

schlesien^{*)}). Auch in der Kautschukindustrie ist es bereits eingeführt.

Die vorteilhaften Eigenschaften, welche das Tetrahydronaphthalin gegenüber den Kohlenwasserstoffen geltend macht, haben den Versuch veranlaßt, es auch zur Waschung von Gasen zu verwenden, die Schwefelkohlen-

waschen, in denen Streichmaschinen, Mischer und Lösegefäße, Tauchapparate, Kalander und ähnliche Einrichtungen aufgestellt sind. Dabei wird der flüchtige Stoff nicht nur vollständig zurückgehalten, sondern auch leicht und einfach in flüssiger Form abgeschieden. [A. 1.]

Die Gewinnung von Äthylen für die Darstellung von Äthylenbromid aus Äthylalkohol nach dem Kontaktverfahren.

Von Dr. WILHELM KESTING.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.).

(Eingeg. 23./12. 1924.)

Die übliche Methode zur Gewinnung von Äthylen für die Herstellung von Äthylenbromid beruht auf der Wasserentziehung aus Äthylalkohol mittels konzentrierter Schwefelsäure, die auf 160–170° erhitzt ist. In den Anleitungen zur Darstellung organischer Präparate von Vanino, Henle, Gattermann u. a., wie sie in den Laboratorien gebraucht werden, findet sich ausschließlich dieses von Erlenmeyer und Bunte¹⁾ zuerst ausgearbeitete Verfahren näher beschrieben. Die Methode ist weder rationell, noch eignet sie sich zur Herstellung größerer Mengen von Äthylen. Eine beträchtliche Menge des Alkohols wird bei der Reaktion nicht in Äthylen, sondern in Äther übergeführt, ein weiterer Teil des Alkohols destilliert unzersetzt in die vorgelegten Waschflaschen und geht so für die Reaktion verloren. Seine Rückgewinnung ist erschwert, weil er durch große Mengen schwefliger Säure, die bei der Reaktion aus Schwefelsäure gleichzeitig gebildet wird, stark verunreinigt ist. Dazu kommen noch die Übelstände, daß leicht Verkohlungen im Reaktionskolben eintritt, wenn die Temperatur nicht genau innegehalten wird, daß mitunter trotz angewandter Vorsichtsmaßregeln starkes Schäumen der Reaktionsflüssigkeit den glatten Verlauf der Reaktion hinderlich beeinflußt, und schließlich, daß bei Erschöpfung der vorgeschalteten Mengen Natronlauge schweflige Säure leicht in das Brom mitgerissen wird und einen Teil desselben zu Bromwasserstoff reduziert. Die Ausbeute an Äthylenbromid beträgt durchschnittlich nur 20–25% der Theorie, berechnet auf die absolute Gewichtsmenge des verbrauchten Alkohols.

Wenig in den Laboratorien bekannt und in Anwendung scheint die Herstellung von Äthylen aus Alkohol nach dem Kontaktverfahren zu sein. Das Verfahren beruht darauf, daß in Gegenwart verschiedener Metalloxyde oder von Ton bei höherer Temperatur Alkohol sehr leicht Wasser abspaltet. Je nach der Natur des Katalysators und der Versuchstemperatur kommt es bei dieser Reaktion zur Bildung von Äthylen oder Äther, unter Umständen auch zur Dehydrierung des Alkohols. Im letzteren Falle tritt als Hauptprodukt Acetaldehyd und eine äquivalente Menge Wasserstoff auf, der Aldehyd zerfällt seinerseits zum Teil weiter in Methan und Kohlenmonoxyd. Ipatiew²⁾ hat als Erster diese pyrogenen Umwandlungen des Alkohols in Gegenwart von Katalysatoren genauer studiert. Er fand unter anderem, daß aus Alkohol in Gegenwart von Aluminiumoxyd fast ausschließlich Äthylen entsteht und kaum Nebenreaktionen auftreten. Von Sabatier³⁾ und Mailhe sind die Verhältnisse noch einmal eingehend untersucht worden. Sie fanden, daß unter 400° getrocknetes Aluminiumhydroxyd, ferner Tho-

