

mischt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Drehungsvermögen wurde in dreiprozentiger Chloroformlösung bei 22.5° bestimmt und gefunden: für das hergestellte Präparat $[\alpha]_D = -39.82^\circ$; für käufliches Cadinen-hydrochlorid $[\alpha]_D = -38.34^\circ$. Es ist daher aus dem Balsam von *Daniella thurifera* zweifellos Cadinen-hydrochlorid in sehr reiner Form dargestellt worden; bemerkenswert als erster Fund in einer Leguminose. Bisher ist Cadinen in Angehörigen der Pflanzenfamilien Anonaceae, Burseraceae, Coniferae, Labiatae, Lauraceae, Meliaceae, Piperaceae, Rutaceae, Umbelliferae, und zwar fast immer in Harz liefernden Pflanzen, gefunden worden.

**280. K. A. Hofmann, Fritz Quoos und Otto Schneider:
II. Mitteilung über Magnesiumchlorid; Auslösung der
oxydierenden Wirkungen von Chloraten und Nitraten.**

[Aus dem Anorg. Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juni 1914.)

Vor kurzem haben K. A. Hofmann und Kurt Höschele¹⁾ gezeigt, daß geschmolzenes wasserfreies Magnesiumchlorid als vortreffliches Lösungs- bzw. Krystallisationsmittel für viele Oxyde dienen kann.

Die Fortsetzung dieser Versuche erstreckte sich insbesondere auf das in ungeheurer Menge von der Kaliindustrie geförderte wasserhaltige Magnesiumchlorid und ergab neben andren, später zu beschreibenden Beobachtungen das bemerkenswerte Resultat, daß wasserhaltiges Magnesiumchlorid eine Reihe von technisch wichtigen Oxydationsprozessen sehr wesentlich begünstigt.

Insonderheit werden Chlorate, Nitrate, Nitrite durch Beimischung größerer Mengen von wasserhaltigem Magnesiumchlorid in Form des Hydrates $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ oder der Carnallit-Mutterlaugen befähigt, ihre spezifischen Wirkungen bei auffallend niedriger Temperatur zu entfalten, wobei das Magnesiumchlorid durch seine leicht flüssige Beschaffenheit die Gleichmäßigkeit der Mischung ermöglicht und durch seinen Wassergehalt ein Übersteigen der Temperatur verhindert. Auch ist zu beachten, daß das Magnesiumchlorid neutral reagiert und sich demgemäß leicht handhaben läßt.

Als besonders charakteristisches Beispiel sei zunächst die Darstellung von Anthrachinon nach dem neuen Verfahren²⁾ beschrieben.

¹⁾ B. 47, 238 [1914].

²⁾ Patentanmeldung H 61 262.

20 g Anthracen werden mit 23 g Natronsalpeter und 80 g Magnesiumchlorid-Hydrat ($MgCl_2, 6H_2O$) gemischt und im offenen Kolben auf dem Sandbad erhitzt. Schon bei 125° färbt sich die Schmelze unter Anthrachinon-Bildung gelb. Man läßt dann die Temperatur unter Verdampfung des Wassers bis 145° steigen, ersetzt das Wasser durch Zugabe von 40 ccm Wasser, rührt die wieder dünnbreiige Schmelze tüchtig durch und geht dann langsam bis 300° . Dabei sondert sich das Anthrachinon oberhalb des weißen Salzurückstandes ab und wird zur Reinigung mit 5 g Magnesiumoxyd gemischt und trocken sublimiert. Man erhält so 18.9 g fast reines Anthrachinon.

Die von den Höchster Farbwerken vorgenommene Analyse dieses Präparates ergab folgende Prozente:

Direkter Anthrachinongehalt = 96.80%, reoxydiert = 97.42%, Asche = 0.21%, Wasser = 0.04%, Stickstoff = 0.19%.

Dies ergibt auf 100 Tle. angewandten Anthracens eine Ausbeute an reinstem Anthrachinon = 91.5 Tle.

