

Triphenylbor-Piperidin,  $(C_6H_5)_3B, C_5H_{11}N$ .

Ist wesentlich krystallisationsfreudiger und beständiger als die beiden vorigen Verbindungen und schießt aus der eingeeengten ätherischen Lösung der Komponenten alsbald in dicken, vierseitigen, gibelartig begrenzten Prismen an. Bei längerem Stehen der Lösung bildeten sich bisweilen granatoeder-ähnliche, abgeplattete Würfel. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther. Kann umkrystallisiert werden. Schmilzt nach Sintern bei  $213-214^\circ$  und entwickelt von  $216^\circ$  ab langsam Gasblasen.

0.1339 g Sbst.: 4.07 ccm  $n_{10}^{20}$ -HCl.

$C_{23}H_{26}NB$  (327.04). Ber. N 4.28. Gef. N 4.26.

Triphenylbor-Phenyl-hydrazin,  $(C_6H_5)_3B, C_6H_5.NH.NH_2$ .

Wurde zuerst als dickes, bräunliches Öl erhalten, das erst nach mehrtägigem Stehen unter Stickstoff zu krystallisieren begann. Bei einem späteren Versuch ließ sich die Krystallisation durch Animpfen sofort einleiten und die Krystallisationsgeschwindigkeit durch gelindes Anwärmen auffällig steigern. Dicke, farblose Prismen, die nach vorhergehendem Sintern bei  $138-140^\circ$  zusammenschmolzen und sich beim Weitererhitzen unter Braunfärbung zersetzten. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther, schwer in Benzin. Die Verbindung ist an der Luft nicht längere Zeit haltbar, sondern wird rotbraun und klebrig.

0.1208 g Sbst.: 6.64 ccm  $n_{10}^{20}$ -HCl.

$C_{24}H_{23}N_2B$  (350.02). Ber. N 8.00. Gef. N 7.70.

**161. K. A. Hofmann und Walter Linnmann:****Die Wirkung von Ammoniak auf Kaliumchlorat und die Verdrängung von Chlor durch nascenten Stickstoff.**

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Aus früheren Arbeiten von K. A. Hofmann<sup>1)</sup> hat sich ergeben, daß der Sauerstoff von Chloraten durch Osmium nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler oder selbst in schwach alkalischer Lösung an die verschiedenartigsten Stoffe übertragen werden kann, und zwar mittels des Osmiumtetroxydes, das als starkes Oxydationsmittel wirkt und dabei zu niederem Oxyd reduziert wird, welches vom Chlorat sich wieder zum Tetroxyd aufoxydieren läßt. Grundbedingung für die prompte Übertragung des Sauerstoffs ist hierbei die Anlagerungsfähigkeit des niederen Osmiumoxydes an Chlorat, der dann die Bildung des Tetroxydes folgt nach:

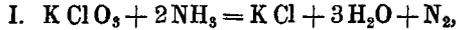


Solche Anlagerungsverbindungen, die wohl ganz allgemein die stofflichen Umsetzungen bei niederen Temperaturen ermöglichen, beruhen auf dem ungesättigten Charakter ihrer Teilnehmer; das Kaliumchlorat ist im Vergleich mit dem Kaliumperchlorat ungesättigt, desgleichen ein niederes Osmiumoxyd gegenüber dem Tetroxyd.

Von dieser Erwägung ausgehend, untersuchten wir das Verhalten von gasförmigem Ammoniak gegen trocknes Kaliumchlorat in der Erwartung, daß beide als ungesättigte Moleküle über eine Anlagerungsver-

<sup>1)</sup> B. 45, 3329 [1912], 46, 1657 [1913].

bindung hinweg sich schon bei niederen Temperaturen umsetzen sollten. Es war anzunehmen, daß die Reaktion eintreten würde:



weil diese bei geringster Zahl von zum Umsatz erforderlichen Molekülen die größte Wärmeentwicklung gibt von 162 Cal. für 1 Mol Chlorat.

