

aufrecht zu halten. Der Druck stieg kontinuierlich bis auf etwa 250 At. Nach 4 h ließ man erkalten und arbeitete wie unten beschrieben auf. Es wurden dabei erhalten auf 100 Gew.-T. verbrauchtes Cyclohexan:

70 Gew.-T. Nitrocyclohexan	12 Gew.-T. Adipinsäure
7 Gew.-T. Nebenprodukte	

B. Kontinuierliche Nitrierung

Zwei typische Beispiele aus der großen Zahl der vorliegenden Versuche:

		1	2
I. Betriebsdaten:			
Temperatur	° C	122	122
Druck	atü	4	4
Durchsatz			
Cyclohexan	g/h	470	6200
HNO ₃ D 1.215	g/h	3200	3900
Verbrauch			
Cyclohexan	g/h	94	120
HNO ₃)	g/h	160	180
II. Bilanz:			
aus 100 g verbraucht, Cyclohexan			
rohes Nitrierungsprodukt	g	70	112
davon Nitrocyclohexan	g	60	89
ölige Nebenprodukte	g	10	23
Adipinsäure	g	1	44
CO ₂	g	20	15
% des eingesetzten Cyclohexans			
erfaßt		93	99

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte gewöhnlich nur zur Gewinnung eines für die Weiterverarbeitung geeigneten Nitrocyclohexans, wobei die zunächst in weiten Grenzen aufgefängene Hauptfraktion durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit CO₂ gereinigt wurde. Hierbei blieben alkal unlösliche Anteile zurück, die mit Wasserdampf abgeblasen wurden. Aus diesem Destillat konnte durch Fraktionierung erhalten werden: Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexanol-nitrit, dessen Anwesenheit schon bei der Geruchsprüfung durch seine dem Amylnitrit ähnliche starke physiologische Wirkung auffällt, und Cyclohexanol-nitrat (C₆H₁₁O₃N, Mol. Gew. 145.2, Ber. N 9.22, Gef. N 9.62; Kp₃₁ mm 88°, n_D²⁰ 1.4600, d₂₀⁴ 1.088). Aus den ersten Anteilen der Wasserdampfdestillation der alkalischen Nitrocyclohexan-Lösung schieden sich die Kristalle des erwähnten Kohlenwasserstoffes C₁₂H₂₀, die nach dem Abpressen auf Ton und Destillieren über Natrium bei 54° schmolzen, Kp₇₆₅ 242° korr. (Mol. Gew. 164.3, Ber. C 87.72, H. 12.28, F 1.00; Gef. C 87.8, H 11.9, F 1.00).

Die katalytische Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig lieferte Dicyclohexyl, das durch Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex identifiziert wurde. Eine weitere Untersuchung mußte aus Materialmangel unterbleiben.

⁹⁾ Die den Apparat verlassende Säure hat eine Dichte von ca. 1.14 und wird durch Zusatz von konz. HNO₃ wieder auf D 1.215 gebracht. Hierauf ist der Verbrauch berechnet.

Aus der im Kolben nach der Wasserdampfdestillation verbleibenden alkalischen Nitrocyclohexan-Lösung schieden sich Kristalle des 1.1.-Dinitro-dicyclohexyls Fp 218° ab, die durch Mischschmelzpunkt mit einem durch Nitrierung von Dicyclohexyl nach Grundmann¹⁾ sowie nach den Angaben der Literatur¹⁰⁾ dargestellten Präparat identifiziert werden konnten.

Die Isolierung einheitlicher Verbindungen aus den höher als Nitrocyclohexan siedenden Anteilen stößt wegen deren leichten Zersetzlichkeit auf Schwierigkeiten. Direkte Fraktionierung ist selbst bei sehr gutem Vakuum unmöglich. Man behandelte deshalb die Rückstände mit überschüssigem wäßrigem Alkali und destillierte dann mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl konnte in einer Spiralsäule nach Jantzen (etwa 25 theoretischen Böden entsprechend) in zwei Hauptfraktionen zerlegt werden Kp₁₃ mm 94–99° und Kp₁₃ mm 122–124°. Die erstere erwies sich durch ihre physikalischen Konstanten, den stark tränenreizenden Geruch und die Unfähigkeit zur Bildung eines Alkalisalzes als Δ1.2-Nitrocyclohexen. Unter den in der nachfolgenden Arbeit²⁾ beschriebenen Bedingungen konnte sie mit guter Ausbeute zu Cyclohexanon-oxim reduziert werden. Wieland¹¹⁾ hat nachgewiesen, daß 1.2-Dinitrocyclohexan bereits beim Behandeln mit Alkali in der Kälte in Δ1.2-Nitrocyclohexen übergeht. Das Auftreten der ungesättigten Nitro-Verbindung in dieser Fraktion deutet also auf das Vorliegen von 1.2-Dinitrocyclohexan im ursprünglichen Reaktionsprodukt hin. Nach den Untersuchungen von Asinger¹²⁾ über den Verlauf der Nitrierung in der aliphatischen Reihe ist es sehr wahrscheinlich, daß auch beim Cyclohexan die sämtlichen möglichen Dinitro-Verbindungen nach statistischen Gesetzen gleich häufig entstehen. Entweder gehen sie unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls in Δ1.2-Nitrocyclohexan über oder sie befinden sich in den bei der Alkalibehandlung reichlich ausfallenden harzigen Rückständen.