Diese im wesentlichen bei 130 – 150° verlaufende, fast quantitative Oxydation des Anthracens wird besonders bemerkenswert durch den folgenden Nachweis, daß die wasserfreien Nitrate und Chlorate erst bei sehr hoher Temperatur und auch da nur teilweise Anthrachinon liefern.

Für diese Versuche wurde Anthracen mit den berechneten Mengen Nitrat bzw. Chlorat gemischt und bei 130° im Vakuum getrocknet, dann so lange erhitzt, bis eine entnommene Probe die Liebermannsche Reaktion mittels Zinkstaubs und Lauge (intensive Rotfärbung) deutlich zeigte.

Es ergab sich, daß die Nitrate und Chlorate von Natrium und Kalium während zweier Stunden bei 330° keine Spur Anthrachinon lieferten. Die Chlorate von Lithium, Magnesium und Calcium wurden mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes an den betreffenden Carbonaten gemengt, um jede hydrolytische Säurewirkung infolge des noch immer anhaftenden Wassers auszuschließen. Sie lieferten ziemlich gleichermaßen bei 200 – 210° binnen zweier Stunden deutlich erkennbare Mengen Anthrachinon. Die gleichfalls mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes an den betreffenden Carbonaten gemischten Nitrate wirkten deutlich für Lithiumnitrat bei 275° , für Calciumnitrat bei 320° , für Magnesiumnitrat bei 200° .

Hieraus ergibt sich, daß die Temperaturen der merklichen Einwirkung auf Anthracen für alle diese Salze viel höher liegen als für die oben bezeichnete Schmelze. Ferner zeigt sich, daß der Sauerstoff der Nitrate und Chlorate um so weniger reaktionsfähig ist, je stärker die betreffende Base ist, und daß, wie vorauszusehen war, die Chlorate bei tieferen Temperaturen wirken als die Nitrate.

Durch das Krystallwasser der Magnesiumsalze wird die Reaktionstemperatur wesentlich herabgedrückt, so daß wasserhaltiges Magnesiumchlorat mit $\frac{1}{10}$ Magnesia alba gemischt, schon bei 150° binnen zwei Stunden deutlich Anthrachinon liefert, wasserhaltiges Magnesiumnitrat mit $\frac{1}{10}$ Magnesia alba gemischt wirkt bei 155° deutlich. Immerhin liegen diese Temperaturen noch wesentlich über der für unsere Schmelze erforderlichen niedersten Temperatur.

Auch ohne die Gegenwart eines oxydierbaren Stoffes wird die Beständigkeit der hier in Frage kommenden Magnesiumsalze durch das Wasser sehr bedeutend vermindert. Es zerfallen die mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes an Magnesia alba gemischten Salze ungefähr bei den folgenden Temperaturen: Magnesiumchlorat im Vakuum bei 130° vortrocknet zerfällt bei 320° und entwickelt dabei fast allen Sauerstoff gasförmig, während Perchlorat nur in sehr geringen Mengen entsteht. Wasserhaltiges Magnesiumchlorat beginnt bei 173° zu zerfallen unter Entwicklung chlorhaltiger Gase. Auch das wasserhaltige Magnesiumnitrat zerfällt bei einer um ca. 150° tieferen Temperatur als das wasserfreie und liefert bei 170° oxydierende Gase.

Im Gemisch mit wasserhaltigem Magnesiumchlorid zerfallen Magnesiumchlorat und Nitrat schon bei $145\text{--}160^{\circ}$ und man könnte geneigt sein, diesen Zerfall sowie die oxydierende Wirkung dieser Gemische lediglich auf die hydrolytisch abgespaltene Säure zurückzuführen, zumal da wasserhaltiges Magnesiumchlorid in der Tat bei 155° merklich Salzsäure abgibt.

Aber die Menge der abgespaltenen Säure bleibt sehr klein, weil das infolge der Hydrolyse gebildete Magnesiumoxyd den Fortgang der Reaktion hindert.

