

### 100. W. Manchot und H. Gall: Dehydrierung und Autoxydation, ihr Verhältnis zueinander.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 26. Januar 1925.)

Zelinski<sup>1)</sup> zeigte im J. 1911, daß die Dehydrierung von Hexamethylen durch ein Platinmetall (Palladium) ein umkehrbarer Vorgang ist, welchem die Hydrierung von Benzol bei tieferer Temperatur gegenüber steht. Er führte seine Dehydrierungsversuche bei 170—300° aus. Bald darauf zeigte Wieland<sup>2)</sup>, daß Dehydrierungen auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich sind, z. B. für den Fall des Hydrochinons. Er hat auf seinen Beobachtungen eine Theorie der sauerstoff-losen Oxydation aufgebaut, welche in einem im J. 1922 gehaltenen Vortrag<sup>3)</sup> zusammenfassend auseinander gesetzt ist. Nach ihm wirkt das Metall „nicht im Sinne eines Katalysators, sondern als reagierende Masse“, indem es als „wasserstoff-bindender Stoff“ sich betätigt.

Bei den Dehydrierungsversuchen von Wieland scheint die Frage offen geblieben zu sein, ob Dehydrierung wirklich auch bei absoluter Abwesenheit von Sauerstoff in dem zur Anwendung gebrachten Palladium oder Platin stattfindet. Wieland schreibt über die Darstellung seines sauerstoff-freien Palladiumschwarzes<sup>4)</sup> folgendes: „Die Darstellung eines wirksamen sauerstoff-freien Palladiumschwarzes ist für die Dehydrierungsversuche naturgemäß von größter Wichtigkeit. Um vor Oxydationen ganz sicher zu sein, habe ich meine Präparate stets absichtlich schwach mit Wasserstoff angeätzt und für die folgenden Versuche nur Schwarz verwandt, das pro Gramm 5—10 cem Wasserstoff enthielt.“

Hierzu hat jedoch Willstätter<sup>5)</sup> bemerkt, daß der Gehalt an Wasserstoff den an Sauerstoff nicht ausschließt, daß vielmehr Palladium wie Platin beide Gase zugleich binden. Für die Gewinnung von Palladiummohr empfiehlt er die Reduktion mit Formaldehyd in stark alkalischer Lösung und zieht sie als sichereres und einfacheres Verfahren der Vorschrift von Wieland vor. Nach Willstätter wird die Sauerstoff-Entziehung aus Platinmohr vollständig bei 30 Stdn. langem Schütteln desselben mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oder in kürzerer Zeit beim Erwärmen auf 50—60°. Wenn dies geschehen, zeigen die Präparate nicht mehr Löslichkeit in Salzsäure und Jodabscheidung aus angesäuerter Jodkalium-Lösung. Sie sind dann als ganz sauerstoff-frei anzusehen und erweisen sich nach Willstätter „als unfähig zu irgend einer Hydrierung, sei es von Benzol, einem Olefin oder einem Diolefin. In keinem Fall trat Absorption von Wasserstoff ein. Erst der Zutritt von Sauerstoff stellt die katalytische Wirkung des Platins in vollem Maße wieder her.“

Bei dieser Sachlage, bei deren Wiedergabe wir der Darstellung von Willstätter gefolgt sind, scheint somit nicht klargestellt, ob tatsächlich Dehydrierungen auch mit einem absolut sauerstoff-freien Platinkatalysator überhaupt schon durchgeführt worden sind.

Wir haben deshalb die Frage studiert, ob durch ein absolut sauerstoff-freies Platin bei peinlichstem Ausschluß jedes Sauerstoff-Zu-

<sup>1)</sup> B. 44, 3121 [1911].

<sup>2)</sup> B. 45, 484 [1912].

<sup>3)</sup> B. 55, 3639 [1922].

<sup>4)</sup> B. 45, 489 [1912].

<sup>5)</sup> B. 54, 123 [1921].

tritts eine Dehydrierung möglich ist. Als Material für diese Versuche wählten wir zunächst das Anthrahydrochinon, eine Wahl, welche durch die früheren Studien von Manchot<sup>6)</sup> über die Autoxydation dieser Substanz veranlaßt wurde. Aus dem gleichen Grunde wurde das Indigweiß<sup>7)</sup> herangezogen. Beide Stoffe, zumal der erstgenannte, sind wegen der schönen Farbenumschläge, die sie zeigen, für solche Versuche besonders geeignet.

