

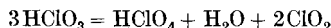
176. Erwin Ott: Notiz über die Oxydation der Chlorate zu Perchloraten*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Stuttgart]

(Eingegangen am 17. April 1953)

Es wird gezeigt, daß frisch gefälltes Bleidioxid-hydrat das bei der Selbstzersetzung der Chlorsäure entstehende Chlordioxid mit so großer Reaktionsgeschwindigkeit zur Chlorsäure zu oxydieren vermag, daß sich darauf eine völlige Überführung der Chlorsäure in Perchlorsäure gründen läßt. Käufliches Bleidioxid oder das bei der Elektrolyse an Blei-Anoden sich bildende Bleidioxid erweisen sich als wirkungslos, ebenso andere Oxydationsmittel wie Mangandioxid-hydrat oder Cer(IV)-sulfat.

Die Perchlorsäure wurde am Ende des 18. Jahrhunderts vom Grafen Stadion¹⁾ durch die Selbstzersetzung der Chlorate in sauren Lösungen entdeckt. Er stellte dafür bereits die richtige Formel auf, nach der ein Drittel der Chlorsäure in Perchlorsäure übergeht, während zwei Drittel in Chlordioxid und Wasser zerfallen:



Um die Bildung des gefährlichen Chlordioxids zu vermeiden und die Ausbeute an Perchlorsäure zu erhöhen, wurden eine Anzahl von Oxydationsmitteln untersucht, wobei sich ergab, daß nur das Bleidioxid-hydrat die Oxydation des Chlordioxids mit so großer Reaktionsgeschwindigkeit zu bewirken vermag, daß es bei der Selbstzersetzung der Chlorsäure vollständig in Perchlorsäure überführt wird.

Das hohe Oxydationspotential der Verbindungen des 4wertigen Bleis ist schon seit einem Jahrhundert vielfach verwendet worden; die schöne Methode des qualitativen Mangan-Nachweises durch Überführung aller niedrigen Oxydationsstufen in die Übermangansäure durch Kochen mit Bleidioxid in salpetersaurer Lösung wurde von Walter Crum²⁾ entdeckt und 34 Jahre später von J. Volhard³⁾ verallgemeinert, unter dessen Namen die Reaktion gewöhnlich genannt wird. Zu präparativen Oxydationen organischer Verbindungen wird Bleidioxid vielfach verwendet. Die Farbenindustrie, die auf diese Weise die Oxydation von Leukobasen zu den Farbstoffen durchgeführt hat, machte die wichtige Feststellung, daß nur das frisch hergestellte, in Pastenform angewandte Bleidioxid-hydrat genügend reaktionsfähig ist. Diese Tatsache ist auch bei der Oxydation des Chlordioxids zu beachten: Käufliches Bleidioxid erweist sich als völlig unwirksam, und nur das frisch gefällte und ohne Trocknung als Paste isolierte Bleidioxid-hydrat ist hochwirksam.

Versuche, die Oxydation saurer Lösungen von Chloraten an Blei-Anoden zu bewirken, die Gegenstand einer Patentschrift waren⁴⁾, ergaben, daß dabei keine wesentliche Erhöhung der nach der vorstehenden Gleichung berechneten Ausbeute an Perchlorsäure zu beobachten ist, indem sich die zu erwartende Menge von Chlordioxid entwickelt. Der Verteilungsgrad und die

*) E. Weitz zum 70. Geburtstag als ein kurzes Erinnerungsblatt an gemeinsamen Unterricht in der analytischen Chemie und eine lange Freundschaft.

¹⁾ Graf Stadion, Ann. (Gilbert) 52, 197, 339 [1790].

²⁾ Liebig's Ann. Chem. 55, 219 [1845].

³⁾ Liebig's Ann. Chem. 198, 356 [1879].

⁴⁾ Yogoro Kato, Engl. Pat. 456082 vom 1. 11. 35 (C. 1937 I, 2422); vergl. auch V. Shivonen, C. 1938 I, 3739.

Aktivität des Bleidioxid-hydrats sind neben seinem hohen Oxydationspotential von ausschlaggebender Bedeutung für die glatte Durchführbarkeit der Chlordioxid-Oxydation.

Beschreibung der Versuche

Das Bleidioxid-hydrat wurde in der üblichen Weise aus alkal. Blei-Lösungen durch Chlor- oder Brom ausgefällt, durch Dekantieren oder Absaugen isoliert und nach der Gehaltsbestimmung in soviel Schwefelsäure suspendiert, daß die Säure in etwa 50-proz. Konzentration vorlag. Es wurde ein Überschuß von etwa 10% an Bleidioxid-hydrat angewandt.

360 Tle. einer etwa 75-proz. Bleidioxid-hydrat-Paste, die mit 50-proz. Schwefelsäure ausgewaschen worden ist und die daher 100 g Schwefelsäure enthält, werden in 500 Tln. 50-proz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren suspendiert und auf 50° erwärmt. Allmählich werden 123 Tle. fein gepulvertes Kaliumchlorat in die Suspension eingerührt, wobei der Geruch nach Chlordioxid nicht zu beobachten ist. Nach beendetem Eintragen wird unter fortgesetztem Rühren allmählich zum Sieden erhitzt und solange unter Rückfluß gekocht, bis die analytische Prüfung einer Probe mit Jodkaliumstärke-Papier die völlige Abwesenheit von Chlorsäure ergibt. Die Lösung wird kochend abgesaugt und der aus Bleisulfat und dem überschüss. Bleidioxid-hydrat bestehende Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aus den Waschwässern kein Kaliumperchlorat mehr kristallisiert. Die Ausbeute an dem aus dem Filtrat und den Waschwässern kristallisierenden Kaliumperchlorat entspricht der berechneten.

177. Leopold Horner und Helmut Stöhr: Zum Verhalten von Diazonium-Salzen gegen tertiäre aliphatische Amine*) **)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz und aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 7. Mai 1953)

Aryl-diazonium-Salze werden in oxygruppenhaltigen Lösungsmitteln durch Triäthylamin in die Aryl-diazohydroxyde umgewandelt, welche homolytisch zerfallen und je nach der Zusammensetzung des Primärverbandes unter reduktiver Desaminierung, Auslösung der Polymerisation oder „Verharzung“ abreagieren. Durch die Auslösung der Polymerisation und die Autoxydation des reagierenden Systems ist der Zerfall über „Durchgangsradikale“ gesichert.

Die Umsetzung von Diazonium-Salzen mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen führt zu definierten Verbindungen: Mit Ammoniak entstehen Pentazdiene, mit primären und sekundären Aminen Diazo-amino-Verbindungen. Über die Wirkungsweise tertiärer aliphatischer Amine liegt unseres Wissens bis jetzt noch kein Untersuchungsmaterial vor¹⁾. Der Anlaß, uns näher mit dieser Umsetzung zu befassen, war ein rein äußerlicher: Feste Diazonium-Salze können sich nämlich nach Zusatz von einem Tropfen Triäthyl-

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz gewidmet zur Feier seines 70. Geburtstages.

**) Teil der Dissertat. H. Stöhr, Universität Frankfurt/M., 1952.

¹⁾ A. Baeyer vermutet, daß sich Trimethylamin gegen Diazonium-Salze wie Ammoniak verhalte (Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 148 [1875]).