Z. B. entwickelten 22.8 g einer Mischung aus 3 Tln. wasserhaltigem Magnesiumchlorid und 1 Tl. Natriumnitrat bei 2-stündigem Erhitzen auf 200° nur so viel Säure, als 0.127 g HCl oder 0.219 g HNO_3 entsprechen. Außerdem entwichen nur 0.003 g Chlor und nur 2.4 ccm Gas.

Auch eine Mischung aus 3 Tln. Magnesiumchlorid-Hydrat und 1 Tl. Kaliumchlorat liefert bei 140° binnen 2 Stunden aus 1.23 g nur 0.004 g Chlor und 0.9 ccm Sauerstoff; erst bei 210° werden binnen 2 Stunden 0.0735 g Chlor und 0.036 g Sauerstoff frei, aber der Rückstand enthält noch immer große Mengen unzersetztes Chlorat.

Der vollständige Verlauf der Oxydation von Anthracen mittels Magnesiumchlorid-Hydrats und Natriumnitrats, wie wir ihn zuvor beschrieben haben, kann demnach nicht auf die hydrolytische Spaltung der Magnesiumsalze zurückgeführt werden. Ehe wir jedoch zur Aufklärung der spezifischen, die Oxydationsprozesse beschleunigenden

Wirkung der wasserhaltigen Magnesiumsalze übergehen, seien hier noch einige andre Fälle dieser Art kurz erwähnt.

Die Bildung von grünlichem Anilinschwarz erfolgt quantitativ, wenn man eine Lösung von 10 g salzsaurem Anilin und 5 g Natriumchlorat in 35 ccm Wasser mit 20 g Magnesiumchlorid-Hydrat ($MgCl_2$, 6aqua) im Erlenmeyer-Kölbchen 2 Stunden lang auf 90° erhitzt. Die Ausbeute beträgt 8.3 g bei 60° trockenem Anilinschwarz, während ein Parallelversuch ohne Magnesiumchlorid nur 0.5 g dieses Produkts lieferte.

Unterwirft man Gemische von Anilin und salzsaurem Paraphenyldiamin der gleichen Behandlung, so zeigt sich bei 90° binnen 20 Minuten stark violette Färbung, und bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° oder viel rascher bei 120° entstehen Induline, darunter auch Paraphenylblau in guter Ausbeute. Z. B. gaben 15 g salzsaures Paraphenyldiamin, 10 g Anilin, 8.2 g Kaliumchlorat, 30 g Magnesiumchlorid-Hydrat in 30 ccm Wasser 2 g wasserlösliches, 11 g spritlösliches und 8 g sprit-schwerlösliches Indulin.

Ob die zuerst zu erwartenden Indamine bzw. bei Gegenwart von Phenolen die Indophenole mittels der Magnesiumchlorid-Chlorat-Oxydation erhalten werden können, erscheint fraglich, da auch bei 90° im wesentlichen immer nur violette bis blaue, säurebeständige, indulinartige Produkte erfolgten. Nur aus Dimethyl-paraphenyldiaminhydrochlorid 9 g und α -Naphthol 10 g mit 4 g Kaliumchlorat, 40 g Magnesiumchlorid-Hydrat und 10 ccm Wasser erhielten wir ein Produkt, das wie das technische Indophenol mit Zinkstaub-Ammoniakwasser eine indigoblau färbende Küpe gab.

Aus dem Gemisch von 8 g *p*-Toluyldiamin-hydrochlorid, 6 g Anilin, 7 g *o*-Toluidin, 8 g Kaliumchlorat, 60 g Magnesiumchlorid-hydrat und 20 ccm Wasser wurden nach dem Erhitzen bis 130° reichliche Mengen Safranin (4–5 g) neben andren in Sodalösung unlöslichen Produkten erhalten.