Δ1.2-Nitrocyclohexen findet sich jedenfalls in der ursprünglichen Nitrocyclohexan-Fraktion, in der es seinem Siedepunkt nach auftreten sollte, nur in äußerst geringer Menge, kann aber daraus mit einer gut wirkenden Kolonne abgetrennt werden, so daß sein Auftreten auch als ursprüngliches Nitrierungsprodukt gesichert erscheint.

Die zweite Fraktion schmolz bei 34–34.5° und konnte mit auf anderem Wege¹³⁾ dargestellten 1.1-Dinitrocyclohexan identifiziert werden. Diese beiden Verbindungen machen zusammen ca. 50% der höher als Nitrocyclohexan siedenden Anteile aus, der Rest ist offenbar durch die Polymerisation der Nitro-olefine stark verharzt, sein Stickstoff-Gehalt deutet aber auf das Vorliegen von höher nitrierten Produkten hin.

Der Inhalt dieser Arbeit ist von den Deutschen Hydrierwerken A. G. zum Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen gemacht worden.

Eingeg. am 16. Februar 1949. [A 278]

¹⁰⁾ S. Nametkin, Chem. Ztrbl. 1910 11, 1376.

¹¹⁾ H. Wieland u. E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. 424, 87 [1921].

¹²⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. Chem. Ges. 77, 73 [1944].

¹³⁾ S. Nametkin, Chem. Zbl. 1910, 11, 1377.

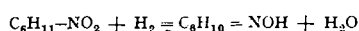
Über die partielle Reduktion von Nitro-cyclohexan

Von Prof. Dr. CH. GRUNDMANN

Aus dem ehemaligen Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe Rodleben bei Dessau-Roßlau*)

Die katalytische Reduktion des Nitro-cyclohexans zum Cyclohexanon-oxim in flüssiger Phase wurde untersucht. Hierfür wurden neuartige Ag-haltige Mischkontakte als besonders geeignet befunden.

In der vorangehenden Arbeit¹⁾ haben Grundmann und Haldenwanger die Gesichtspunkte skizziert, unter denen die partielle Reduktion des Nitrocyclohexans zum Cyclohexanonoxim von besonderem technischen Interesse ist. Die Reaktion ist



an sich seit langem bekannt²⁾. Als Reduktionsmittel ist Zinn-(II)-chlorid in stark salzsaurer Lösung verwandt worden, in welche man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes des Nitrocyclohexans eintropfen ließ.

^{*)} Vorgetragen auf d. Tagung d. Ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 17. 7. 1948; Forschg. u. Fortschr. 24, 1. Sonderheft 18 [1948].

¹⁾ Diese Ztschr. 62, 556 [1950].

²⁾ M. Konowalow, Chem. Zbl. 1899, I, 597.

Obleich eine befriedigende technische Lösung dieses Problems nur in einem katalytischen Reduktionsverfahren liegen kann, wurden zunächst einige der bekannten und in ähnlichen Fällen erprobten Reduktionsmittel angewandt. Natrium und Alkohol, die höhermolekulare aliphatische sekundäre Nitroparaffine befriedigend zu den entsprechenden Oximen reduzieren³⁾, lieferten nur Spuren von Cyclohexanonoxim. Ebenso versagten Natrium-Amalgam, Aluminium-Amalgam, Zink und Essigsäure, Eisen(II)-hydroxyd und Natriumhydroxyd, die, wenn überhaupt, nur Ausbeuten von einigen % d. Th. an Oxim ergaben. Mit dem letztgenannten Reduktions-

³⁾ Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943].

