

rung ist hier irreversibel und unterscheidet sich fundamental von der reversiblen Viscositätsänderung beim Erhitzen von Seifenlösungen. Da Polystyrolmoleküle vom Molekulargewicht 8–10 000 beim Erhitzen auf 200–250° noch beständig sind, so müssen die Moleküle des Eukolloids weit größer sein, damit sie schon beim Erhitzen auf 100° verkrackt werden.

Hier sind die Moleküle so groß, daß sie mit den in Lösung befindlichen Kolloidteilchen identisch sind. Auch diese Moleküle wurden Makromoleküle benannt, da sie untrennbare Gemische bilden; die betreffenden Kolloide sind die Eukolloide<sup>23)</sup>. Die Beständigkeit solcher Makromoleküle ist meist auf ein enges Temperaturintervall beschränkt. Es ist anzunehmen, daß die wichtigsten Lebensprozesse, die sich an kolloiden Eiweißkörpern abspielen, Umsetzungen solch großer, äußerst labiler Makromoleküle darstellen.

Die gleiche Annahme wurde auch für den Kautschuk gemacht, trotz der Resultate Pummerers, der zu wesentlich anderen Ergebnissen kommt<sup>24)</sup>. Aber zu diesen Arbeiten möchte ich hier nicht Stellung nehmen.

Über die Endgruppen läßt sich bei diesen Kohlenwasserstoffketten schwerer als bei den Polyoxymethy-

<sup>23)</sup> Wenn die aus Ketten- oder Fadenmolekülen aufgebauten, kristallisierten Stoffe gelöst werden, so liegen je nach der durchschnittlichen Molekülgröße Hemi- oder Eukolloide in der Lösung vor.

<sup>24)</sup> Pummerer, Nielsen und Gündel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2167 [1927]. Pummerer und Gündel, ebenda 61, 1591 [1928].

lenen ein Entscheid treffen. Es ist wahrscheinlich, daß bei den Polystyrolen hochmolekulare Ringe vorliegen.

#### Untersuchungen über andere hochpolymere Substanzen.

Die aus dem Inden gewonnenen hemikolloiden Polymerisationsprodukte<sup>25)</sup>, bei denen 20–100 Indenmoleküle vereinigt sind, konnten wie die hemikolloiden Styrole durch Behandeln mit Lösungsmitteln in höher- und niedermolekulare Produkte zerlegt werden. Die Verkettung dieser Moleküle durch normale Valenzen ließ sich hier dadurch beweisen, daß bei der Reduktion das Durchschnittsmolekulargewicht erhalten bleibt. Dies spricht gegen die Auffassung, daß hier assoziierte Produkte vorhanden sind, und zeigt, daß man diese Gemische von hochmolekularen Substanzen in gleicher Weise zu betrachten hat wie Gemische von niedermolekularen Substanzen, also daß man hier den Begriff Durchschnittsmolekulargewicht anwenden muß.

Gleiche Erfahrungen wurden auch beim Polyvinylacetat gemacht<sup>26)</sup>. Schließlich wurde so bewiesen, daß Kautschuk aus einem Gemisch von ungesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen besteht<sup>27)</sup>. Er läßt sich zum Hydrokautschuk reduzieren, einem Gemisch von hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen. Dabei tritt allerdings ein gewisser Abbau ein; der Hydrokautschuk ist ein Hemikolloid. (Teil II im nächsten Heft.) [A. 202.]

<sup>25)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3033 [1926].

<sup>26)</sup> H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1782 [1927].

<sup>27)</sup> H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. chim. Acta 5, 785 [1922]. Über eine entgegengesetzte Anschauung von Pummerer und Burkhardt vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3458 [1922]. Ferner Pummerer u. Koch, Liebigs Ann. 438, 294 [1924].

## Über die Ausführung katalytischer Übungspräparate im organischen Unterricht

Von Prof. Dr. STEFAN GOLDSCHMIDT und Dr. LUDWIG ORTHNER

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingeg. 20. September 1928.)