#### Darstellung von Anthrahydrochinon.

Mit der Darstellung des Anthrahydrochinons hat sich K. H. Meyer<sup>8)</sup> bereits beschäftigt, indem er Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge reduzierte, die rote Lösung in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter mit viel Äther überschichtete, durch Schwefelsäure zersetzte und die ätherische Lösung dann in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator eindunstete. Hierbei scheidet sich nach seiner Beschreibung am Boden des Gefäßes „das unvermeidliche Anthrachinon“ in langen Nadeln ab, während das Anthrahydrochinon meist an den Wänden in schön ausgebildeten, flachen braunen Nadeln hinterbleibt. Diese lassen sich nach K. H. Meyer durch Auskochen mit wenig Chloroform von Anthrachinon befreien. Versuche, auf diese Weise Anthrahydrochinon darzustellen, lieferten uns keine nennenswerten Mengen, wenigstens keine reinen Präparate der Hydroverbindung. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit des Anthrahydrochinons gegen Sauerstoff ist es sehr schwierig, letzteren bei den erwähnten Operationen so vollständig fernzuhalten, daß sich keinerlei Wirkung desselben bemerkbar macht.

Wir haben es deshalb vorgezogen, das Anthrahydrochinon auf einem neuen Wege, nämlich durch katalytische Hydrierung darzustellen. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß man stets unter Ausschluß von Sauerstoff arbeitet.

Zu diesem Zweck wurden z. B. 0.4162 g Anthrachinon in 100 ccm Alkohol gelöst mit 0.2 g Platinmohr geschüttelt, wobei im Laufe von 16 Stdn. die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Beobachtet 50 ccm, ber. 44.8 ccm.

Die Lösung zeigte eine starke, petroleum-ähnliche Fluorescenz und war vollkommen klar. Um den Effekt zu kontrollieren, wurde die Menge des entstehenden Hydroproduktes durch Titrieren mit einer Lösung von Brom in Bromkalium, welche gegen arsenige Säure eingestellt war<sup>9)</sup>, bestimmt, wobei eine ähnliche Apparatur benutzt wurde, wie sie für die Titration des Uransulfats bei Luftausschluß in einer gleichzeitigen Mitteilung erwähnt wird. Es verbrauchten z. B. 10 ccm der Lösung von Anthrahydrochinon 4.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung, während aus der Einwaage an reinem Anthrachinon sich 4.0 ccm der gleichen Lösung berechneten. Die Reduktion des Anthrachinons zu Hydroanthrachinon war also quantitativ erfolgt.

Damit ist zugleich zum erstenmal eine Analyse des Hydroanthrachinons nach der Richtung ausgeführt, daß die Anzahl der an das Anthrachinon addierten Wasserstoffatome bestimmt und zu zwei gefunden wurde, was auch dem verbrauchten Wasserstoff entspricht.

Zur Isolierung des Hydroanthrachinons wurde eine unter Luftausschluß im Wasserstoffstrom vom Platinmohr abfiltrierte alkohol. Lösung des

<sup>6)</sup> A. 314, 177 [1900].

<sup>7)</sup> Manchot und Herzog, A. 316, 318 [1901].

<sup>8)</sup> A. 379, 60 [1910].

<sup>9)</sup> Manchot und Oberhauser, Z. a. Ch. 139, 40 [1924]

Anthrahydrochinons auf dem Wasserbad unter schwach vermindertem Druck abdestilliert, wobei das Anthrahydrochinon in Form von sehr schönen braunen Nadeln zurückblieb. Diese Nadeln sind gegen Luft außerordentlich empfindlich und verwandeln sich in Berührung mit derselben fast momentan in Anthrachinon.

Für die Dehydrierungsversuche erwies es sich bei diesen Eigenschaften des Hydroanthrachinons als zweckmäßig, direkt die quantitativ reduzierten alkoholischen oder ätherischen Lösungen zu verwenden.

#### Darstellung von sauerstoff-freiem Platinmohr.

Im Zusammenhang mit den obigen Darlegungen war es von besonderer Bedeutung, ein absolut sauerstoff-freies Platinmohr zu benutzen. Zu diesem Zweck wurde zunächst Platinmohr, welcher nach der Willstätterschen Vorschrift mit Formaldehyd und Kalilauge bei  $-10^{\circ}$  bereitet war, mit angesäuertem Jodkalium auf seinen Sauerstoffgehalt geprüft.