Nr.	Katalysator: Zusammen- setzung	Menge	Lösungsmittel	Temp.	Druck atü	Versuchs- dauer h	Reaktionsprodukte	
							Oxim d. % Th.	Sonstige
4	Raney-Ni	15 g	100 cm ³ Alkoh.	30–40 ⁰	30	3	0	Cyclohexyl- amin
7	"	15 g	—	150–160 ⁰	30	11	0	u. Dicyclohe- xylamin ne- ben unverän- dertem Aus- gangsprodukt
9	"	15 g	wäßr. KOH	30 ⁰	12	6	0	"
5	Ni ⁴)	20 g	100 cm ³ Alkoh.	110–120 ⁰	60	7	Spuren	"
16	Ni-Cr I ⁵)	20 g	50 cm ³ Methanol	150 ⁰	60	2	Spuren	Cyclohexyl- amin
12	Ni-Cr II ⁵)	25 g	100 cm ³ Alkoh.	70 ⁰	60	5	5	"
14	Co-Cr	20 g	50 cm ³ Methanol	140–150 ⁰	60	5	Spuren	"
15	Co ⁶)	20 g	50 cm ³ Methanol	170 ⁰	60	12	3,5	"

Tabelle 1
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit nickel-haltigen Katalysatoren

mittel wurden etwa 15% Cyclohexyl-hydroxylamin erhalten. (Fp 130–131⁰, asbest-ähnliche Nadeln aus Methanol; C₆H₁₁ON, Mol. Gew., 115,2, Ber. C 62,57, H 11,38, N 12,16; Gef. C 62,4, H 11,0, N 12,1, 12,3).

Doch auch der Übergang zur katalytischen Hydrierung mit Nickel-Kontakten und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und hohem Druck brachte bald die Erkenntnis, daß keiner der zur Verfügung stehenden technisch gebräuchlichen Hydrierungskatalysatoren bessere Ergebnisse als die oben erwähnten chemischen Reduktionsmethoden lieferte. Unsere Erfahrungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Diese Versuche wurden einheitlich in einem 250 cm³-Schüttelauto-klaven aus V2A-Stahl mit je 50 g Nitrocyclohexan durchgeführt bis zur Aufnahme des berechneten H₂-Volumens bzw. zur Beendigung der Reaktion. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Destillation im Vakuum. Da das Cyclohexanonoxim ein in konz. Kalilauge sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet, das sich beim Vermischen oxim-haltiger Fraktionen mit 50 proz. Kalilauge alsbald in fettig glänzenden Blättchen abscheidet, konnten auch sehr kleine Mengen Oxim isoliert werden. Durch Lösen in wenig Wasser und vorsichtiges Neutralisieren mit verdünnter Mineralsäure läßt sich das Oxim daraus praktisch verlustfrei regenerieren.

Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse mit kupfer-haltigen Hydrierungskatalysatoren waren zunächst kaum ermutigender. Erst als zu oxydischen Mehrstoffkatalysatoren, die gleichzeitig noch Zink und Chrom enthielten, übergegangen wurde, konnten nennenswerte Mengen Oxim erhalten werden. Günstig war ein weiterer Zusatz von Mangan. Offenbar nachteilig für die Oxim-Bildung sind aber die bei diesen Kontakten notwendigen hohen Reaktionstemperaturen, wodurch außer Oxim viel hochsiedende Nebenprodukte und Harze entstanden. Die Bildung von Aminen tritt ziemlich in den Hintergrund.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Versuchs- dauer h	Oxim % d. Th.	Reaktionsprodukte: Sonstige
28	CuCO ₃	150 ⁰	100	2	0	Cyclohexylamin
29	Cu-Zn-CO ₃	140 ⁰	100	5	7	viel Harze
23	Cu-Cd-O	160 ⁰	200	5 1/2	2	
22	Cu-Cr-O ⁸)	160 ⁰	100	7	5	
31	Cu-Zn-Cr-O ⁸)	150 ⁰	100	3 1/2	14	
43	Cu-Zn-Mn-Cr-O	135 ⁰	100	9	26	unverändertes Ni- trocyclohexan; Cyclohexylamin keine Reaktion
36	Zn-Cr-O	160 ⁰	100	8	0	"

Tabelle 2
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit kupfer-haltigen Katalysatoren⁷⁾

Ein entscheidender Fortschritt wurde durch den Übergang zu silber-haltigen Katalysatoren erzielt, wobei sich die gleichzeitige Anwesenheit von Chrom und Zink aus den zahlreichen in Tabelle 3 zusammengestellten Versuchen als optimal ergab.

