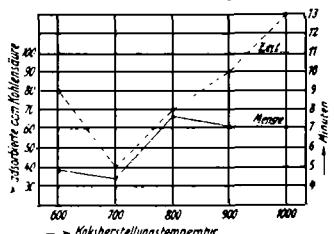


Versuch 9.



Kurvenbild 8.

Messung der Kohlensäureadsorption nach Menge und Zeit.
Methode nach Titooff-Bunte.

Angewandt:

Koks: je 10 ccm Modellkoks von den Herstellungstemperaturen 600, 700, 800, 900 und 1000°, bei 200° im Hochvakuum von Gas befreit und getrocknet.

Enddruck: 500 mm Quecksilber.

(Hierzu Tabelle 12.)

Tabelle 12 (Versuch 9).

Koksherstellungs-temperatur Grad	Adsorptionsmenge ccm CO ₂	Adsorptionszeit Minuten
600	39,7	9
700	33,0	5
800	66,8	8
900	61,0	10
1000	61,0	13

Über die Oxydationswirkung von Chloramin-T.

Von G. SCHIEMANN und P. NOVÁK.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 1. Juli 1927.)

Trotz der sehr zahlreichen Literatur über Chloramin-T¹), das unter verschiedenen Namen als Bleich- und Desinfektionsmittel im Handel ist, herrscht über die Chemie dieses Stoffes noch manche Unklarheit.

Wie schon aus seiner Darstellung aus *p*-Toluolsulfonamid und Hypochloritlösung hervorgeht²), ist Chloramin-T ein N-Chloryl-Stoff³). Hieraus erklärt sich seine Wirkung als Oxydationsmittel. Tatsächlich liegt das gesamte Chlor als „aktives Chlor“ vor, wie wir durch Titration feststellten. Die Analysen ergaben Bestätigung der Literaturangaben. In 100 g Wasser lösen sich bei 10° 12,5 g, bei 100° 300 g.

In Übereinstimmung mit Chataway⁴) und Dakin⁵) wurde eine geringe Hydrolysenneigung festgestellt. Chloramin-T ist gegen Wasser, selbst bei dreistündigem Kochen der 10%igen Lösung, recht beständig. Das gelöste Chloramin-T wird bei vorsichtigem Aufarbeiten der wässrigen Lösungen quantitativ wieder gewonnen. Eine Abspaltung von Natriumhypochlorit, wie sie Engfeldt⁶) annimmt, tritt nicht ein; sonst müßte die unwahrscheinliche Annahme gemacht werden, daß sich zuerst *p*-Toluolsulfonamid bilde und dieses dann beim Eindampfen der Lösung wieder mit Hypochlorit Chloramin-T ergäbe.

¹) Zusammenstellung der Literatur und der verschiedenen Namen siehe Dipl.-Arbeit P. Novák, Hannover 1927.

²) D. R. P. 390 658 v. Heyden, Chem. Fabrik; siehe auch R. Feibelman, Chem.-Ztg. 48, 297 [1924].

³) Über die Bezeichnung „Chloryl“ siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., Bd. IV., S. 398.

⁴) Journ. chem. Soc. 87, 145 [1905].

⁵) Proceed. Roy. Soc., London (Ser. B.) 89, 232 [1916].

⁶) Ztschr. physiol. Chem. 126, 8 [1923]; ebenda 121, 18 [1922].

Die Kokse von 800, 900 und 1000° Herstellungs-temperatur haben praktisch dieselbe Menge an amorphem Kohlenstoff auf der Grenzfläche; wie das Anwachsen der Adsorptionszeit zeigt, ist jedoch bei erhöhter Herstellungstemperatur der Ultraporenquerschnitt geringer geworden.

Zusammenfassung.

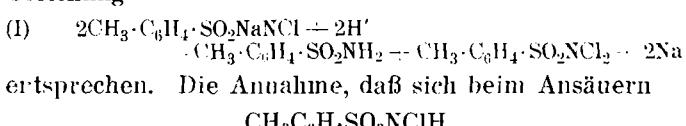
1. Es werden auf Grund einer Gruppierung und kritischen Betrachtung der bisherigen Arbeiten über die Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks die Problemstellungen zur Ermittlung der Ursachen der unterschiedlichen Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoksen herausgearbeitet.

2. Es werden Methoden zur Bestimmung der Reduktionsfähigkeit und des Verlaufs der Reduktionsfähigkeitskurven und zur Bestimmung einzelner, die Reduktionsfähigkeit beeinflussender Kokseigenschaften beschrieben.