Zu 0.1015 g Platinmohr wurden festes KJ und 16-proz. Salzsäure gegeben und nach 2 Stdn. das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat titriert. Verbraucht 0.3 ccm Thiosulfat, was einem Gehalt von 0.00024 g oder 0.17 ccm Sauerstoff entspricht.

Ein so bereiteter Mohr wurde in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben gebracht und dann in diesem 8 Stdn. im Hochvakuum auf  $95^{\circ}$  erhitzt. Der Stickstoff war durch Hindurchleiten durch alkalisches Hydrosulfit (Indicator Anthrachinon) und über erhitztes Kupfer absolut sauerstoff-frei gemacht. Evakuieren und Auffüllen mit Stickstoff wurden mehrmals wiederholt. Ein Zusatz von Kaliumjodid, Salzsäure und Stärke bei ausströmendem Stickstoff zeigte bei so hergestelltem Platinmohr keine Spur von Blaufärbung. Die Befreiung von Sauerstoff war also quantitativ. Nach diesem Verfahren ist der zu den nachfolgenden Dehydrierungsversuchen benutzte Platinmohr dargestellt worden.

#### Dehydrierungsversuche.

Zur Durchführung der Dehydrierung wurde zunächst eine Lösung von 0.4162 g Anthrachinon in 100 ccm Alkohol mit 0.23 g Platinmohr hydriert und von dieser Lösung — alles in Stickstoff-Atmosphäre bei hochvakuum-dichten Hähnen und, soweit Schlauchverbindungen notwendig waren, unter Benutzung paraffinierter Druckschläuche — eine genau gemessene Menge, 40 ccm, entsprechend 0.1664 g Hydroanthrachinon zu 0.3688 g sauerstoff-freiem Platinmohr hinübergesaugt, mit diesem einige Zeit bewegt und dann noch eine Nacht sich selbst überlassen. Schon beim Zusammengeben schied sich Anthrachinon in schönen Nadeln ab. Durch eine geeignete Vorrichtung konnte dann zu der Flüssigkeit Natronlauge unter Sauerstoff-Ausschluß zugegeben werden. Es wurde aber dann nicht die geringste Spur einer Rotfärbung beobachtet; die Dehydrierung des Hydroanthrachinons war also vollständig gelungen.

Eine mehrmalige Wiederholung dieses Versuches ergab das gleiche Resultat, auch wenn statt des Alkohols als Lösungsmittel Äther zur Anwendung kam. Damit ist also in einer, wie wir glauben, einwandfreien Weise dargetan, daß die Dehydrierung des Anthrahydrochinons durch Platinmohr bei absoluter Sauerstoff-Abwesenheit erfolgt, und somit die Umkehrbarkeit der Hydrierung tatsächlich bestätigt.

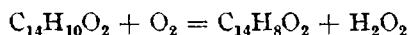
## Dehydrierung und Autoxydation, ihr Verhältnis zueinander.

Es entsteht nun die Frage: Wie ist das Verhältnis dieses Befundes zu den Anschauungen über den Verlauf von Autoxydationsprozessen, welche von Wieland vertreten werden?

In Beziehung hierauf sollen zunächst noch einige Versuche angeführt werden über den Verlauf der Dehydrierung in alkalischer Flüssigkeit. Während nach Vorstehendem die Dehydrierung in neutraler Lösung bei dem Hydroanthrachinon äußerst glatt vonstatten geht, gelingt sie nicht in alkalischem Medium. Als unter sonst gleichen Verhältnissen die rote alkalische Lösung des Anthrahydrochinons, welche gegen gasförmigen Sauerstoff so außerordentlich empfindlich ist, mit sauerstoff-freiem Platinmohr zusammengebracht wurde, war selbst nach 24 Stdn. das Resultat ein negatives. Abschwächung der roten Farbe war nicht erkennbar. Das gleiche wurde mit alkalischer Lösung von Indigweiß beobachtet.

Für die Versuche mit letzterem wurde zunächst reiner Indigo in alkalischer Flüssigkeit mit Platinmohr hydriert, was sehr lange Zeit erforderte, aber schließlich eine klare, schwach gelbliche Auflösung des Indigos lieferte, brachte man jetzt die filtrierte Lösung mit sauerstoff-freiem Platinmohr zusammen, so war auch bei vielständiger Dauer des Versuches keine Abscheidung von Indigo zu bemerken. Wurde jedoch — immer bei Luftabschluß — diese alkalische Lösung mit alkohol. Salzsäure versetzt, so erfolgte momentan die Dehydrierung unter Abscheidung von dicken Flocken des blauen Indigofarbstoffes.