Der Wunsch, diskontinuierliche Verfahren durch kontinuierliche zu ersetzen, hat der Anwendung von katalytischen Prozessen in der präparativen industriellen Methodik schnell große Arbeitsgebiete erobert. Es erscheint daher durchaus erforderlich, daß die jungen Studierenden auch im Hochschulunterricht mit der einfachsten Methodik zur Darstellung katalytischer Präparate vertraut gemacht werden. Der wichtigste Unterschied gegenüber den üblichen Verfahren präparativer Methodik ist der, daß das Übungspräparat nicht sofort nach einer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird, sondern, daß im kontinuierlichen Versuche die optimalen Bedingungen der Darstellung in Abhängigkeit von Katalysator, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur ermittelt werden. Voraussetzung ist, daß analytische Verfahren zur Verfügung stehen, die gestatten, die Ausbeute bei den einzelnen Versuchen jeweils zu kontrollieren. Die präparative Durchführung der Versuche erfolgt erst auf Grund der gewonnenen Ergebnisse. Die Herstellungsdauer eines solchen katalytischen Präparats überschreitet dann nicht die eines mittelschweren Literaturpräparates, an dessen Stelle das katalytische Präparat treten kann.

### 1. Apparat.

a) Elektrischer Ofen. Er besitzt eine Länge von etwa 50–60 cm. Die Wicklung besteht aus Chromnickeldraht oder -band und kann vom Praktikanten selbst

hergestellt werden. Für Versuche bis zu 500° genügt ein Eisenrohr, das die Wicklung trägt. Für höhere Temperaturen verwendet man zweckmäßig ein Rohr aus Pythagorasmasse. Die lichte Weite der Rohre beträgt etwa 2,5 cm. Die Wicklungen sind so angeordnet, daß bis zu Temperaturen von etwa 500° bei voller Belastung 3–4, bei Temperaturen von 500–800° etwa 6–8 Ampere Strom bei einer Spannung von 110 Volt durch den Ofen gehen. Bei diesen geringen Stromstärken dauert die Anheizung zwar etwas länger, der Betrieb der Ofen ist aber sehr billig. Alles übrige bezüglich der Schaltung ist aus der beigefügten Abbildung zu ersehen<sup>1)</sup>.

b) Katalysatorraum. Als solcher wird in den Ofen ein Glasrohr oder auch ein Eisenrohr von etwa 20 mm lichter Weite eingeführt, dessen Enden durch Gummi- oder Korkstopfen verschlossen sind<sup>2)</sup>. Der im Ofen liegende Teil des Rohres wird mit dem Katalysator (K) in der gewünschten (oder zu ermittelnden) Schichtlänge gefüllt. Inmitten des durch einen Glas-

<sup>1)</sup> Ofen der hier beschriebenen Art baut Herr Kirchbauer, techn. Sekr. des phys.-chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe, zum Preise von etwa 70,— M. (mit Röhren aus Pythagorasmasse etwa 90,— M.); Thermoelemente (Nickel-Chromnickel) 4,— bis 5,— M.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung eines Eisenrohres ist es zweckmäßig, die aus dem Ofen hervorragenden Rohrenden zur Schonung der Stopfen mit wasserdurchflossenen Bleischlangen zu umwickeln.

woll- oder Asbestpfropfen festgelegten Katalysators befindet sich ein dünnwandiges Glasrohr, das als Schutz für das einzuführende Thermoelement (T) dient. Das Glasrohr wird von der einen Seite her durch einen Stopfen eingeführt, so weit, daß das Ende mit dem Katalysator zusammenfällt. (Abb.)

