

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 Stechow¹⁾ 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 Gutmann²⁾ 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-

¹⁾ B. 57, 1611 [1924]; W. Traube, B. 57, 2063 [1924].

²⁾ B. 55, 3007 [1922].

suchter Konzentrationsbereich war bis 4.5-n. Lauge, die Konzentration der arsenigen Säure war in allen Fällen 0.95 Mol./Liter. Ein verzögernder Einfluß der zunehmenden Laugen-Konzentration auf die Oxydationsgeschwindigkeit wurde festgestellt bei der Oxydation von Sulfit und Schwefelnatrium. Auch Ferrohydroxyd läßt sich sehr leicht von NO oxydieren, und es ist in diesem Verhalten ganz dem der arsenigen Säure ähnlich.

Es ließ sich jedoch ein eindeutiges kinetisches Bild aller dieser Reaktionen nicht gewinnen. Am besten noch lieferte die arsenige Säure „gute“ Konstanten, wenn nach der trimolekularen Gleichung gerechnet wurde, nach der sich also die Reaktion nach der Gleichung abspielt:



Das mußte bis zu einem gewissen Grade so sein. Denn berechnet man die Geschwindigkeits-Konstanten K_1 der Oxydation für eine monomolekulare Reaktion für ungefähr gleiche Laugen-Konzentration, so erhält man im Durchschnitt:

Lauge	K_1 ($t = 25^\circ$)	
2.4-n.	$33 \cdot 10^{-5}$	arsenige Säure
2.2-n.	$22 \cdot 10^{-3}$	Sulfit
2.3-n.	$11 \cdot 10^{-3}$	Sulfid

Die monomolekulare Reaktion würde sich ergeben, wenn der schrittbestimmende Vorgang die Lösungsgeschwindigkeit des NO in der Lauge wäre. Nachdem aber, wie man sieht, sowohl Sulfit als auch Sulfid viel rascher reagieren, kann bei der arsenigen Säure nicht die Lösungsgeschwindigkeit der schrittbestimmende Vorgang sein.

Aus diesem Grunde kommt den Konstanten für die trimolekulare Gleichung bei der arsenigen Säure Bedeutung zu, und wir haben allen Grund, daran festzuhalten, daß die Oxydationswirkung des Stickoxydes in der alkalischen Lösung im allgemeinen wirklich nach der obigen Gleichung vor sich gehen wird.

Soviel ich sehe, werden die zahlreichen Oxydationswirkungen des NO verständlich, wenn dem beschriebenen allgemeinen Verhalten in der alkalischen Lösung Rechenschaft getragen wird. Es darf dabei nicht vergessen werden, daß die isolierten NO-Verbindungen als Zwischenstufen bei den organischen Stoffen anzusehen sind, die der oxydativen Auswirkung vorausgehen. Es ist so wie z. B. beim Anlagerungsprodukt des NO an Ferrosalze, aus dem nach längerer Dauer oder rascher bei höherer Temperatur Ferrisalz und Stickoxydul resultiert³⁾.

Gelegentlich der Messung der elektromotorischen Kraft der Kette $\text{H}_2/\text{NO}_2'/\text{NO}$ hat Grassi⁴⁾ festgestellt, daß in der alkalischen Lösung die Bildung eines Salzes der Nitro-hydroxylaminsäure ($\text{Na}_2\text{O} + 2\text{NO} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$) vor sich geht⁵⁾. Aber es ist, so viel man beurteilen kann, ausgeschlossen, diesem Salze in der alkalischen Lösung oxydierende Eigenschaften zuzuschreiben, was sich übrigens auch aus dem Verhalten gegen leicht oxydierbare organische Stoffe ergibt. Man hat hingegen, wie aus dem Verhalten

³⁾ Manchot, Z. a. Ch. 140, 22 [1924]; Klemenc und Schöllner, Z. a. Ch. 141, 264 [1924]

⁴⁾ Nuovo Cimento [5] 15, 467 [1908].

⁵⁾ Angeli, Sammlung chem.-techn. Vorträge 18, 1 [1908].

der arsenigen Säure folgt, in der Hauptsache direkt an einen Übergang $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$ zu denken. So kompliziert im allgemeinen das Verhalten des NO in der alkalischen Lösung sein wird (Hydrazin, Ammoniak usw.), so sicher ist man in dem Schluß, in der alkalischen Lösung dem NO ein erhebliches Oxydations-Potential zuzuschreiben. Eine Berechnung desselben auf Grund der Messungen von Grassi hat wegen der Irreversibilität des Vorganges keine besondere Bedeutung.

Wien, Anorgan. Abteil. d. I. Chem. Laborat. d. Universität.

102. W. Eller und V. Lorenz: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amino-phenole.

[Aus d. Organ. Abt. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

Es wurde früher¹⁾ gezeigt, daß *p*-Amino-phenol (I) unter der Einwirkung von Sulfurylchlorid in das Chloramin I-Oxy-2.3.5.6-tetrachlor-4-dichloramino-benzol (II) übergeht. Kleine Mengen von Chloranil (III), die neben dem Chloramin erhalten wurden, schienen damals ein Nebenprodukt der Reaktion zu sein. Bei eingehenderem Studium der Bildungsreaktion von II hat sich aber jetzt gezeigt, daß Chloranil nicht primär aus dem *p*-Amino-phenol als Nebenprodukt entsteht, sondern daß es erst sekundär aus II durch Einwirkung des zum Umkrystallisieren verwendeten Äthylalkohols gebildet wird. Wird bei der Darstellung des Chloramins jede Berührung mit Alkohol vermieden, so tritt kein Chloranil auf, und das Chloramin kann in guter Ausbeute erhalten werden. Wird aber reines Chloramin in Alkohol gekocht, so geht es teilweise in Chloranil über, und wenn dem Alkohol etwas Wasser zugesetzt und zugleich durch Zugabe von Benzol das Lösungsvermögen für Chloranil erhöht wird, gelingt es, II restlos in Chloranil überzuführen, wobei der Stickstoff der Chloraminogruppe quantitativ in molekularer Form abgespalten wird. Auffallend ist, daß diese Umsetzung nur in Äthylalkohol bewirkt werden kann, während das Chloramin in anderen organischen Lösungsmitteln, sogar in Methylalkohol, ziemlich beständig ist.

Wenn das Chloranil zum Hauptprodukt der Reaktion gemacht werden soll, braucht das Chloramin nicht isoliert zu werden; wird *p*-Amino-phenol mittels Sulfurylchlorids chloriert und das rohe Reaktionsprodukt in geschilderter Weise mit Alkohol und Benzol verkocht, so erhält man in guter Ausbeute Chloranil von sehr großer Reinheit.

Die hier beschriebene Chlorierung des *p*-Amino-phenols mit Sulfurylchlorid führt zu einer niedrigeren Chlorierungs- und Oxydationsstufe als die mit freiem Chlor, die von Zincke und Fuchs²⁾ früher untersucht worden ist. Als Endprodukt der Einwirkung erhielten diese Autoren das 1.2.4.4.5.5-Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) (IV). Da dieses auch aus Chloranil erhalten werden konnte, wurde Chloranil schon damals als Zwischenprodukt der Reaktion angesehen. Da jetzt feststeht, daß Chloranil leicht aus dem Chloramin II entsteht, wird man wohl berechtigt sein, auch II als

¹⁾ Eller und Klemm, B. 55, 217 [1922].

²⁾ A. 267, 1 [1892].