Auch für den technisch wichtigen Prozeß der Indulin-Darstellung aus Anilin, salzsaurem Anilin und Aminoazobenzol scheint ein Zusatz von Magnesiumchlorid-Hydrat brauchbar zu sein; desgleichen läßt sich die vorherige Darstellung von Aminoazobenzol vermeiden, wenn man 9 g Anilin, 32 g salzsaures Anilin, 70 g Magnesiumchlorid-Hydrat in 50 ccm Wasser unter Kühlung mit einer Lösung von 7.5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser versetzt, nach 3 Stunden auf gewöhnliche Temperatur übergeht und schließlich bis 120° erhitzt. Auch hier entsteht überwiegend spritlösliches Indulin neben wenig wasserlöslichem Indulin. Doch müssen diese vorerst nur orientierungsweise vorgenommenen Versuche noch genauer durchgeprüft werden,

ehe man zu einem Urteil über die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens in dieser Richtung gelangen kann.

Bemerkenswert ist noch die Beobachtung, daß Phenole, zumal β -Naphthol, mit Natriumnitrit bei neutraler bzw. schwach alkalischer Reaktion weitgehend nitrosiert werden können, wenn man größere Mengen von wasserhaltigem Magnesiumchlorid oder -sulfat zugibt.

Sehr weitgehende Oxydationen lassen sich erreichen, wenn die Temperatur schließlich bis auf 300° gesteigert wird. So konnten wir aus 12 g Buchenholz-Sägespänen, 80 g Magnesiumchlorid-Hydrat, 10 g Magnesia und 17 g Natriumchlorat Oxalsäure in einer Ausbeute entsprechend 7.5 g Calciumoxalat darstellen. Auch bei Verwendung von Natriumnitrat an Stelle von Natriumchlorat erhält man Oxalat, aber in geringerer Menge. Daß es sich hier nicht um eine Wirkung von hydrolytisch abgespaltener Säure handelt, geht schon daraus hervor, daß von Anfang an freie Magnesia zugegen ist, deren Menge im Laufe des Prozesses noch zunimmt.

Bei dem Versuch, die Melasse nach unserem Verfahren auf Oxalsäure zu verarbeiten, wurde beobachtet, daß zunächst sehr viel Trimethylamin unter Schäumen entweicht, dann entsteht Oxalat bei 250—300°.

Um die eigenartige Rolle, welche die Magnesiumsalze bei den vorausgehenden Oxydationsprozessen spielen, aufzuklären, mußte festgestellt werden, ob bei mittleren Temperaturen konzentrierte Lösungen von Magnesiumchlorid eine Hydrolyse zeigen.

Zu diesem Zweck erhitzen wir 0.1 g Ultramarinblau (säurearm) mit 25 ccm einer fast gesättigten Magnesiumchloridlösung 12 Stunden lang auf 70—85°, ohne jedoch irgend eine Säurewirkung beobachten zu können.

Ferner wurden klare Kalkspatkrystalle 2.803 g mit derselben Magnesiumchloridlösung 10 Stunden lang auf 85—90° erhitzt. Aber die Krystalle blieben blank und veränderten ihr Gewicht nicht, auch war keine Spur Kalk in der Lösung nachzuweisen.

Schließlich erhitzen wir blanken Eisendraht im zugeschmolzenen Glasrohr mit gesättigter Magnesiumchloridlösung 20 Stunden lang auf 90° und dann vier Stunden lang auf 150°, ohne eine deutliche Säurewirkung wahrnehmen zu können. Nur war durch die im oberen Teil des Rohres vorhandene Luft eine oberflächliche Oxydation eingetreten, wie denn überhaupt die Magnesiumsalze die Oxydation des Eisens an der Luft beschleunigen. O. Hauser¹⁾, der auf diese Erscheinung besonders aufmerksam machte, schreibt den Magnesiumionen die Fähigkeit zu, den Sauerstoff der Luft katalytisch zu aktivieren.

¹⁾ Ch. Z. 37, 58.

Wenn nach dem Vorausgehenden eine Hydrolyse von Magnesiumchloridlösungen bei mittleren Temperaturen nicht erstlich in Betracht kommt, so ist sie jedenfalls ganz belanglos für die folgenden Versuche, aus denen hervorgeht, daß auch bei Zimmertemperatur Chloratlösungen durch Magnesiumchlorid aktiviert werden.