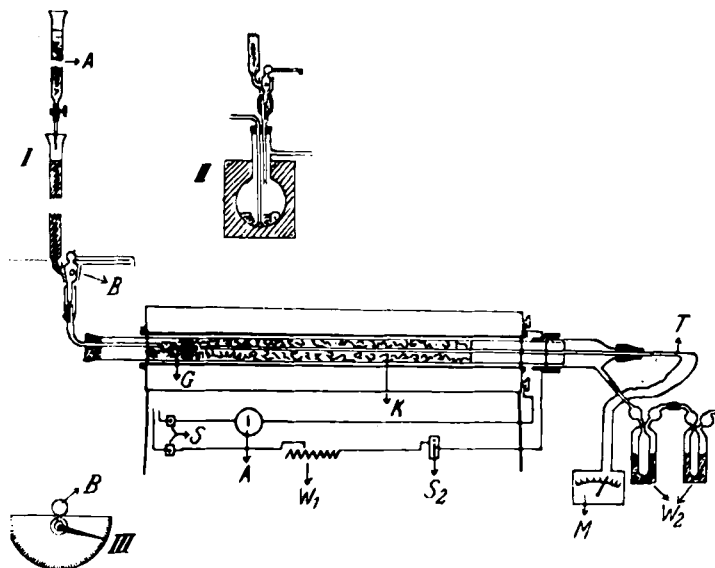


Abb. 1.

c) Temperaturmessung. Hierzu verwendet man einfache Thermolemente, die im Laboratorium selbst hergestellt oder auch von Herrn Kirchenbauer<sup>1)</sup> bezogen werden können. Ferner ist zum Ablesen der Temperatur ein Millivoltmeter nötig. Das Thermolement wird von jedem Studierenden in der allgemein üblichen Weise zum Vergleich mit einigen Stoffen von bekannten Siedepunkten geeicht, und die Beziehungen zwischen abgelesenen Millivolt und Temperatur werden in ein Koordinatensystem eingetragen. Dieses Verfahren ist pädagogisch zweckmäßiger als die Verwendung von Millivoltmetern mit Temperaturskala, bei denen sich außerdem die Skala nur auf ein ganz bestimmtes Thermolement bezieht.

Zur Messung wird das Thermolement in das Schutzrohr eingeführt. Hierbei ist es nicht gleichgültig, an welcher Stelle des Ofens die Messung vorgenommen wird, vielmehr ist es nötig, das Temperaturgefälle über die ganze Länge der Katalysatorschicht zu kennen. Dies kann man erreichen durch Verschieben des Thermolements in dem Schutzmantel. Nur so läßt sich die Temperatur der Reaktionszone ermitteln, die manchmal viel höher liegen kann als die der Umgebung. Jede Messung an anderer Stelle würde keine reproduzierbaren Werte liefern.

d) Regulierung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemenges. Hierfür kam es lediglich darauf an, mit möglichst einfachen Mitteln einigermaßen reproduzierbare Zahlen zu erhalten, wie sie für den Unterricht genügen.

Handelt es sich um direkte Einführung von Flüssigkeit in das Rohr, so wurde dazu die Anordnung I benutzt (z. B. bei der katalytischen Wasserabspaltung aus Äthylalkohol). B ist eine Glashahnbürette, A eine Quetschhahnbürette. Die Spitze von B ist besonders fein ausgezogen. Die Bohrung des Glashahnes ist zur Feinregulierung etwas seitlich eingekerbt. Der Glashahn selbst ist einseitig verlängert und mit einem Zeiger versehen, der über eine Papierskala läuft, um möglichst

fein einstellen zu können (III). Die über B befindliche Bürette A dient dazu, das Niveau in B auf ungefähr gleicher Höhe zu halten, weil sonst konstante Strömungsgeschwindigkeit nicht zu erreichen ist<sup>2)</sup>. Die in das Rohr eintretende Flüssigkeit läßt man zweckmäßig über Asbest oder Glaswolle ausströmen, um eine gleichmäßige Verteilung zu erzielen und ein Springen des Rohres zu vermeiden.

Benützt man zur Überführung der Substanz Gase, so verwendet man die Abänderung II der Apparatur. Das Kölbchen, das wieder mit etwas Glaswolle gefüllt ist, wird im Ölbad auf eine Temperatur vorgeheizt, die 40–50° über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt. Die Geschwindigkeit des durchgeschickten Gasstromes wird durch ein Strömungsmanometer einfacher Bauart gemessen, das vorher für jedes Gas geeicht werden muß. (Beispiel: Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.)