Wir fanden, daß ein durch konz. Ammoniakwasser geleiteter Luftstrom beim Auftreffen auf Kaliumchlorat schon bei auffallend niederer Temperatur eine lebhafte Reaktion auslöst, die unter Wärmeentwicklung rapiden Verlauf nehmen kann. Je nach der Konzentration der Ammoniak-Atmosphäre, der Oberfläche des Chlorates und seiner Verdünnung mit anderen festen Stoffen ist die zur Einleitung erforderliche Temperatur verschieden, und wir glauben, daß größere Mengen von Kaliumchlorat, zumal in der feinfaserigen Form, wie sie für Sprengpatronen Verwendung findet, schon durch schwach ammoniak-haltige Luft von etwa 20—30° zu gefahrbringendem Zerfall angeregt werden können. Vielleicht beruhen hierauf manche der bisher rätselhaften Chlorat-Explosionen in technischen Betrieben. Jedenfalls sollte strengstens darauf geachtet werden, daß niemals Chlorate mit Ammoniak oder Ammoniakverbindungen irgend welcher Art zusammenlagern oder gar zu Sprengstoffgemischen verarbeitet werden.

Um stürmischen Verlauf der Reaktion zu vermeiden und diese auf dem anfänglichen Gang festzuhalten, boten wir das Kaliumchlorat, in der 5-fachen Menge poröser Tonscherben aufgesaugt, dem Ammoniak-Luft-Strom und erwärmten zum schnellen Eintritt der Reaktion auf etwa 220°, worauf bei 5 g  $\text{KClO}_3$  die Temperatur bis etwa 330° emporschnellte, um nach wenigen Minuten wieder herabzusinken. Während dieser Umsetzung treten dicke Salmiak-Nebel und reichlich Wasser-Dampf aus.

Bei guter Ausbreitung des Chlorates und vorsichtiger Wärmeführung unterhalb 380° nähert sich die Reaktion der summarischen Gleichung:



und man kann mehr als 60% des hieraus zu berechnenden Salpeters gewinnen.

Dies Ergebnis ist zunächst deshalb auffallend, weil entgegen der Regel von der größten Wärmetönung hier die kleinste mögliche Wärmemenge von nur 70 Cal. für 1 Mol Chlorat austritt. Auch sind die reaktionskinetischen Bedingungen wegen der großen Anzahl der zum Umsatz erforderlichen Moleküle sehr ungünstig. Es wird sich aber zeigen, daß Gleichung II sich in sehr einfacher Weise zerlegen und deuten läßt.

Als primären Vorgang könnte man zunächst den bekannten Zerfall:  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$  annehmen und folgern, daß der nascente Sauerstoff das Ammoniak zu Stickoxyd und schließlich zu Salpetersäure oxydiert, die weiterhin auf Chlorat und Chlorid wirkend unter Chlor-Entwicklung das Nitrat bilden kann.

Dagegen läßt sich beweisen, daß der normale Chlorat-Zerfall hier keine maßgebende Rolle spielt; denn die Reaktion nach II kann auch unter 300° zu Ende geführt werden, wogegen das Kaliumchlorat erst oberhalb 380° beträchtlich Sauerstoff abgibt; auch der Eintritt der Reaktion erfolgt schon bei ca. 220° unter obigen Bedingungen und bei konzentrierteren Agenzien schon weit unterhalb dieser Temperatur. Je stärker ammoniak-haltig der zugeleitete Luftstrom ist, um so tiefer liegt die Temperatur des Reaktions-

beginnes, und um so höher steigt sie infolge der Reaktionsbeschleunigung durch das Ammoniak.

Das Ammoniak wirkt demnach auf das Chlorat und nicht auf den zuvor freigewordenen Sauerstoff.