Diese Versuche sind für die Beziehung der Dehydrierungstheorie zu unseren Anschauungen über die Autoxydation, wie uns scheint, von erheblichem Interesse. Die alkalische Lösung des Hydroanthrachinons wie auch des Indigweißes reagiert mit gasförmigem Sauerstoff mit der größten Geschwindigkeit. Gegen die dehydrierende Wirkung des sauerstoff-freien Platins aber sind diese Lösungen außerordentlich unempfindlich. Es geht also nicht wohl an, anzunehmen, daß, wenn solche sauerstoff-empfindlichen Substanzen, wie das alkalische Anthrahydrochinon und das alkalische Indigweiß bei Gegenwart eines ferment-artigen Katalysators (Platinmohr) mit gasförmigem Sauerstoff oder Luft in Berührung kommen, daß dann die Autoxydation den Weg einer Dehydrierung durch das Ferment (Platinmohr) nimmt. Vielmehr scheint uns der Schluß unvermeidlich, daß in diesem Fall der viel schnellere Weg der direkten Autoxydation eingeschlagen wird, welcher, wie Manchot gezeigt hat, zur Abspaltung der locker gebundenen Wasserstoffatome in Form von Wasserstoffsuperoxyd nach dem Schema



führt, ein Vorgang, der statt durch Sauerstoff beispielsweise auch durch Stickoxyd herbeigeführt werden kann mit dem Unterschied, daß dann nicht Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur Wasser unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  auftritt<sup>10)</sup>. Gleiches gilt vom Indigweiß.

Wenn also ein Zusatz von Platinmohr die alkalische Autoxydation des Anthrahydrochinons beschleunigen sollte, was wir nicht festgestellt haben, und was auch wegen des raschen Verlaufs, den sie ohnehin nimmt, schwer zu erkennen sein dürfte, so könnte dies nur in einer Aktivierung des Sauer-

<sup>10)</sup> Manchot, B. 39, 3510 [1906].

stoffs, nicht in einer Aktivierung des an das Anthrachinon gebundenen Wasserstoffes seine Ursache haben.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die Wielandsche Theorie der Autoxydation durch Dehydrierung gewiß insofern richtig ist, als in manchen Fällen die Dehydrierung durch das Wasserstoff bindende Ferment (Platinmohr) tatsächlich als der Weg erscheint, auf dem der primäre Vorgang bei der Autoxydation erfolgt, und der Sauerstoff hierbei nur sekundäre Bedeutung hat, indem er den Wasserstoff wegfängt und das Ferment davon entlastet. Aber wir sind nicht der Ansicht, daß diese Theorie ganz allgemein an die Stelle der bisherigen Auffassung der Autoxydation zu treten hätte, nach welcher die direkte Anlagerung des Sauerstoffes oder direktes Reagieren desselben in vielen Fällen den Vorgang der Autoxydation bedingt und diese Autoxydation durch einen Sauerstoff-Überträger beschleunigt werden kann. Das so verschiedene Verhalten der neutralen Anthrahydrochinon-Lösung einerseits und der alkalischen andererseits veranschaulichen dies aufs deutlichste.

Wir wollen also, wie wir hervorheben, nicht die Wielandsche Theorie überhaupt bekämpfen, sondern wir sind nur der Ansicht, daß eine Verallgemeinerung derselben zu weit gehen würde und die Autoxydationsprozesse mehreren Arten von Vorgängen Raum bieten, sich zu betätigen.

Neuerdings scheint Wieland ja seine zuerst vollständig ablehnende Stellung<sup>11)</sup> gegenüber der Auffassung, daß Sauerstoff-Überträger bei den Autoxydationen sonst langsam sich oxydierender Stoffe eine Rolle spielen können, mehr einzuschränken, indem er Sauerstoff-Aktivierungen durch Cuprosalz feststellt<sup>12)</sup>. Letztere sind übrigens von demselben Typus der begrenzten, nicht-katalytischen Sauerstoff-Aktivierung, den ich für Eisen(II)- und Chromoxydulverbindungen<sup>13)</sup> bereits 1901 beschrieben habe. Auch über Sauerstoff-Aktivierung durch Cuprosalz liegen Angaben bereits vor<sup>14)</sup>.

Andererseits aber scheint Wieland in verstärktem Maße seine Dehydrierungstheorie zur Erklärung von Prozessen in Anwendung bringen zu wollen, welche bisher als Oxydationen aufgefaßt wurden, so für schweflige, arsenige und phosphorige Säure (vergl. unten).