Als oxydierbare Objekte dienten salzsaures Anilin und Hydrochinon, weil diese durch die Bildung charakteristischer Niederschläge von Anilinschwarz bezw. von Chinhydron-Krystallen den Fortschritt der Reaktion am besten verfolgen ließen.

I. Versuchsreihe.

Es wurden je 100 ccm einer Lösung von 4 g Kaliumchlorat und 2 ccm Eisessig auf 100 ccm Wasser einerseits mit 2 g salzsaurem Anilin, andererseits mit 2 g Hydrochinon versetzt und die Wirkung von folgenden, in äquivalenten Mengen gewählten Salzen bei gewöhnlicher Temperatur geprüft:

1. 25 g $MgCl_2, 6H_2O$, 2. 30 g $MgSO_4, 7H_2O$, 3. 32 g $Mg(NO_3)_2, 6H_2O$, 4. 14 g NaCl, 5. 21 g $NaNO_3$, 6. Ohne Salzzusatz, 7. 23 g NaCl, 8. 34 g $NaNO_3$, 9. 29 g Na_2SO_4 wasserfrei.

Es erwiesen sich auch nach wochenlangem Stehen sowohl gegen salzsaures Anilin als auch gegen Hydrochinon wirkungslos 2., 3., 5., 6., 8., 9., während 1. nach 24 Stunden, 4. und 7. nach 48 Stunden deutlich Flöckchen von Anilingrün ausschieden. Die Chinhydron-Krystalle zeigten sich bei 1. nach 48 Stunden, bei 4. und 7. erst nach Wochen.

Hieraus folgt ohne weiteres, daß die aktivierende Wirkung weder dem Magnesiumion noch dem Natriumion zukommt. Eher könnte man sie dem Chlorion zuteilen, wenn nicht der Vergleich von 1. mit 4. und 7. zeigte, daß Magnesiumchlorid der äquivalenten und selbst einer noch größeren Menge Natriumchlorid überlegen ist.

Wie groß der Unterschied hinsichtlich der aktivierenden Wirksamkeit bei den verschiedenen Chloriden ist, zeigen die folgenden quantitativ durchgeführten Versuche.

II. Versuchsreihe.

Je 45 ccm einer Lösung von 70 g salzsaurem Anilin und 35 g Natriumchlorat in 250 ccm Wasser wurden versetzt mit 1. 20.5 g $MgCl_2, 6H_2O$, 2. 12 g NaCl, 3. 10.6 g NH_4Cl ¹⁾, 4. 15 g KCl, 5. 8.5 g LiCl, 6. 22 g $CaCl_2, 6aqua$, 7. ohne Zusatz, und 3 Stunden lang im Thermostaten bei 80° belassen. Die Ausbeuten an Anilinschwarz betragen:

Für 1. 7.5 g, 2. 0.7 g, 3. 1.0 g, 4. 0.6 g, 5. 7.6 g, 6. 7.1 g, 7. 0.4 g.

¹⁾ Bekanntlich setzt man Salmiak dem Gemisch von Anilin, Salzsäure und Natriumchlorat für die technische Bildung von Anilingrün auf der Faser zu.

Zwar sind diese Werte nicht absolut genau, weil bei den großen Mengen zugefügter Salze auch Spuren von andren Katalysatoren, wie Eisen, Kupfer usw. eingeschleppt worden sein können, aber der Größenordnung nach sind die Unterschiede so bedeutend, daß man den Chloriden von Magnesium, Calcium und von dem auch sonst mit den alkalischen Erdmetallen verwandten Lithium eine besondere Fähigkeit zuschreiben muß, die Chloratwirkung zu beschleunigen. Das Chlorion allein ist offenbar nicht ausschlaggebend, denn sonst müßten 2., 3. und 4. dasselbe Resultat liefern wie 1., 5. und 6. Da nun nach Versuchsreihe I auch das Magnesiumion keine Rolle spielt, muß man die Wirkung dem Neutralteil, d. h. dem nicht dissoziierten aber hydratisierten Molekül von Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorlithium zuschreiben.

