

51. F. Raschig: Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod.

(Eingegangen am 27. November 1915.)

Die interessante Abhandlung von Sommer und Pincas¹⁾ veranlaßt mich, meine Erfahrungen über die Einwirkung von Jod auf Azide bekanntzugeben. Ich habe über diesen Gegenstand bisher nur mündlich vor der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg berichtet, worüber in der Chemiker-Zeitung²⁾ eine kurze Mitteilung steht. Den tatsächlichen Inhalt davon geben Sommer und Pincas ganz richtig wieder; Jod wirkt auf Natriumazid in neutraler oder essigsaurer Lösung nicht ein; sobald man aber einen erbsengroßen Krystall von Natriumthiosulfat zufügt, findet lebhaft Gasentwicklung statt, und das Azid geht nach der Gleichung



glatt in Stickstoffgas über, dessen Messung einen analytischen Rückschluß auf die vorhandene Menge Natriumazid zuläßt.

Aber die Erklärung, daß die aus Jod und Thiosulfat entstehende Tetrathionsäure die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod stark beschleunige, rührt nicht von mir her und ist auch nicht richtig. Ich habe nur gesagt, daß dabei, wie altbekannt, Tetrathionsäure entstehe. Daß sie es aber nicht ist, die hier als Katalysator wirkt, läßt sich durch einen einfachen Versuch zeigen. Wenn man nämlich 10 ccm $\frac{1}{10}n$ -Thiosulfatlösung mit 10 ccm $\frac{1}{10}n$ -Jodlösung mischt, wobei ja zweifellos 20 ccm $\frac{1}{20}n$ -Tetrathionatlösung entstehen, so kann man zu dieser Flüssigkeit beliebige Mengen Natriumazidlösung und Jod zufügen, ohne daß man auch nur eine Spur von Stickstoffentwicklung wahrnimmt. Die Lösung benimmt sich vielmehr genau so, wie eine solche von Natriumazid und Jod ohne Tetrathionat; sie läßt sich dauernd ohne jede Zersetzung aufbewahren; erst Zusatz von einem Krystall von Thiosulfat löst die Oxydation aus und führt sie schnell zu Ende; — ein neues Beispiel dafür, daß man unter Katalyse nicht nur Beschleunigung von Reaktionen zu verstehen hat, die ohne Katalysator langsam verlaufen, sondern auch Auslösung von solchen, die normalerweise ganz ausbleiben³⁾.

An Stelle des Thiosulfat-Krystalls kann man auch eine Thiosulfat-Lösung anwenden, die man tropfenweise unter stetem Um-

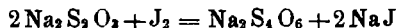
¹⁾ B. 48, 1963 [1915].

²⁾ Ch. Z. 1908, 1203 (nicht 1213, wie von Sommer und Pincas angegeben).

³⁾ Z. Ang. 19, 1748 [1906].

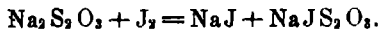
schütteln zum Gemisch von Azid- und Jodlösung laufen läßt. Aber die katalytische Wirkung jedes Tropfens hört nach einigen Sekunden auf, augenscheinlich, weil dann sein Thiosulfat-Inhalt in Tetrathionat übergeführt ist; und man muß darauf einen neuen Tropfen zufügen, der erneute Stickstoffentwicklung für eine kurze Zeit veranlaßt.

Man sieht also, daß aus Thiosulfat und Jod zuerst ein Körper entsteht, der kein Tetrathionat ist, der ein starkes Oxydationsmittel sein muß, stärker als Jod — denn er greift Natriumazid an, was Jod nicht tut —, der aber sehr unbeständig sein und leicht in Tetrathionat übergehen muß. Denn man hat bisher als Reaktionsprodukt des Jods auf Thiosulfat nie etwas anderes als Tetrathionat gefunden, und diese Reaktion:



verläuft ja bekanntlich so glatt, daß man sie allgemein zur Jodtitration anwendet. Wenn man sich aber überlegt, daß hier eine trimolekulare Reaktion angenommen wird, daß also drei Moleküle zusammentreten sollen, um zwei neue zu bilden, und wenn man sich dann genau fragt, ob ein solcher Vorgang überhaupt denkbar sei, so muß man zu einer verneinenden Antwort kommen. Denn eine absolute Gleichzeitigkeit gibt es nicht; und von drei Molekülen, die zu einer Reaktion zusammentreten sollen, müssen unbedingt zwei die ersten sein. Das dritte muß später kommen, wenn auch vielleicht nur sehr kurze Zeit später. Im Sinne dieser Überlegung gibt es also überhaupt nur bimolekulare Reaktionen; und alle höher molekularen, die man meint beobachtet zu haben, sind nichts anderes als Vorgänge, die sich schnell nach der Bildung des Produktes aus zwei Molekülen zwischen diesem Produkt und einem dritten Molekül, dann einem vierten u. s. f. abspielen.