3. Es wird durch eine Auswahl von Versuchen das kurz vorausbeschriebene Ergebnis der Untersuchungen belegt: die Reduktionsfähigkeitsunterschiede von Kokszen sind sowohl durch die jeweilige chemische Zusammensetzung als auch durch die Gestaltung der Oberfläche des Kokszen bedingt.

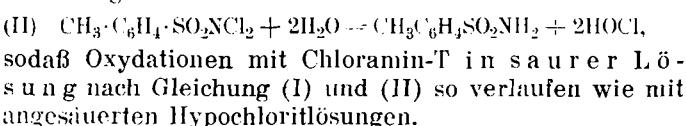
[A. 322.]

Aus dem beim Ansäuern der wässrigen Lösung ausfallenden weißen Niederschlage konnte durch Ausziehen mit Tetrachlorkohlenstoff reines *p*-Toluolsulfondichlorylamin erhalten werden, und zwar in Mengen, die der Gleichung

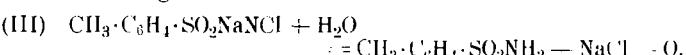


bilde, das nie gefaßt werden konnte⁷), erscheint hiernach unnötig.

Die Hydrolyse des Dichlorylamins erfolgt nach der Gleichung



Die Oxydation mit Chloramin-T in wässriger Lösung ohne Alkali- oder Säurezugabe und in indifferenten Lösungsmitteln verläuft nach der Gleichung



So ist das Auftreten von 1 Mol. Sulfonamid neben Natriumchlorid immer zu beobachten, wenn 1 Mol. Chloramin-T oxydierend eingewirkt hat. Eine primäre Abspaltung von NaOCl braucht auch hier nicht angenommen zu werden⁸). Diese Auffassung (III) erklärt, daß Metalle, z. B. Quecksilber, durch Chloramin-T-Lösung

⁷) F. G. Soper, Journ. chem. Soc. 125, 768, 1899 [1924]. Seine Titrationswerte sind mit obiger Gleichung vollständig erklärbar.

⁸) Vgl. N. O. Engfeldt, a. a. O., R. Waeser, Chem.-Ztg. 49, 853 [1925].

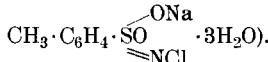
nicht gelöst werden, völlige Lösung dagegen sofort erreicht wird, wenn durch einige Tropfen Säure angesäuert wird: (I) und (II).

Bei der Oxydation von Phenanthrenchinondioxim mit wässriger Lösung von Chloramin-T entsteht das Monoxim. Alkohole werden durch festes Chloramin-T zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert. Hieraus geht hervor, daß es ein mildes Oxydationsmittel ist. So wurde auch Weiteroxydation zur Säure nie von uns beobachtet.

Nur in alkalischer Lösung wird zunächst Natriumhypochlorit abgespalten, wodurch sich erklärt, daß hier kein Unterschied in der Oxydationswirkung einer Hypochloritlösung gleicher Konzentration besteht. So konnten wir z. B. aus Benzildioxim glatt Diphenylfuroxan erhalten. Hier wie in einzelnen anderen Fällen dürfte die Anwendung von Chloramin-T bequemer sein als die Oxydation mit Hypochloritlösung.

Wir möchten uns nach unseren Versuchen der Auffassung Chattaways¹⁾ und Engfeldts²⁾ über die Konstitution des Chloramin-T anschließen, wonach das

Natriumsalz des Chlorylimids der *p*-Toluolsulfonsäure vorliegt³⁾:



Mit dieser Formel ist auch die Elektronenformulierung Clarke's¹⁰⁾ vereinbar, wenn man betont, daß das positive Natriumion mit seiner Oktettstruktur dem als Anion wirkenden Reste des Moleküls gegenübersteht.

Der Saccharin-Fabrik A.-G., vorm. Fahleberg, List & Co., sowie Herrn Prof. Dr. A. Klages sagen wir unsern besten Dank für die freundliche Überlassung größerer Mengen „Mianin“ (Chloramin-T). Ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. A. Skita ergebenst dafür, daß er die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte. [A. 86.]

⁹⁾ Vgl. auch A. Hantzschi, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 667 [1927]: Erfahrungsgemäß bilden alle Verbindungen mit doppelt gebundenem Sauerstoff „Sauerstoffsalze“ und nicht „Stickstoffsalze“.

¹⁰⁾ S. G. Clarke, J. Kenyon, H. Phillips, Journ. Chem. Soc. 1927, 190.

Über die Lichtbeständigkeit des Acetons.

Von KARL WIESLER.

Forschungslaboratorium der Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz.

(Eingeg. am 3. Juni 1927.)