Katalysiert man den Zerfall  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}$  durch Zugabe von 10% Braunstein zum Chlorat, so müßte, wenn dieser Zerfall primär maßgebend wäre, hiedurch die Ausbeute von Nitrat usw. irgendwie beeinflußt werden. Es zeigte sich aber, daß Braunstein-Zusatz nur verzögernd wirkt und bei schnellem Steigern der Temperatur infolge von Sauerstoff-Abgabe als unverbrauchtes Gas die Salpeter-Ausbeute vermindert. Hält man die Temperatur niedrig, etwa bis  $290^\circ$  maximal, so enthält die abziehende Luft nur 24%  $\text{O}_2$ , mithin kaum mehr als sie normalerweise hat, und es ist die gewöhnliche Chlorat-Katalyse trotz Braunstein-Gegenwart nahezu unterblieben, während die Ausbeute an Nitrat und Chlor ebenso groß ist, wie sie ohne Braunstein-Zusatz günstigsten Falles auch ausfällt.

Man kann so die Reaktion zwischen Chlorat und Ammoniak durchführen und die Abspaltung von freiem Sauerstoff aus dem Chlorat unterdrücken trotz der Anwesenheit von Braunstein.

Steigt die Temperatur über  $360^\circ$ , so findet bei schwachem Ammoniak-Strom zunehmend auch der gewöhnliche Zerfall des Chlorates in Chlorid und Sauerstoff statt; aber dieser spielt nur die Rolle einer störenden und durch Niederhalten der Temperatur oder Steigerung der Ammoniak-Konzentration zu vermeidenden Nebenreaktion.

Weiter läßt sich zeigen, daß die Reaktion zwischen Chlorat und Ammoniak nicht im Gasraum über dem Chlorat, sondern an und in dessen Oberfläche stattfindet; hier wird der Salpeter gebildet unter Chlor-Entwicklung.

Man findet nämlich keine Spur von Nitrit oder Salpetersäure in den Vorlagen, obwohl bei der beträchtlichen Geschwindigkeit des Ammoniak-Luft-Stromes von etwa 2 l in 45 Min. und bei einer Temperatur von  $220\text{--}360^\circ$  diese Produkte in die Vorlagen gelangen müßten, wenn sie irgendwie im Gasraum über dem Chlorat sich bildeten. Auch läßt sich im Chlorat-Rückstand kein Nitrit nachweisen, sondern nur Chlorid, Nitrat und bei unvollständigem Umsatz auch noch Chlorat.

Hieraus folgt, daß der bekannte Vorgang der Ammoniak-Verbrennung, der über die Stickoxyde hinweg zur Salpetersäure führt, hier nicht stattfindet.

In der technischen Ammoniak-Verbrennung erfolgt die Stickoxyd-Bildung bei etwa  $500\text{--}600^\circ$ , während in unserem Falle schon Temperaturen unter  $360^\circ$  genügen, um den Salpeter zu erzeugen. Wählt man, um der technischen Ammoniak-Verbrennung näher zu kommen, an Stelle des Chlorates das Kaliumperchlorat, so wirkt dieses erst von  $430^\circ$  bzw. in Gegenwart von Braunstein von  $320^\circ$  ab auf das Ammoniak ein; aber dieses wird im wesentlichen nur zu Stickstoff und Wasser oxydiert, und im zerfallenden Perchlorat bildet sich Salpeter nur in dem geringen Maße, als beim thermischen Abbau des Perchlorates zwischendurch etwas Chlorat<sup>2)</sup> auftritt, das dann mit dem Ammoniak nach unserer Gleichung II reagiert.

<sup>2)</sup> Teed, Ch. N. 53, 56; C. 1886, 181.

Weiter läßt sich zeigen, daß freie Salpetersäure der Nitrat-Bildung nicht vorausgehen kann. Würde nämlich freie Salpetersäure an der Chlorat-Oberfläche entstehen, so müßte sie bei den innegehaltenen Temperaturen von 250—360° wenigstens teilweise vom Gasstrom in die Vorlagen geführt werden, ehe sie mit dem Chlorat oder Chlorid Salpeter bilden kann. Sie findet sich aber nicht in den Vorlagen, sondern nur im Chlorat-Rückstand als Salpeter gebunden.