Fragt man nun weiter, was denn in bimolekularer Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod entstehen kann, so liegt die Antwort in der einfachen Gleichung



Es entsteht also zuerst aus Thiosulfat ein Körper, in dem ein Natriumatom durch Jod ersetzt ist, ein Jodnatriumthiosulfat, und dieses erst wirkt im normalen Verlauf der Dinge, also z. B. wenn man Thiosulfat mit Jod titriert, auf ein zweites Molekül Thiosulfat ein:



und liefert Tetrathionat. Die summarische Gleichung aus diesen zweien:



ist es, die wir bisher als richtigen Ausdruck des Reaktionskomplexes angesehen haben.

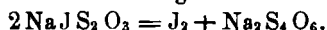
Der Versuch bestätigt diese Überlegungen. Man kann in der Tat nachweisen, daß aus 1 Molekül Thiosulfat und 2 Atomen Jod zuerst eine Substanz entsteht, die Natriumazid unter lebhafter Stickstoffentwicklung angreift. Man benutzt dafür die gewöhnlich für Titrations dienende $\frac{1}{10} n$ -Thiosulfat- und $\frac{1}{10} n$ -Jodlösung.

Man gießt in 12 Probiergläser je 5 ccm $\frac{1}{10} n$ -Natriumazidlösung, fügt dann zu 20 ccm Jodlösung schnell 10 ccm Thiosulfatlösung, gießt das Ganze, um sicher zu sein, daß vollkommene Mischung hergestellt ist, noch einmal um und gibt nun einige ccm dieses braunen Gemisches, das Jod im Überschuß enthält, in das erste der Probiergläser. Sofort eintretende lebhafte Gasentwicklung und Verschwinden der braunen Jodfärbung zeigt an, daß in dem Gemisch eine Substanz enthalten ist, die Natriumazid unter Oxydation zerstört. Nach 10 Sekunden gibt man wieder einige ccm in das zweite Probierglas; die Gasentwicklung tritt ebenfalls ein, aber schwächer wie zuerst; die oxydierende Substanz ist also teilweise verschwunden. Nach wieder 10 Sekunden ist noch weniger vorhanden; es zeigt sich zwar noch Gasentwicklung, aber die braune Jodfärbung bleibt bestehen. Nach 1—2 Minuten schließlich ist nichts Abnormes mehr nachweisbar — es findet keine Gasentwicklung mehr auf Zusatz des braunen Gemisches zur Azidlösung statt.

Verfährt man umgekehrt und stellt das braune Gemisch in der Weise her, daß man die 20 ccm Jodlösung in die 10 ccm Thiosulfat laufen läßt, so treten dieselben Erscheinungen ein, aber in schwächerem Maße. Gibt man aber zu 10 ccm Thiosulfat zuerst nur 10 ccm Jod, also gerade so viel, als entfärbt wird, wartet dann einige Augenblicke und fügt nun die restlichen 10 ccm Jod hinzu, so zeigt das Gemisch, obwohl genau so zusammengesetzt wie vorher, die Erscheinungen nicht. Es ist dann eben nur ein Gemisch von Tetrathionat mit Jod.

In den erstbeschriebenen Fällen muß also zu Anfang etwas anderes vorliegen, und die Annahme, daß hier wirklich zuerst Jodnatriumthiosulfat, NaJS_2O_3 , entstanden sei, scheint mir die einfachste Erklärung zu liefern. Dieser Körper muß die Eigenschaft haben, sein Jod gern an das Natrium des Azids abzugeben. Es bleibt dabei der einwertige Rest NaS_2O_3 übrig, von dem unter normalen Verhältnissen je zwei Moleküle schnell zum Tetrathionat, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, zusammentreten. Hier aber, wo Jod im Überschuß vorhanden ist, nimmt er davon ein Atom auf und bildet Jodnatriumthiosulfat zurück, das dann erneut auf Natriumazid einwirkt. Als Katalysator ist also der Rest NaS_2O_3 anzusehen.

Ist kein Natriumazid vorhanden, so zerfällt das Jodnatriumthiosulfat nach einigen Minuten freiwillig in Jod und Tetrathionat:



Daher zeigt das Gemisch aus 10 ccm Thiosulfatlösung und 20 ccm Jodlösung nach 1—2 Minuten keine Wirkung mehr auf Azide.

Das Natriumazid, N_3Na , geht bei dieser Einwirkung des Jodnatriumthiosulfats in Jodnatrium und den einwertigen Rest N_3 über, der nicht beständig ist, auch keine Neigung zeigt, das Doppelmolekül N_6 zu bilden, sondern in seine Atome zerfällt, die dann zu N_2 -Molekülen zusammentreten.