#### Arten der Dehydrierung.

Wie also die Wielandsche Theorie wohl für eine Reihe von Fällen einen möglichen Weg, den der Autoxydationsvorgang einschlagen kann, anzeigt, aber nicht den Weg, den er überall nehmen muß, so vermag sie andererseits auch die Vorgänge der Dehydrierung nicht sämtlich zu erfassen.

Wieland neigt zu der Annahme, daß auch die Oxydation der schwefligen, der arsenigen und der phosphorigen Säure als Dehydrierungen aufzufassen sind, und für die phosphorige und unterphosphorige Säure spricht er sich in diesem Sinn direkt aus, während Bach<sup>15)</sup>, wie wir glauben mit Recht, die Oxydation der unterphosphorigen Säure, die bei Gegenwart von Platinmetall unter Wasserstoff-Entwicklung sauerstofflos vor sich geht, als eine

<sup>11)</sup> B. 55, 3639 [1922].    <sup>12)</sup> A. 434, 185 [1923].

<sup>13)</sup> Manchot, Z. a. Ch. 27, 420 [1901]; A. 325, 125 [1902].

<sup>14)</sup> J. Meyer, B. 35, 3952 [1902]; vergl. hierzu Engler und Weißberg, Krit. Studien über Autoxydation, Braunschweig 1904, S. 108.

<sup>15)</sup> B. 42, 4463 [1909].

Zersetzung des Wassers ansieht, dessen Sauerstoff oder Hydroxyl die unterphosphorige Säure oxydiert und dessen Wasserstoff dabei frei wird. Die Interpretation dieses Vorgangs als Wasserstoff-Abspaltung, wie sie Wieland gibt, würde aber in ihrer analogen Anwendung da im Stiche lassen, wo die durch Platinmohr beschleunigte sauerstofflose Oxydation eine Substanz betrifft, die selbst keinen Wasserstoff enthält, also auch nicht abspalten kann. Bringt man z. B. Chrom(II)-chlorid in wäßriger Lösung mit Platinmohr zusammen, so tritt alsbald eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff ein, welche von einer Umwandlung der Farbe von Blau in Grün begleitet ist. Letzteres zeigt, daß der Katalysator nicht etwa bloß eine schon vorhandene mechanische Übersättigung der Lösung an Wasserstoff aufhebt, sondern als echter Katalysator einen Vorgang beschleunigt, der auch ohne Katalysator erfolgt, wenschon sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und der erst beim Erhitzen schneller wird.

Ganz ähnlich verhält sich das Kobalt(II)-cyankalium<sup>16)</sup>, welches erst beim Erhitzen, dann aber quantitativ die der Oxydation zum 3-wertigen Kobalt entsprechende Menge Wasserstoff liefert, [auf Zusatz von Platinmohr aber bereits in der Kälte Wasserstoff-Entwicklung gibt. Diese Fälle ordnen sich offenbar nicht dem für die unterphosphorige und phosphorige Säure von Wieland aufgestellten Dehydrierungsschema ein.

Zudem lassen sich diese Fälle nicht in die von Wieland entwickelte Vorstellung einfügen, nach welcher das Platinmetall ein „Wasserstoff bindender Stoff“ ist. Es liegen vielmehr hier echte Katalysen vor, bei welchen eine nur langsam stattfindende Reaktion (die Zersetzung des Wassers) in zunächst unbekannter Weise durch den Katalysator beschleunigt wird.

Wie früher gezeigt wurde, nimmt die Autoxydation von Metalloxydulverbindungen teils den Verlauf, daß das Oxydulsalz direkt Sauerstoff bindet und hierbei als Sauerstoff-Überträger — so bei Ferro- und Chromosalzen — gegenüber Alkohol und arseniger Säure wirken kann oder aber den, daß der Wasserstoff durch den Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd abgefangen wird und diese Reaktion der direkten Oxydation des Oxydulsalzes bedeutend voraneilt, welche letztere aber zu einem geringen Betrag gleichzeitig stattfindet (so beim Kobaltocyankalium).