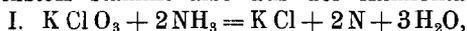
Würde an oder im Chlorat irgendwo freie Salpetersäure entstehen, dann müßte ein Zusatz von Soda die Ausbeute an Salpeter beeinflussen. Wir fanden aber, daß die Beimengung von Soda in äquimolekularem Verhältnis zum Kaliumchlorat zwar das Übertreten von Chlor in die Vorlagen hindert, auf die Nitrat-Bildung selbst aber nur verzögernd wirkt und den Chlorat-Verbrauch verlangsamt. Bei genügend langer Reaktionsdauer ist die Ausbeute an Nitrat dieselbe wie bei den Versuchen mit reinem Kaliumchlorat ohne Soda-Zusatz. Wenn der Salpeter aus freier Salpetersäure und Chlorid entstände, dann müßte Braunstein die Austreibung der Salzsäure durch die Salpetersäure begünstigen, weil er die Salzsäure zu Chlor oxydiert und so ihre Rückwirkung auf den Salpeter ausschließt. Aber, wie schon erwähnt wurde, ändert der Braunstein-Zusatz weder die Menge des austretenden Chlors noch die Ausbeute an Salpeter.

Die Verzögerung der Reaktion durch Braunstein oder Soda bestätigt unsere Folgerung, daß die Salpeter-Bildung auf dem Eindringen von Ammoniak in die Oberfläche des Chlorates beruht, denn dieser Vorgang muß verzögert werden durch Vermischung des Chlorates mit reaktionsfremden und trägen Beimengungen.

Nachdem wir im Vorausgehenden nachgewiesen haben, daß die Bildung von Salpeter aus Chlorat und Ammoniak nicht über den gewöhnlichen Weg der Autoxydation von Stickoxyd verläuft und daß Stickoxyde oder freie Salpetersäure hier niemals auftreten, kann die Oxydation des Ammoniak-Stickstoffs und die Salpeter-Bildung nicht außerhalb der Chlorat-Moleküle erfolgen, sondern sie muß in diesen selbst vor sich gehen unter Verdrängung von Chlor durch Stickstoff. Wäre hierbei das Ammoniak selbst oder irgend eine Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung tätig, so müßte der mit dem Stickstoff in das Chlorat-Molekül eindringende Wasserstoff reduzierend wirken, und es müßten Nitrit und Salzsäure entstehen nach:  $\text{KClO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Es konnte aber niemals Nitrit nachgewiesen werden, und es tritt auch nicht Salzsäure, sondern freies Chlor aus, woraus folgt, daß freier Stickstoff in das Chlorat-Molekül eindringt und daraus das Chlor verdrängt.

Dieser freie Stickstoff kann nicht aus dem unmittelbaren Ammoniak-Zerfall:  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3\text{H}$  stammen, denn hierfür ist die Temperatur zu niedrig; zudem tritt niemals freier Wasserstoff im abziehenden Gas auf, wohl aber zeigt sich sofort nach Eintritt der Reaktion Wasserdampf.

Der freie Stickstoff stammt also aus der Ammoniak-Oxydation nach:



und reaktionskinetisch wird er dabei zunächst in atomarer Form austreten. Dieser nascente Stickstoff findet an nicht reduziertem Chlorat die Gelegenheit zu direktem Ersatz von Chlor durch Stickstoff und damit zur substitutiven Nitrat-Bildung gemäß:



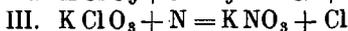
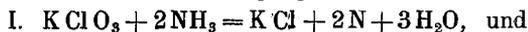
Ver- such	KClO <sub>3</sub> g	KClO <sub>4</sub> g	MnO <sub>2</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	NH <sub>3</sub> -Strom %	Luftstrom pro Sek.	Temperatur °	Freiwillige Steigerung °
I.	4.5	—	—	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	290—300	bis 330
II.	5.0	—	—	4.3	verstärkt	ca. 2 Blasen	290—300	bis 350
III.	5.0	—	—	4.3	reines NH <sub>3</sub>	—	290—300	bis 355
IV.	4.5	—	0.45	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	290—300	bis 320
V.	4.5	—	0.45	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	290—300	bis 330
VI.	4.5	—	0.45	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	220—230	bis 290
VII.	4.7	—	—	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	220—230	2 × bis 270
VIII.	—	3.2	—	—	ca. 40	ca. 2 Blasen	bis ca. 500	—
IX.	—	3.3	0.33	—	verstärkt	ca. 2 Blasen	bis ca. 500	von 320 bis 340