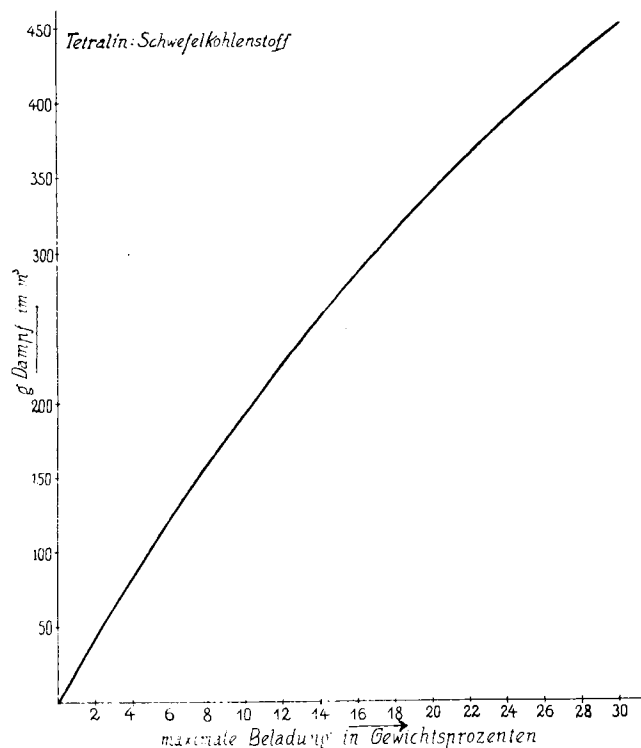


Fig. 3.

stoff enthalten. Für diese Substanz ist bisher kein brauchbares Absorptionsmittel gefunden worden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Fig. 3 und in Tabelle 3 festgehalten.

Tabelle 3.

Gehalt des Absorptionsmittels an Schwefelkohlenstoff in Gewichtsprozenten	Gramme Schwefelkohlenstoff pro Kubikmeter Luft
10	191,9
20	339,8
30	450,5

Man sieht, daß Tetrahydronaphthalin auch bei der Aufnahme von Schwefelkohlenstoff nicht versagt, sondern günstige Resultate liefert, wenn auch die Beladbarkeit keine große ist.

Die Erfahrungen, welche mit Tetrahydronaphthalin gemacht worden sind, haben gezeigt, daß dieses Verfahren zur Rückgewinnung flüchtiger Stoffe sich in allen Betrieben mit großem Vorteil anwenden läßt, in denen aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe verdampft oder dampfförmig gewonnen werden. Wenn man von der Erdgasindustrie, der Kokerei und der Leuchtgasfabrikation als in sich geschlossenen Spezialgebieten absehen und diese einer gesonderten Besprechung vorbehalten will, so ist insbesondere auf das große und weitverzweigte Gebiet der Kautschukindustrie hinzuweisen. Der Umstand, daß das vorliegende Absorptionsverfahren vollständig unabhängig arbeitet von der Verdünnung der Dämpfe, die aufgenommen werden sollen, macht es besonders geeignet, die Abluft der Räume zu

^{*)} Eine bezügliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung.

¹⁾ Ann. 168, 64 [1873] und 192, 244 [1878].

²⁾ B. 34, 3579 [1901]; B. 35, 1049 [1902]; B. 36, 1990 [1903].

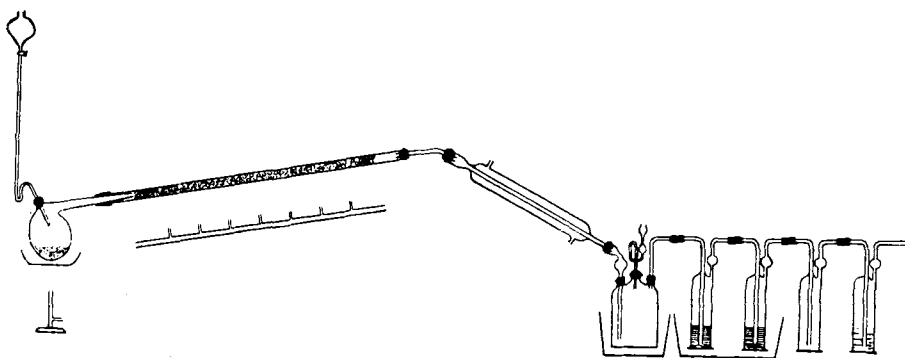
³⁾ Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie. Übersetzt von Finkelstein [1914].

riumdioxyd und blaues Wolframoxyd die besten Katalysatoren zur pyrogenen Umwandlung von Alkohol in Äthylen sind.