#### Arten der Autoxydation.

Das Bild der Autoxydation mit und ohne Katalysator ist ein sehr mannigfaltiges und läßt sich nicht in ein einziges Schema pressen. Außer den direkten Belegbeispielen für die Engler-Bachsche Autoxydationstheorie, wo die autoxydable Substanz R sich mit dem Sauerstoff-Molekül zu dem direkt greifbaren Produkt  $RO_2$  zusammenlagert (Beispiel Dimethylfulven nach Engler) kann man folgende Fälle unterscheiden — eine Aufzählung, die nicht als erschöpfend hingestellt werden soll:

1. Der Platinmohr bewirkt als Wasserstoff bindender Stoff eine Dehydrierung, welche ohne ihn nicht stattfindet, die aber, sei es mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit auch durch Sauerstoff erfolgen kann (Beispiel Anthrahydrochinon in neutraler Lösung).

2. Der Platinmohr bewirkt keine oder nur äußerst langsame Dehydrierung der oxydablen Substanz (z. B. alkalischen Anthrahydrochinons),

<sup>16)</sup> Manchot und Herzog, B. 83, 1742 [1900].

welche dagegen von Sauerstoff geleistet wird, wobei eventuell noch eine Beschleunigung dieser Oxydation durch zugesetztes Platin bewirkt werden kann, welches dann den Sauerstoff aktiviert.

3. Der Platinnohr beschleunigt eine indirekte Oxydation der oxydablen Substanz auf Kosten des Wassers als echter Katalysator (Beispiel Chrom(II)-chlorid), welche also auch ohne den Katalysator, jedoch viel langsamer stattfindet.

In solchen Fällen der indirekten Oxydation auf Kosten des Wassers kann statt des Platinmohrs auch Sauerstoff den Prozeß zu einem rasch verlaufenden machen, indem er den Wasserstoff mit viel größerer Geschwindigkeit in  $H_2O_2$  überführt als er sich (ohne Platinmohr) frei entwickeln kann (Beispiel Kobalt(II)-cyankalium). Das Wasserstoffsuperoxyd kann eventuell sekundäre Prozesse bewirken. Hierbei kann zugleich mit und neben dieser indirekten Oxydationswirkung des freien Sauerstoffs auch eine direkte Reaktion desselben mit der oxydablen Substanz vorkommen unter Bildung eines superoxyd-artigen „Primäroxyds“.

4. Autoxydation von sehr langsam oder scheinbar gar nicht oxydablen Substanzen kann durch Sauerstoff-Überträger herbeigeführt werden, welche sei es katalytisch in unbegrenztem Umfange wirken, oder, indem sie selbst in eine höhere Oxydationsstufe übergehen, eine begrenzte Menge der schwer oxydablen Substanz mitoxydieren, wahrscheinlich durch intermediäre Entstehung eines superoxyd-artigen Primäroxyds der als Überträger wirkenden Substanz.

#### 101. Alfons Klemenc:

##### Bemerkung zur Kenntnis der Stickoxyd-Reaktion.

(Eingegangen am 30. Januar 1925.)

Wie man aus den Angaben von Stechow<sup>1)</sup> zu ersehen vermag, scheint die oxydative Wirkung des Stickoxydes in der alkalischen Lösung nicht in seiner Allgemeinheit bekannt zu sein. Ich habe schon vor längerer Zeit Hr. Dr. Brück veranlaßt, bezügliche Versuche zu machen, wobei an die interessante Arbeit von Gutmann<sup>2)</sup> angeknüpft wurde, nach dem das Stickoxyd in der alkalischen Lösung arsenige Säure sehr glatt oxydiert. Um uns etwas über den Chemismus dieser Reaktion zu orientieren, haben wir den kinetischen Ablauf dieser und noch anderer Oxydationen studiert. Die Messungen wurden im Prinzip in einem geschlossenem Kolben von bekanntem Inhalt ausgeführt, in dem sich die Lösung von bekannter Zusammensetzung befand und über ihr NO-Gas von bekanntem Druck. Flüssigkeit und Gas wurden in dem Gefäß an der Welle im Thermostaten durchgeschüttelt. Nach bekannter Zeit wurde der noch unverbrauchte Anteil des NO weggepumpt und die Menge des verbrauchten NO durch Titration des oxydierten Bestandteiles in der Lösung bestimmt. Dieser etwas umständliche, aber sonst genaue Werte liefernde Vorgang ist hier notwendig, da die Reaktion mit einer Gasphase vor sich geht.

Es wurde so gefunden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der arsenigen Säure durch NO mit steigender Laugen-Konzentration zunimmt. Unter-

<sup>1)</sup> B. 57, 1611 [1924]; W. Traube, B. 57, 2063 [1924].

<sup>2)</sup> B. 55, 3007 [1922].