Dieser Vorgang mag zwar zunächst befremdlich erscheinen, er findet aber eine sehr naheliegende Analogie in der bekannten Reaktion:  $KClO_3 + J = KJO_3 + Cl$ , die nach Thorpe und Perry<sup>3)</sup> als echte Substitution verläuft. In beiden Fällen reagiert das Chlorat unter Wärmeentwicklung, wie aus der Bildungswärme des  $KClO_3 = 96$  Cal., des  $KNO_3 = 120$  Cal., des  $KJO_3 = 125$  Cal. hervorgeht. Die besondere Fähigkeit des atomaren Stickstoffs, sich mit Sauerstoff zu verbinden, folgt auch aus dem bekannten technischen Prozeß der Ammoniak-Luft-Verbrennung, der nach B. Neumann am Platin-Kontakt bei 500° etwa 95% des Ammoniaks in Stickoxyd bzw. schließlich in Salpetersäure überführen läßt.

Dieser Vorgang stimmt mit unserer Salpeter-Bildung insofern überein, als in beiden Fällen der durch Oxydation aus dem Ammoniak freigemachte Stickstoff sich mit dem dargebotenen Sauerstoff verbindet, entweder mit dem Sauerstoff der Luft bei etwa 500° oder mit dem reaktionsfähigeren Sauerstoff des Chlorates bei etwa 250°. Eigenartig und unerwartet ist indessen bei unserer Reaktion, daß der Stickstoff die 3 O-Atome des Chlorates mit einem Male erfaßt und das Chlor einfach verdrängt, um Nitrat zu bilden.

Wir werden bei späterer Gelegenheit noch andere Beispiele für die besondere Reaktionsfähigkeit des auf oxydativem Wege aus Stickstoffverbindungen nascenten Stickstoffs beschreiben.

Unsere anfangs aufgestellte summarische Gleichung II ist nach dem Vorhergehenden in die einfachen Vorgänge:



zu zerlegen. Nach den Ausbeuten an Salpeter und Chlor ergibt sich unter Berücksichtigung des Chlorat-Verbrauches, daß etwa 60% des bei I gelieferten nascenten Stickstoffs im Sinne von III wirken. Der Rest entweicht als molekularer Stickstoff. Doch gilt dies zunächst nur für die von uns hier verwendeten ziemlich primitiven Anordnungen. Bei besserer Oberflächen-Entfaltung des Chlorates und zweckmäßigerer Wärmeführung wird sich Vorgang III wohl nahezu restlos an I anschließen lassen und unsere Gesamtgleichung II fast quantitativ gültig werden.

Unsere zur Nitrat-Bildung treibenden Vorgänge I und III können sich naturgemäß nicht im Gasraum, sondern nur an und in der Chlorat-Masse vollziehen, und hierzu ist erforderlich, daß das Ammoniak vom Chlorat

<sup>3)</sup> Ch. N. 66, 277.

Dauer des Versuchs	Beginn der Cl- Entwicklung bei °	KNO <sub>3</sub> g	KClO <sub>3</sub> g	KClO <sub>4</sub>	Cl in der Vorlage g	O-Gehalt des Gases
45 Min.	ca. 220	1.076	—	—	0.254	28.6 % in 1.5 l
45 Min.	ca. 220	0.938	0.941	—	0.0115	30.4 % in 1.5 l
45 Min.	ca. 220	0.832	1.334	—	0.086	31.8 % in 250 ccm
1 1/2 Stdn.	ca. 230	0.771	—	—	—	38.7 % in 2 l
1 1/2 Stdn.	ca. 230	0.880	—	—	0.224	23.4 % in 2 l
2 1/2 Stdn.	ca. 220	1.097	—	—	0.267	23.8 % in 2 l
2 1/2 Stdn.	ca. 220	0.748	—	—	0.086	—
2 Stdn.	ca. 420—430	0.187	—	—	—	29.1 % in 2 l
2 Stdn.	ca. 300—310	0.379	—	—	—	15.9 % in 2 l

