zu Chlordioxyd, das dann den Indigo bleicht. Demgemäß bleibt Essigsäure statt der Ameisensäure fast wirkungslos: mit 5 ccm Wasser und 45 ccm Eisessig war nach 18 Tagen der Umschlag noch nicht beendet.

Zu 2. 5 ccm Anilin wurden mit Wasser und Ameisensäure auf 55 ccm gebracht und dann mit 5 ccm der 40-prozentigen Natriumchloratlösung vermischt bei 25–30° stehen gelassen. Die Fällung von blaugrünen Flocken trat ein:

binnen 2 Tagen	mit 10 ccm Wasser	und 40 ccm Ameisensäure	(1.22)
» 7 »	» 20 »	» 30 »	(1.22)
» 17 »	» 30 »	» 20 »	(1.22)

während bei 40 ccm Wasser und 10 ccm Ameisensäure nach 20 Tagen kein Anilingrün zu beobachten war, desgleichen bei 10 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig.

Zu 3. 5 g Anthracen wurden mit 3 g Kaliumchlorat und 100 ccm Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur 36 Stunden lang öfters geschüttelt, dann mit Wasser verdünnt und das Anthrachinon nach der Vorschrift der Höchster Farbwerke mittels 100-proz. Schwefelsäure von dem Anthracen getrennt und schließlich über Magnesia sublimiert.

Es ergab sich, daß fast wasserfreie Ameisensäure nur 2.7 g Rein-Anthrachinon lieferte, während 90-prozentige Säure 3.65 g Rein-Anthrachinon gab. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Angaben der Tafel I, wonach das Optimum der Ausbeute an wirksamem Chlordioxyd nicht bei fast wasserfreier Ameisensäure, sondern bei einer schwach verdünnten liegt.

Nimmt man statt der Ameisensäure Essigsäure, so kann man bei 100-prozentiger Essigsäure erst nach 7 Tagen Anthrachinon qualitativ nachweisen, bei 90-prozentiger erst nach 10 Tagen. Auch hieraus sieht man, daß die nicht reduzierende Essigsäure weit hinter der reduzierenden Ameisensäure zurückbleibt hinsichtlich der Fähigkeit, das Chlorat zu aktivieren.

Geht man mit der Verdünnung der Ameisensäure zu weit, etwa bis zu einer 55-prozentigen Säure, so wird die Anthrachinonbildung erst nach 7 Tagen qualitativ deutlich nachweisbar, entsprechend dem Verlauf der Kurven in I und der Kurven C in III, der erkennen läßt, daß von 70-prozentiger Ameisensäure abwärts fast kein freies Chlordioxyd mehr auftritt, weil die Entwicklung und der Verbrauch durch die Ameisensäure selbst fast gleich langsam verlaufen.

Um die maximale Ausbeute an Anthrachinon mit einer gegebenen Menge Chlorat zu erreichen, wurden 3.53 g Natriumchlorat mit 6 g Anthrachinon von 97% Reingehalt in 100 ccm 90-proz. Ameisensäure zunächst mehrere Tage bei 20° unter öfterem Schütteln behandelt und schließlich so lange auf 60° erwärmt, bis alles Chlorat verbraucht war. Danach lieferte die Flüssigkeit 2.63 g Chlorsilber, während aus 3.53 g Natriumchlorat zu erwarten standen 4.76 g AgCl. Es war demnach ein erheblicher Teil des Chlors substituierend in das Anthracen eingetreten; entsprechend unserer früheren Feststellung, daß die Ameisensäure-Chloratlösung mittels ihres Chlordioxydgehaltes oxydierend wirkt.

Aus dem mit Wasser gefällten Roh-Anthrachinon wurde das reine Anthrachinon durch Behandlung mit 100-prozentiger Schwefelsäure und Sublimation über Kalk gewonnen und gefunden: 5.0 g Rein-Anthrachinon. Unter der Annahme, daß $\frac{5}{6}$ des Oxydationswertes vom Chlorat zur Anthrachinonbildung verwertet werden, folgt eine Ausbeute von 5.4 g Rein-Anthrachinon.

Es werden demnach ziemlich genau $\frac{5}{6}$ vom Oxydationswert des Chlorates für die Anthrachinonbildung verwertet und nur $\frac{1}{6}$ von der Ameisensäure verbraucht, wie dies auch zu erwarten ist, wenn die Ameisensäure aus dem Chlorat das Chlordioxyd entwickelt und dieses dann das Anthracen oxydiert.

Will man in Bezug auf das Anthracen die maximale Ausbeute an Anthrachinon erhalten, so muß man gemäß dem vorhergehenden den berechneten Überschuß an Natriumchlorat verwenden. So wurden gefunden aus 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Ameisensäure (1.22) und 10 ccm Wasser 5.4 g Anthrachinon. Auch bei 80 ccm Ameisensäure und 20 ccm Wasser war die Ausbeute noch sehr nahe an der theoretischen, aber bei 70 ccm Säure und 30 ccm Wasser sank sie bereits auf 4.5 g. Essigsäure erweist sich ebenso wie in den vorausgehenden Fällen durchaus nicht als gleichwertig mit der Ameisensäure; denn 5 g Natriumchlorat, 5 g Anthracen, 90 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser gaben nur 0.26 g Rein-Anthrachinon.

In der vorliegenden Untersuchung ist nachgewiesen worden, daß man durch die Reduktionswirkung der Ameisensäure die Chlorate zu anderweitigen Oxydationen aktivieren kann. Dies Ergebnis steht insofern nicht vereinzelt da, als durch frühere Arbeiten zumal von Engler gezeigt wurde, daß man auch den Luftsauerstoff durch Reduktionsmittel (Autoxydatoren) für andere nicht direkt durch molekularen Sauerstoff oxydierbare Stoffe (Akzeptoren) wirksam machen kann.

Befremdend ist an diesen Erscheinungen der Umstand, daß der reduzierende Aktivator A ein träges Oxydationsmittel B schneller in ein wirksames Oxydationsmittel C verwandelt, als er dieses weiter verbraucht. Dem Aktivator A gegenüber ist demnach B wirksamer als C, während gegen den zugemischten Akzeptor C wirksamer ist als B

Daraus folgt unmittelbar, daß man Oxydations- und Reduktionsmittel nicht nach Art der elektromotorischen Spannungsreihe anordnen kann. Vielmehr ist das Verhalten eines Oxydationsmittels von Fall zu Fall abhängig von der speziellen Natur des Reduktionsmittels.