⁴⁾ Zur Naphthalin-Hydrierung technisch verwendeter Kontakt mit Zusätzen von Cu und Mn.

⁵⁾ Technisch verwendete Katalysatoren aus dem Oxyd-Gemisch durch trockene Reduktion im Drehrohrföfen bei 400⁰ dargestellt.

⁶⁾ Kontakt des Fischer-Tropsch-Verfahrens mit Zusatz von ThO₂.

⁷⁾ Die in dieser Tabelle aufgeführten Versuche wurden einheitlich mit je 50 g Nitrocyclohexan in 50 cm³ Methanol und 20 g Katalysator durchgeführt.

⁸⁾ Katalysator n. Adkins (Kupferchromit).

⁹⁾ Im Betrieb technisch verwendeter Katalysator.

Der Einfluß von Träger-substanzen erwies sich in verschiedenen Versuchen als nicht erheblich. Durch Thallium läßt sich Silber nicht ersetzen, die Anwesenheit von Mangan liefert hochaktive Katalysatoren, allerdings auf Kosten der Selektivität. Cadmium an Stelle von Zink, und Vanadin oder Molybdän an Stelle von Chrom sind ungünstig, ebenso stören Blei und Zinn.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Versuchs- dauer h	Reaktionsprodukte: Oxim (% d. Th.) ¹¹⁾	Sonstige
80	Ag-Cr-O	80 ⁰	150	5	28	Cyclohexyl- hydroxylamin
32	Ag-Cu-Cr-O	105 ⁰	100	11 1/2	38	hydriert nicht
44	Ag-Zn-Cr-O	95 ⁰	50	18	64	
40	Ag-Cd-Cr-O	120 ⁰	200	8	0	
54	Ag-Mn-Cr-O	105 ⁰	150	8 1/2	41	
68	Ag-Pb-Cr-O	150 ⁰	150	13	38	keine Reaktion
69	Ag-Sn-Cr-O	90 ⁰	150	8	8	
83	Ag-Tl-Cr-O	130 ⁰	150	5	49	
71	Tl-Zn-Cr-O	160 ⁰	150	8	0	
47	Ag-Zn-Mo-O	150 ⁰	150	8	0	Cyclohexyl- amin u. Nitro- cyclohexan hydriert nicht
48	Ag-Zn-V-O	140 ⁰	150	8	0	
34	Ag-Cu-Zn-CO ₃	120 ⁰	100	9	31	
50	Ag-Mn-Zn-CO ₃	140 ⁰	150	13	1	
76	Ag-Ba-Cr-O	150 ⁰	150	8	0	Cyclohexyl- amin Nitro- cyclohexan 17 % Cyclo- hexylhydro- xylamin
37	Ag-Cu-Zn-Cr-O	90 ⁰	100	11 1/2	42	
41	Ag-Cu-Cd-Cr-O	105 ⁰	200	9	29	
42	Ag-Mn-Zn-Cr-O ¹¹²⁾	70 ⁰	120	3	32	
67	Ag-Mn-Zn-Cr-O ¹¹¹²⁾	80 ⁰	150	7	48	49
39	Ag-Cr-O auf Kieselgur	115 ⁰	100	13 1/2	49	
82	Ag-Cr-O auf Kohle	160 ⁰	150	13	4	
46	Ag-Mn-Cr-O auf Kieselgur	90 ⁰	150	6	50	
49	Ag-Zn-Cr-O auf Kieselgur	115	150	11	19	
51	Ag-Zn-Cr-O auf Talkum	100	150	4 1/2	45	
56	Ag-Mn-Zn-Cr-O auf Talkum	115 ⁰	150	11	58	

Tabelle 3
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit silber-haltigen Katalysatoren¹⁰⁾

Die weitere Entwicklung der Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren wurde im Hinblick sowohl auf die Verbesserung der Ausbeuten, als auch auf die Erhöhung der zunächst noch völlig ungenügenden Lebensdauer der Kontakte geführt. Ausschnitte aus den Versuchen bringt Tabelle 4. Durch Behandeln mit Essigsäure konnten die Katalysatoren nach H. Adkins aktiviert werden¹⁴⁾, so daß die Katalysatormenge für den oben angegebenen Standardansatz auf 1/10 gesenkt werden konnte. Bei größeren Ansätzen kann man noch weiter, bis auf 2% des eingesetzten Nitrocyclohexans, heruntergehen. Durch diese Aktivierung wird aber gleichzeitig auch das Auftreten von Cyclohexyl-hydroxylamin als Nebenprodukt begünstigt. Die Erhöhung der Lebensdauer ließ sich durch Zuschläge von Barium, Strontium oder Calcium erreichen. Die Hydriergeschwindigkeit läßt nach den

¹⁰⁾ Versuchsanordnung wie Tabelle 2.