aufgenommen wird, wie dies unsere einleitende Betrachtung voraussehen ließ. Denn sowohl das Chlorat, KClO<sub>3</sub>, wie das Ammoniak sind ungesättigte Lücken-Moleküle. Dagegen ist das Perchlorat, KClO<sub>4</sub>, nach seinem gesamten Verhalten chemisch und koordinativ abgeschlossen. Deshalb gibt Kaliumperchlorat, wie schon weiter oben erwähnt wurde, bei niederen Temperaturen keine Wirkung auf Ammoniak, und bei gesteigerter Temperatur tritt Salpeter-Bildung nur in dem Maße ein, als der thermische Zerfall zwischendurch Kaliumchlorat auftreten läßt.

#### Beschreibung der Versuche.

Um dem Chlorat eine größere Oberfläche zu geben und die Möglichkeit des Temperatur-Ausgleiches zu verbessern, werden je etwa 5g KClO<sub>3</sub> aus wäßriger Lösung in 25g porösen Tonscherben aufgesaugt, evtl. unter Zugabe von 80% Soda oder von 10% Braunsteinpulver für 100 Tle. Chlorat. Nach dem Trocknen wurde die Mischung in einem kurzen, elektrisch heizbaren Verbrennungsrohr untergebracht und in diesem das Thermometer mit seiner Kugel in der Mitte der Reaktionsmasse. Den Ammoniak-Luft-Strom erhielten wir, indem wir Luft durch eine Flasche mit 11 konz. Ammoniakwasser hindurchsaugten, so daß während der Reaktionszeit von 45 Min. etwa 2.5 l Luft mit 0.9g NH<sub>3</sub> = etwa 1.2 l NH<sub>3</sub>-Gas zu dem Chlorat gelangten. Als Vorlagen dienten Drehsel-Flaschen, die mit Kaliumjodid beschickt waren, soweit es auf den Nachweis von freiem Chlor<sup>4)</sup> ankam, oder die zur Bestimmung von Gesamtchlor und Stickoxyden 10-proz. reine Kalilauge enthielten. Am Ende der Vorlagen wurde mit schwachem Unterdruck gesaugt durch einen Aspirator, in dem auch das abziehende Gas bestimmt werden konnte. Der Beginn der Reaktion ließ sich sofort wahrnehmen an starker Nebelbildung von Salmiak, wenn Ammoniak im Überschuß war, oder allgemeiner am Auftreten von Wassertropfen am Ableitungsrohr und ganz besonders scharf am schnellen Austieg der Temperatur. Sobald dieser eintrat, wurde der Heizstrom abgestellt und erst, nachdem die Temperatur auf etwa 250° abgesunken war, wieder eingeschaltet, so lange als noch Wasser entwickelt wurde, was im ganzen meist 45 Min. dauerte.

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Produkte in den Vorlagen und im Rückstand geschah nach den allgemein bekannten Methoden. Insonderheit wurden Nitrat und Chlorat in der aus Treadwells Lehrbuch ersichtlichen Weise bestimmt, ersteres durch Titration des mittels Devardascher Legierung frei gemachten Ammoniaks<sup>5)</sup>, letzteres aus der Differenz im Chlorsilber bei unmittelbarer Silbernitrat-Fällung bzw. nach erfolgter Reduktion des Chlorates zum Chlorid. Ungenau blieb die Bestimmung des ausgetriebenen Chlors, weil meist starke Nebel durch die Vorlagen hindurchgingen und sich auch noch im Aspirator längere Zeit erhielten.

<sup>4)</sup> Um freies Chlor aufzufinden, mußte der Ammoniak-Luft-Strom während der Reaktion so weit verlangsamt werden, daß nur wenig Ammoniak im Überschuß blieb.

<sup>5)</sup> Um das unverbrauchte Ammoniak aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde schließlich noch ein reiner Luftstrom durch das Rohr geleitet und die Salzmasse mit Wasser gekocht, ehe die Lösung zur quantitativen Bestimmung gelangte.