Dies läßt sich weiter erhärten durch den Nachweis, daß die Wirksamkeit dieser Salze, speziell die des Chlormagnesiums, mit der Konzentration enorm rasch ansteigt.

III. Versuchsreihe.

Je 45 ccm einer Lösung von 70 g salzsaurem Anilin und 35 g Natriumchlorat in 250 ccm Wasser wurden versetzt: 1. ohne Zusatz, 2. mit 5.1 g $MgCl_2, 6H_2O$, 3. mit 10.2 g $MgCl_2, 6H_2O$, 4. mit 20.4 g $MgCl_2, 6H_2O$, 5. mit 12 g $NaCl$ und 3 Stunden lang im Thermostaten bei 85° belassen. Die Ausbeuten an Anilinschwarz waren:

Für 1. 0.5 g, 2. 0.6 g, 3. 0.8 g, 4. 8.2 g, 5. 1.0 g.

Es sind demnach verdünntere Chlormagnesium-Lösungen, cf. 2. und 3., unter diesen Bedingungen¹⁾ fast wirkungslos und erst bei hohen Konzentrationen, cf. 4., wirkt der dann rasch zunehmende Neutralteil des Magnesiumchlorids aktivierend, während Chlornatrium, cf. 5., auch bei den höchsten erreichbaren Konzentrationen weit zurückbleibt.

Es entsteht nun die weitere Frage, ob der Neutralteil des Magnesiumchlorids auch in andren als den hier gebrachten und der organischen Chemie entnommenen Fällen wirksam ist.

Wir fanden, daß die oxydierende Wirkung einer Chloratlösung auch gegen angesäuerte Jodkalium-Lösung durch Zusätze von Neutral-

¹⁾ In dem praktisch wichtigen Prozeß der primären Anilingrünbildung auf der Faser liegen die Verhältnisse insofern ganz anders, als während des Dämpfens Wasser entweicht und dadurch die wirksame Konzentration auch bei relativ kleinen Zugaben von Chlormagnesium erreicht wird. Wie immer, so ist auch hier zufolge dem Massenwirkungsgesetz nicht die absolute Menge sondern nur die Konzentration des wirksamen Stoffes maßgebend.

salzen im selben Sinne beeinflußt wird wie in den vorhergehenden Beispielen, doch macht sich der relative Einfluß von Chlornatrium etwas stärker geltend.

Stets wurden 4 g Kaliumchlorat, 5 g Jodkalium mit derselben Menge verdünnter Schwefelsäure und dem betreffenden Salz durch Zugabe von Wasser auf 100 ccm gebracht, so daß die Literkonzentrationen betragen: 0.33 Mol. KClO_3 , 0.56 Mol. SO_4H_2 , 0.3 Mol. KI .

IV. Versuchsreihe.

Als Zusätze dienten in je 100 ccm die folgenden Salzmengen:

1. 25 g $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, 2. 30 g $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 3. 14 g NaCl , 4. 18 g Na_2SO_4 wasserfrei.

Nach 24 Stunden bei 19° entsprachen die ausgeschiedenen Jodmengen folgenden ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat:

1. 233.5 ccm, 2. 64.5 ccm, 3. 165.0 ccm, 4. 22.5 ccm.

Weil bei 1. schon viel festes Jod ausgeschieden war, wurden im folgenden Versuch V die Mengen der Zusätze halbiert, also 1. 12.5 g $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, 2. 15 g $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 3. 7 g NaCl , 4. 9 g Na_2SO_4 verwendet.

Nach 4 Stunden war der Thiosulfatverbrauch ($\frac{1}{10}$ -n.) für je 100 ccm:

1. 53 ccm, 2. 20 ccm, 3. 34 ccm, 4. 12.0 ccm.

Nach 7 Stunden:

1. 72.5 ccm, 2. 26.5 ccm, 3. 42.5 ccm, 4. 14.0 ccm.