¹¹⁾ Bei diesen Versuchen pflegte die Oxim-Fraktion nach der Destillation im Vakuum meist sofort zu erstarren. Man saugte nach Abkühlen auf 0⁰ ab, wusch mit Petroläther und isolierte den Rest des Oxims aus den Mutterlaugen wie oben beschrieben über das Kaliumsalz.

¹²⁾ Der Katalysator I enthielt Zn und Mn im Molverhältnis 1:1, der Katalysator II im Verhältnis 10:1.

¹³⁾ Nur 2,5 g Katalysator.

¹⁴⁾ Vergl. Ch. Grundmann, diese Ztschr. 54, 469 [1941].

ersten Ansätzen allerdings erheblich nach, ohne daß aber die Ausbeuten darunter leiden, im Gegenteil, die anfänglich stets zu beobachtende Bildung von Cyclohexyl-hydroxylamin verschwindet bei wiederholter Verwendung gebrauchter Kontakte vollständig.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Ver- suchs- dauer h	Reaktionsprodukte: Oxim (% d. Th.)	Sonstige
66	Ag-Zn-Cr-O ¹³⁾ aktiviert	105°	150	9	70	
94	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ba stabilisiert, der regenerierte			4 1/2	56	Cyclohexyl- hydroxylamin
95	Katalysator wurde wieder verwendet	100°	150	6 1/2	70	
97				9 1/2	69	
99				13	65	
101				15	66	
89	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ca stabilisiert der regenerierte	100°	150	1 1/2	52	Cyclohexyl- hydroxylamin
91	Katalysator wurde wieder verwendet			3	66	
92				6	66	
93				11	67	
98				7	65	
100				12	60	

Tabelle 4. Hydrierung von Nitrocyclohexan mit Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren¹³⁾

Ein brauchbarer Katalysator läßt sich wie folgt herstellen: 3,4 g Silbernitrat, 4,7 g Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) und 47 g Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) werden in 200 cm³ destilliertem Wasser heiß gelöst, nötigenfalls filtriert und durch Eingießen einer Lösung von 25,2 g Ammoniumbichromat in 150 cm³ destilliertem Wasser, der 30 cm³ konz. Ammoniak zugefügt wurden, in dünnem Strahl unter Umrühren heiß gefällt. Man saugt sofort ab, wäscht mit destilliertem Wasser und bringt nutschentrocken in den Muffelofen und erhitzt 1 1/2 Stunden auf 350–400°. Nach dem Erkalten wird im Mörtel mit 200 cm³ 2 n Essigsäure fein verrieben, nach 10 min abgesaugt und nochmals in gleicher Weise behandelt. Zum Schluß wird mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet, wobei man etwa 20 g eines dunkel-schokoladenbraunen Pulvers erhält.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Hydrierung wurde an einigen Katalysatoren studiert (Tabelle 5), in allen Fällen wurden die in Methanol erreichbaren Ausbeuten von keinem anderen Lösungsmittel übertroffen, so daß prinzipiell alle übrigen neu dargestellten Kontakte in diesem Lösungsmittel untersucht worden sind. Nicht mit Wasser mischbare

Lösungsmittel ergaben stets schlechte Ausbeuten, da bei dem angewandten diskontinuierlichen Verfahren das gebildete Reaktionswasser offenbar durch Verschmierung des Katalysators störte.

Als Reaktionstemperatur ist stets die zur Beendigung der Hydrierung notwendige angegeben, der Eintritt der Reaktion erfolgte meist 10–20° tiefer. Der oben beschriebene Katalysator arbeitet gut bei 90–110°. Die oft angegebenen hohen Drucke sind nicht wesentlich, sondern wurden nur bequemlichkeitshalber angewandt, um die zur Hydrierung notwendige Wasserstoffmenge mit einer Füllung im Autoklaven unterzubringen. Die beschriebenen Kontakte arbeiten mit den gleichen Ergebnissen bereits bei 40–50 Atü.