Der qualitative Nachweis von Nitrit läßt sich mit Lunges Reagens bei genügender Verdünnung auch in Gegenwart von Chloraten noch erbringen, dagegen macht diese die eindeutige Reaktion auf Salpetersäure mittels Ferrosulfats und konz. Schwefelsäure unsicher. In den meisten Versuchen gelangte der Umsatz unter vollkommenem Verbrauch des Chlorates zum Abschluß, und der bekannte Salpeter-Nachweis gelang ohne weiteres. War noch Chlorat vorhanden, so wurde das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten abfiltriert. Zum Filtrat kam ungefähr das doppelte Volumen konz. Schwefelsäure, wodurch unter starker Wärmeentwicklung das Chlorat zerstört wurde. Nachdem Chlor und Chlordioxyd im Luftstrom abgelassen waren, gelang die Ferrosulfat-Schwefelsäure-Reaktion vollkommen. Zur Sicherheit wurde auch noch das beim Mischen und Erhitzen austretende Stickoxyd nachgewiesen.

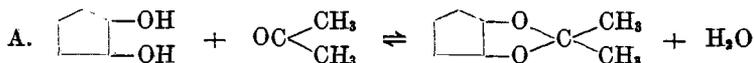
Einzelversuche: Diese sind, soweit sie für das Vorstehende Bedeutung haben, in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Zu ergänzen ist nur, daß bei II und IX unter verstärktem  $\text{NH}_3$ -Luft-Strom zu verstehen ist eine Erhöhung des Ammoniak-Gehaltes durch Einstellung der das Ammoniak an den Luftstrom abgebenden Flasche in Wasser von 50°. Reines  $\text{NH}_3$  wurde ohne Luftverdünnung aus der Bombe zugeleitet, vergl. III.

## 162. P. H. Hermans: Über die gegenseitige Umlagerung einiger isomerer cyclischer *cis*- und *trans*-1,2-Glykole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

(Eingegangen am 28. März 1924.)

Im Jahre 1919 hat Chr. van Loon<sup>1)</sup> eine elegante Methode zur Trennung isomerer cyclischer *cis*- und *trans*-Glykole angegeben, die er bei den Cyclopentan- und Benzocyclopentan-diolen (oder Hydrinden-diolen) durchgeführt hat. Sie beruht darauf, daß die *cis*-Isomeren durch Behandeln mit Aceton und 1% Salz- oder Schwefelsäure als Katalysator nach dem Schema (A) in eine Aceton-Verbindung übergeführt werden können, während



die *trans*-Isomeren hierbei unverändert bleiben. Bei der praktischen Anwendung dieser Reaktion wird das zu trennende Gemisch von Glykolen mit einem Überschuß an Aceton zusammengebracht und nach Neutralisation des Katalysators<sup>2)</sup> und Abdampfen des Acetons die Aceton-Verbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Verseifen der Verbindung mit angesäuertem Wasser läßt sich dann das *cis*-Diol gewinnen, während das *trans*-Diol bei der Dampfdestillation zurückbleibt. H. G. Derx<sup>3)</sup> hat diese Trennungsmethode dann mit Erfolg auf die Cyclohexan- und Benzocyclohexan- (oder Tetrahydronaphthalin-)diole übertragen; auch in anderen Fällen hat sie sich bewährt<sup>4)</sup>.

Während einer Untersuchung über das zu erreichende Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der Reaktion einiger Glykole mit Aceton<sup>5)</sup> habe ich vor einigen Jahren gefunden, daß in gewissen Fällen keine richtigen Gleich-

1) Dissertation, Delft 1919. Versl. Ak. v. Wet. Amsterdam 20, 213 [1919].

2) Dazu benutze ich mit Vorteil geglühten, feinpulverigen Kalk.

3) R. 40, 519 [1921], 41, 327 [1922].

4) J. B. öseseken und Chr. Maan, B. 56, 2409 [1923].

5) Dissertation, Delft 1924.