In einer Reihe systematisch durchgeführter Versuche konnte ich in Gemeinschaft mit den Herren cand. chem. Georg Brinkmann und cand. chem. Horst Engel feststellen, daß man bei richtiger Versuchsanordnung nach dem Kontaktverfahren Äthylen viel rationeller als nach dem Erlenmeyer-Bunteschen Verfahren herstellen kann. Abgesehen von der Schwefelsäureersparnis, die bei der Verarbeitung großer Mengen nicht unwesentlich in Betracht kommt, erzielt man nach dem Kontaktverfahren fast die vierfache Ausbeute an Äthylenbromid. Das Verfahren gestattet zudem im Gegensatz zu dem älteren Verfahren die ununterbrochene Darstellung beliebiger großer Mengen von Äthylen. Das Kontaktverfahren ist seit längerer Zeit bereits im Chemischen Institut der Universität Münster in Anwendung⁴⁾. Bei der praktischen Ausführung wurden bisher Alkoholdämpfe durch ein Verbrennungsrohr geleitet, das mit Scherben eines zerschlagenen, unglasierten Tontellers beschickt und im Verbrennungssofen auf schwache Rotglut erhalten wurde. Unsere Versuche ergaben, daß dieses bisher geübte Verfahren, Tonscherben als Katalysator zu benutzen, allerdings weniger gut für eine rationelle Darstellung geeignet ist. Werden Tonscherben verwandt, die nicht vorher sorgfältig gereinigt sind, so ist der Erfolg überhaupt sehr fraglich. Gelegentlich wurden mit nicht weiter gereinigten Tonscherben nur Spuren von Äthylen erhalten, während die Hauptmenge des Alkohols zu Acetaldehyd dehydriert wurde. Wir möchten das darauf zurückführen, daß kleine Mengen von Eisen im Ton vorhanden waren; Ipatiew fand bereits, wenn er Alkohol durch ein erhitztes Rohr leitete, das mit Eisenspänen beschickt war, daß fast der gesamte Alkohol in Aldehyd übergeführt wurde. Aber auch gut gereinigte Tonscherben, die drei Stunden mit Salzsäure, dann mit destilliertem Wasser ausgekocht waren, ergaben keine guten Resultate. Wir erhielten im besten Falle aus 100 ccm 96%igem Alkohol, das sind 76 g absoluter Alkohol, 70 g Äthylenbromid = 22 % der Theorie, daneben 8 g = 13 % Äther (in Kohlensäure-Ätherkältemischung aus dem Gasstrom kondensiert), kleine Mengen von Acetaldehyd und beträchtliche Mengen eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd. Der Rest des Alkohols, etwa 15 g, war unzersetzt durch das Rohr gegangen. Die Temperatur betrug bei dem Versuch 300–350°, gemessen direkt über dem Verbrennungsrohr.

Auf Grund der oben angeführten Versuchsergebnisse von Ipatiew und Sabatier verwandten wir später als Katalysator Aluminiumhydroxyd, das wir aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak fällten und bei 200° trockneten, oder auch das käufliche Präparat Tonerde puriss. alkalifrei von der Firma de Haën. Wir erhielten mit diesem Katalysator immer einwandfreie Reaktion und sehr gute Ausbeuten an Äthylenbromid. Nebenreaktionen wurden kaum beobachtet, wenn auf Einhaltung der optimalen Temperatur gesehen wurde. Diese beträgt etwa 210–260°. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 90% der Theorie an reinem Produkt, berechnet auf die absolute Gewichtsmenge des verbrauchten Alkohols. Im folgenden sei die Versuchsanordnung im einzelnen beschrieben:

Reine gepulverte — nicht geglähte! — Tonerde wird mit etwas Wasser verrieben, um sie zu porösen Körnern zusammenzuballen und auf dem mäßig erhitzten Sandbad getrocknet. Mit diesen Körnern wird ein gewöhnliches Verbrennungsrohr beschickt, das auf beiden Seiten mit reinem Asbest oder Glaswolle verschlossen wird, um das Herausfallen der Tonerde zu verhüten. Das Verbrennungsrohr ruht auf einem etwas schräg gestellten, gewöhnlichen Verbrennungssofen. In das eine Ende des Rohres mündet der Hals einer tubulierten Retorte, die vorteilhaft nicht durch einen Gummistopfen, sondern von außen durch ein kurzes Stück weiten Gummischlauches mit dem Rohr verbunden wird. In die Retorte, die auf einem Sandbade steht, wird eine Schicht Seesand gefüllt. In dem Tubus wird mittels Gummistopfens ein Tropftrichter mit langem Ansatz befestigt, der vorteilhaft die in der Abbildung dargestellte Form erhält. Der Ansatz ist so lang zu wählen, daß der Abstand vom Hahn bis zur zweiten oberen Umbiegung 40–50 cm beträgt. Durch die Höhe der Alkoholsäule in diesem Ansatz wird bei der Ausführung des Versuches der Innendruck in der Apparatur überwunden, und ein gleichmäßiges Eintropfen des Alkohols ermöglicht. An das freie Ende des Verbrennungsrohres werden hintereinander ein Liebig'scher Kühler, eine Sicherheitswasch-



flasche, zwei Waschflaschen mit Brom, eine leere Sicherheitswaschflasche und eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche geschaltet. Die letztere dient zur Absorption etwa mitgerissener Bromdämpfe, zugleich zur Prüfung auf Durchgang unabsorbierter Gase. Die Bromflaschen stellt man zweckmäßig in Eiswasser. Der Ofen wird mit mäßiger Flamme erwärmt, so daß die Temperatur des Verbrennungsrohres, von außen direkt über dem Rohr mit einem Quecksilberthermometer gemessen, etwa 230° beträgt. Das Sandbad, auf dem die Retorte ruht, wird stark erwärmt. Wenn das Verbrennungsrohr die richtige Temperatur hat, läßt man aus dem Tropftrichter 96% oder absoluten Alkohol in die Retorte tropfen, wo er sofort in Dampf übergeführt und über den Katalysator geleitet wird. Das abgespaltene Wasser und etwa unzersetzt gebliebener Alkohol sammeln sich in der Sicherheitsflasche. Die Flasche wird zweckmäßig mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, und dient dann zugleich zum Zurückhalten etwaiger Spuren von Aldehyd. Bei richtigem Verlauf der Reaktion wird das gebildete Gas fast restlos vom Brom absorbiert, nur ab und zu geht eine Gasblase durch die letzte Waschflasche, werden die Gasblasen häufiger, so ist das ein Zeichen, daß die Temperatur im Verbrennungsrohr nicht die richtige Höhe hat. Wesentlich für ein gutes Gelingen des Versuches ist ein gleichmäßiges Zutropfen des Alkohols. Dieses Zutropfen reguliert sich aber durch den Innendruck in der Apparatur schon ziemlich selbsttätig, so daß die Apparatur kaum ständige Überwachung erfordert. Das Äthylenbromid wird nach beendeter Reaktion gereinigt, indem man es bis zum Verschwinden der Farbe mit Wasser und Alkali wäscht, über Chlorkalzium trocknet und dann rektifiziert. Sdp. 130°.

[A. 274.]

Vanadinminerale in Argentinien.

Von G. FESTER und F. BERTUZZI (Santa Fé).

(Eingeg. 15./12. 1924.)

Wie der amerikanische Kontinent überhaupt durch das Vorkommen von Vanadinerzen bevorzugt erscheint, so fehlen solche Mineralien auch nicht im Gebiete der

⁴⁾ Siehe Henle, Anleitung für das organisch chemische Praktikum, 2. Aufl. Nachtrag Seite 226.