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Temp.	Druck atü	Dauer h	Ausb. an Oxim (% d. Th.)
22	Cu-Cr-O nach Adkins	Methanol	160°	100	7	5
25	"	Äther	160°	100	2 1/4	0
26	"	Cyclohexan	160°	100	2	1,5
44	Ag-Zn-Cr-O	Methanol	95°	50	18	64
61	"	Äthanol	140°	50	18	39
60	"	Isopropanol	140°	50	18	52
59	"	Äther	140°	50	14	55
58	"	Tetrahydrofuran	140°	50	14	12
66	Ag-Zn-Cr-O aktiviert	Methanol	105°	150	9	70
70	"	Äther	100°	150	16	64

Tabelle 5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierung von Nitrocyclohexan zu Cyclohexanonoxim

Abschließend muß erwähnt werden, daß die hier beschriebenen Kontakte selektiv wirksam sind. Während mit dem Ag-Zn-Cr-O-Kontakt die Hydrierung von Nitrocyclopentan zu Cyclopentan-on-oxim mit etwa den gleichen Ausbeuten glatt gelingt, versagt der Katalysator bereits bei Nitrobenzol, wo neben unangegriffenem Ausgangsmaterial nur Anilin erhalten wurde. Es ist aber bekannt, daß es mit geeigneten Katalysatoren anderer Art durchaus möglich ist, Nitrobenzol partiell zu reduzieren, z. B. zu Phenylhydroxylamin. Die hier beschriebenen Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren scheinen demnach spezifisch auf Reduktion aliphatischer Nitro-Gruppen zu Oximino-Gruppen eingestellt zu sein.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist von den Deutschen Hydrierwerken A.G. zum Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen gemacht worden.

Eingeg. am 16. Februar 1939 [A 279]

Komplexchemische Reaktionen in Wasser und in flüssigem Ammoniak II

II. Komplexchemische Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn. Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Nachdem im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die komplexchemischen Reaktionen in wäßriger Lösung behandelt wurden, wird hier gezeigt, daß zwischen dem Aquo- und dem Ammono-System bereits weitgehende Parallelen erkennbar sind, obwohl die Untersuchungen in flüssigem NH₃ sich erst im Anfangsstadium befinden und die präparativen Forschungen noch nicht abgeschlossen sind.

- | | | |
|--------------------------|---|--|
| 1. Ammoniakat-Bildung | 4. Ammonolyse nicht salzartiger (flüchtiger) Halogenide | 6. Austausch von Aquomolekeln gegen Ammoniak |
| 2. Ammonisierung | 5. Bildung von Amidokomplexen (Amphoterie) | 7. Zusammenfassung |
| 3. Additive Salz-Bildung | | |

Im ersten Teil dieser Abhandlung*) haben wir uns mit den in wäßriger Lösung vorsichgehenden komplexchemischen Reaktionen befaßt. Wir wollen nun sehen, inwieweit die besprochenen Reaktionen des Aquosystems in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium ihr Analogon finden.

Die Analogie zwischen Wasser und flüssigem Ammoniak besteht zunächst in deren Eigenschaften, als Dielektrikum zu wirken und Ionensolvate zu bilden, dem zur Folge eine dissozierende Wirkung auf gelöste Elektrolyte ausgeübt wird, so daß in flüssigem Ammoniak ebenso wie in Wasser ausgesprochene Ionenreaktionen vollzogen werden können. Ferner besitzt flüssiges Ammoniak eine, wenn auch gegenüber dem Wasser

außerordentlich viel geringere Eigendissoziation: $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$ (Ionenprodukt: $[\text{NH}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+] = 1,9 \cdot 10^{-33}$). Die NH₂-Ionen entsprechen im Aquosystem den OH- und die NH₄-Ionen den Hydroxonium-Ionen H₃O⁺. Danach besitzen die in flüssigem Ammoniak löslichen Alkaliamide Basen- und die Ammoniumsalze Säurefunktion, so daß sich der Typ der Neutralisationsreaktionen als Umkehr der Eigendissoziation des Ammoniaks, d. h. als Vereinigung von NH₂⁻ mit NH₄⁺ ergibt. Hier werden nur diejenigen in flüssigem Ammoniak möglichen komplexchemischen Reaktionen betrachtet, bei denen die NH₃-Molekeln allein (Anlagerungs-, Einlagerungs- oder Austauschreaktionen) oder ihre Dissoziationsprodukte NH₂⁻ und NH₄⁺ eine wesentliche Rolle spielen.

*) Vgl. diese Ztschr. 62, 212 [1950].