Käufliches Aceton nimmt eine gelbliche Farbe an, wenn es dem Lichte ausgesetzt ist. Um die Spuren von Verunreinigungen, welche die Ursache dieses Verhaltens sind, zu entfernen, ist noch eine sehr sorgfältige Reinigung nötig. Solches besonders reine Aceton bleibt am Lichte farblos. Es erscheint nun naheliegend, zu schließen, daß nur die im Aceton vorhandenen Verunreinigungen unter dem Einfluß des Lichtes Veränderungen erleiden, daß chemisch reines Aceton aber vom Lichte nicht verändert wird. Eine experimentelle Untersuchung dieser Frage scheint bisher aber noch nicht vorzuliegen. Zu der vorliegenden Untersuchung wurde ein — von der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. hergestelltes — chemisch reines Aceton verwendet, das am Lichte farblos bleibt und allen Anforderungen des D.A.B.VI¹⁾ entspricht, also von außerordentlicher Reinheit ist.

Unter den Prüfungsvorschriften des D.A.B. VI für Aceton ist die Prüfung der Permanganatbeständigkeit eine der strengsten. Sie lautet:

„Versetzt man 10 ccm Aceton mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so darf die Rotfärbung innerhalb einer Viertelstunde nicht vollständig verschwinden.“

Für diese Prüfung ist eine Lösung von 1 Teil Kaliumpermanganat in 999 Teilen Wasser vorgeschrieben. Man erhält mit reinem Aceton eine sehr blasse Rosafärbung, die schon bei Gegenwart äußerst geringer Mengen leicht oxydierbarer Verunreinigungen bald verschwindet; die Lösung ist dann fast farblos oder ganz blaßgelblich. Es gehört einige Übung dazu, den Moment des Verschwindens der schwachen Rosafärbung zu erkennen. Diese Vorschrift wurde bei der Untersuchung der Lichtbeständigkeit des Acetons benutzt, da sie es ermöglicht, die geringsten Spuren unter dem Einfluß des Lichtes entstandener Kondensations- oder Zersetzungspprodukte festzustellen. Die Dauer der Pernianganatbeständigkeit gibt in erster An-

näherung einen Maßstab für die vorhandene Menge leicht oxydabler organischer Körper. 1 l Aceton, das 5 Stunden lang permanganatbeständig war, wurde in einer Flasche aus geschmolzenem durchsichtigen Quarzglas 4 Stunden lang den Strahlen einer Quecksilberdampflampe (künstliche Höhenonne von Heraeus, System Bach) ausgesetzt. Der Abstand der Flasche von der Lichtquelle betrug 20—25 cm. Die Flasche war mittels Glasschliffes mit einem Rückflußkühler verbunden und gegen Staubzutritt und Laboratoriumsluft geschützt. Nach der Belichtung betrug die Dauer der Permanganatbeständigkeit nur noch 6 bis 7 Minuten.

Das belichtete Aceton wurde aus einem Kupferkolben mit einer hochwirksamen Fraktionierkolonne²⁾ destilliert. Dabei wurden nur einige Kubikzentimeter als Vorlauf und Nachlauf abgetrennt; die ganze Hauptmenge ging bei nahezu konstantem Siedepunkt als reines Aceton über und zeigte wieder sehr hohe Permanganatbeständigkeit. Die Rosafärbung blieb eine halbe Stunde lang bestehen. Die unter dem Einfluß des Lichtes aus Aceton entstandene Substanz muß also bei der Fraktionierung des Acetons in den Vor- oder Nachlauf gegangen sein. Das reine Aceton wurde mit Pernianganat versetzt und davon sorgfältig abdestilliert; dabei kam das Aceton nur mit Glas in Berührung. Dieses Destillat war — bei Prüfung nach D.A.B. VI — von gleich hohem Reinheitsgrad wie das Ausgangsmaterial; Dauer der Permanganatbeständigkeit 4½ Stunden.

Diese Behandlung — Belichtung mit der Quecksilberdampflampe, Rektifikation und Destillation über Pernianganat — wurde noch neunmal wiederholt; die Vorläufe und Nachläufe der Rektifikation wurden gesammelt. Ihre Untersuchung ergab, daß in beiden reduzierende Stoffe enthalten sind. Der Vorlauf enthält eben nachweisbare Spuren von Acetaldehyd, der Nachlauf geringe Mengen von Wasser und von einer hochsiedenden viscosen Flüssigkeit, die im Vakuum unzersetzt destilliert,

¹⁾ Aceton ist erst in die 6. Auflage des Deutschen Arzneibuches neu aufgenommen worden, und zwar mit Reinheitsvorschriften, welche die weitgehenden Ansprüche der Pulverfabriken noch bedeutend übertreffen.

²⁾ Nach Peters u. Baker, Ind. engin. Chem. 18, 69 [1926].