Diese Versuche ergeben, daß auch hier nicht sowohl das Magnesiumion oder das Chlorion die volle Wirkung gibt, sondern daß beide vereint wirken, daß also auch hier im wesentlichen der Neutralteil den Vorgang beschleunigt. Dem entspricht auch die bedeutende Verstärkung der Wirksamkeit bei zunehmender Konzentration, wie dies die folgende Reihe VI zeigt.

Unter denselben Bedingungen wie vorhin kamen zur Verwendung:

1. 5 g $\text{MgCl}_2, 6\text{aqua}$, 2. 15 g $\text{MgCl}_2, 6\text{aqua}$, 3. 7 g NaCl , 4. 14 g NaCl , 5. kein Zusatz.

Nach 24 Stunden bei 19° wurden für je 100 ccm verbraucht:

a) 1. 52 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 2. 105 ccm, 3. 52.5 ccm, 4. 89.5 ccm, 5. 34.0 ccm.

Nach 48 Stunden wurden verbraucht für je 80 ccm:

b) 1. 84 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, 2. 148 ccm, 3. 86.8 ccm, 4. 138 ccm, 5. 56 ccm.

Da nun 5. dem ohne Katalysator stattfindenden Oxydationsverlauf entspricht, sind diese Werte von den andren abzuziehen, um den Einfluß der verschiedenen Zusätze gegen einander vergleichen zu können.

Es ergibt sich dann a) 1. 18 ccm, 2. 71 ccm, 3. 18.5 ccm, 4. 55.5 ccm.

b) 1. 28 ccm, 2. 92 ccm, 3. 30.8 ccm, 4. 82 ccm.

Aus dem Vergleich von 1. mit 2. und von 3. mit 4. ergibt sich, daß sowohl beim Chlormagnesium als auch beim Chlornatrium die Reaktionsbeschleunigung rascher ansteigt als die Konzentration des Salzes, und daß 0.25 Mol. Chlormagnesium, cf. 1., so viel leisten wie 1.2 Mol. NaCl, cf. 3., und daß 0.75 Mol. Chlormagnesium, cf. 2., stärker wirken als 2.4 Mol. Chlornatrium, cf. 4., unter denselben Bedingungen.

Hieraus folgt, daß nicht die Chlorionen entscheidend wirken, und da nach IV. und V. auch die Magnesium- bzw. Natriumionen nicht maßgebend sind, hat man anzunehmen, daß die Neutralteile $MgCl_2$ bzw. NaCl in der Lösung die Aktivierung ausüben.

Wie nun der Neutralteil die Oxydation herbeiführt, läßt sich zwar nicht mit Sicherheit erkennen, es ist aber anzunehmen, daß er die an der Reaktion beteiligten Stoffe addiert und so reaktionsfähige Komplexe bildet, ähnlich¹⁾ wie dies auch für das Osmiumtetroxyd aus unserer früheren Untersuchung gefolgert wurde.

Jedenfalls sind auch sonst vielfache Anzeichen für eine Tendenz zur Komplexbildung bei den Magnesiumsalzen, zumal bei dem Magnesiumchlorid zu finden, so z. B. die enorme Fähigkeit, Wasser zu binden und Doppelsalze zu liefern, sowie die Löslichkeit und das Bindungsvermögen in zahlreichen organischen Stoffen.

Die Eigenschaften der nicht zu verdünnten Magnesiumsalzlösungen, wie sie sich aus dem Leitvermögen, der Gefrierpunktserniedrigung, der Ionenüberführung usw. ergeben, lassen sich nur dadurch erklären, daß die Bildung von komplexen Ionen angenommen wird. Die gleichen Sätze gelten für das hinsichtlich der aktivierenden Wirkung dem Chlormagnesium am nächsten stehende Chlorlithium. cf. Abegg, Handbuch II, 2, Seite 38.

281. C. Harries: Zur Kenntnis der physikalischen Konstanten des Isoprens.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Mai 1914.)

In meiner Mitteilung²⁾, Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig »Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren« habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß das von diesem Chemiker benutzte Isopren durch Salzsäureabspaltung im Vakuum aus

¹⁾ cf. B. 46, 1657 [1913]. ²⁾ B. 47, 573 [1914].