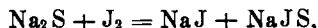
Freie Mineralsäuren hindern die beschriebene Oxydation der Azide. Gibt man daher bei den angegebenen Versuchen zu der Azidlösung ein wenig mehr $\frac{1}{10}n$ -Schwefelsäure als nötig ist, um die Stickstoffwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen, so bleiben alle beschriebenen Erscheinungen aus. Nun entsteht bei unserer Oxydation des Azids stets infolge irgend einer Nebenreaktion eine gewisse Menge Schwefelsäure; die Einwirkung des Jods auf Azid unter dem Einfluß des Thiosulfats hört daher nach einer gewissen Zeit auf, weil die Flüssigkeit sauer wird. Gibt man eine geringe Menge Natriumacetat in das Reaktionsgemisch, so wird dadurch das Auftreten von freier Mineralsäure verhindert und die Azidlösung spaltet sich quantitativ auf, so daß die entwickelte Stickstoffgasmenge einen analytischen Rückschluß auf die angewandte Gasmenge erlaubt.

Diese Nebenreaktion unter Schwefelsäurebildung ist es offenbar, die veranlaßt, daß der Katalysator nach einer gewissen Zeit aus dem Reaktionsgemisch verschwindet, daß man die Reaktion also mit Thiosulfat-Lösung nur im Gang halten kann, wenn man den Katalysator durch ständigen Zusatz neuer Tropfen Thiosulfatlösung immer neu bildet. Ich ziehe daher den Gebrauch eines erbsengroßen Thiosulfat-Krystalles vor; denn bis dieser sich gelöst hat, vergeht in der Regel eine Minute, und in dieser Zeit ist, wenn man es richtig angefangen hat, stets alles Azid zersetzt.

Merkwürdigerweise scheinen Azide die einzigen sonst von Jod unangreifbaren Körper zu sein, die unter dem Einflusse von Thiosulfat durch Jod zersetzt werden. Andere ähnliche, durch Jod nicht angreifbare Substanzen, wie Ammoniak, Amidosulfonsäure und Harnstoff, bleiben auch bei Gegenwart von Thiosulfat unzersetzt. Dagegen verhalten sich Azide in gleicher Weise auch gegen Brom. Eine Natriumazidlösung, mit Natriumacetat und Bromwasser bis zur starken Gelbfärbung versetzt, hält sich lange Zeit unverändert, aber auf Zusatz eines Thiosulfatkrystalles tritt augenblicklich starke Stickstoffentwicklung ein. Man muß daher auch die kurzdauernde Existenz eines Bromnatriumthiosulfats, NaBrS_2O_3 , annehmen.

Unter anderen mit Thiosulfat vergleichbaren Substanzen wurde nur eine Gruppe gefunden, die in ähnlicher Weise das Jod befähigt,

Azide zu oxydieren, nämlich die der Sulfide. Ein Krystall von Natriumsulfid, $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$, in eine mit Jod versetzte Azidlösung geworfen, löst dieselbe Erscheinung aus wie Thiosulfat; es tritt sofort starke Stickstoffentwicklung ein. Nur wird das Bild durch die gleichzeitig erfolgende Schwefelausscheidung etwas getrübt. Die Erklärung im Sinne der obigen Ausführungen würde sein, daß aus Schwefelnatrium und Jod zuerst ein Jodnatriumsulfid entsteht:



das imstande ist, an Azide Jod abzugeben und dabei den einwertigen Rest NaS liefert, der als Jodüberträger wirkt.

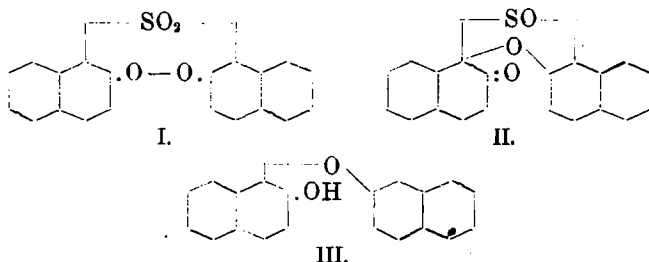
Dagegen zeigen Zinnchlorür, Ferrosulfat und arsenige Säure, die doch auch Jod aufnehmen, das Vermögen, Jod auf Azide zu übertragen, nicht; und auch Bisulfit und neutrales Sulfit weisen nicht die geringste Andeutung davon auf.

252. O. Hinsberg:

Über β -Binaphthol und β -Oxy- α,β -naphthyläther.

(Eingegangen am 27. November 1915.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich im Journal für praktische Chemie¹⁾ eine bei der Behandlung von Dehydro- β -naphtholsulfon (I) mit Zink, Eisessig und Salzsäure als Hauptprodukt entstehende Verbindung vom Schmp. 197° und der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$.



Ich teilte ihr auf Grund einer Analyse der Acetylverbindung die Formel eines Binaphthols zu.

Ein genaueres Studium der Verbindung und namentlich ihrer Acylderivate hat aber ergeben, daß sie nur eine Hydroxylgruppe enthält, und daß das zweite Sauerstoffatom ätherartig gebunden ist. Berücksichtigt man die Entstehung der Verbindung, welche wahr-

¹⁾ Bd. [2] 91, 307.