## 2. Ausführung der Versuche.

Die Apparatur<sup>3)</sup> wird auf eine bestimmte Temperatur vorgeheizt<sup>4)</sup>, und dann in einer gemessenen Zeit eine abgelesene Menge der Substanz durchgeschickt. Am hinteren Ende des Rohres werden die Reaktionsprodukte, sofern sie flüssig sind, in Waschflaschen, die mit Lösungsmittel gefüllt sind (W<sub>2</sub>), sofern sie gasförmig sind, in einem als Gasometer dienenden, kalibrierten, umgekehrten Stöpselzylinder aufgefangen. Ein aliquoter Teil wird herausgenommen, und in ihm mit Hilfe spezieller analytischer Verfahren die umgesetzte Menge bestimmt. Zu Beginn einer Versuchsreihe und nach Abänderung irgendwelcher Faktoren (z. B. Temperatur) ist es notwendig, den Versuch so lange ohne Auffangen der Reaktionsprodukte laufen zu lassen, bis sich vollständiges Gleichgewicht innerhalb der Apparatur eingestellt hat (15 bis 30 Minuten). Die Strömungsgeschwindigkeit, d. h. also die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts gegangene Menge wird durch den Quotienten  $\frac{\text{durchgeschickte Menge}}{\text{Reaktionszeit} \times \text{Querschnitt}}$  bestimmt. Für die Reproduzierbarkeit der Versuche und Umrechnung auf andere Größenverhältnisse ist es natürlich notwendig, jedenfalls den Querschnitt des Rohres und die Länge der Katalysatorzone zu notieren.

Die Faktoren, die sich im Laufe des Versuches ändern lassen, sind Strömungsgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur, Länge der Katalysatorschicht und Art des Katalysators. Nehmen mehrere Stoffe an der Reaktion teil (z. B. bei der Darstellung des Anilins: Wasserstoff und Nitrobenzol), so kann natürlich auch das Mischungsverhältnis der Reaktionsteilnehmer verändert werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, von einem Praktikanten nicht mehr als zwei Faktoren ändern zu lassen.

Wir verfahren bei Durchführung eines noch nicht ausgeführten Beispiels zunächst so, daß wir bei konstanter, kleiner Strömungsgeschwindigkeit unter groben Abänderungen zunächst eine Temperatur ermitteln, bei

<sup>1)</sup> Abgelesen wird in A, nachdem B wieder auf den Anfangsstand gebracht ist.

<sup>2)</sup> Damit nichts in den Ofen zurückfließen kann, steht das vordere Ende etwas erhöht.

<sup>3)</sup> Durch Einregulierung des Widerstandes (W<sub>1</sub>), wird sie konstant gehalten.

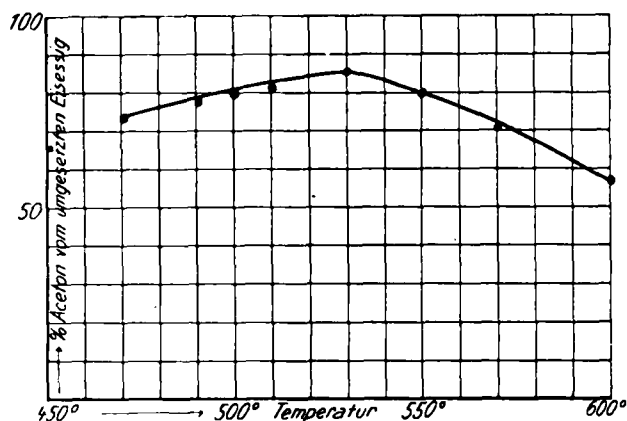
<sup>4)</sup> Die Ergebnisse der einzelnen Praktikanten werden in Protokollen niedergelegt und gesammelt. Gelegentlich werden die Ergebnisse dann durchgesprochen.

der die Reaktion überhaupt stattfindet. Dann erst erfolgt Feineinstellung der optimalen Temperatur. Diese wird für die Ermittlung der geeigneten Strömungsgeschwindigkeit als Grundlage genommen, indem man eben die Strömungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ändert. Ein weiterer Praktikant erhält dann die Aufgabe, dieselben Bedingungen für einen zweiten Katalysator festzulegen usw. Die ermittelten Resultate trägt man zweckmäßig in ein Koordinatensystem ein, weil so die Streuungen und Fehler bei Ausführung der Versuche sich am einfachsten erkennen lassen<sup>\*)</sup>. (Abb.)

### Beispiele:

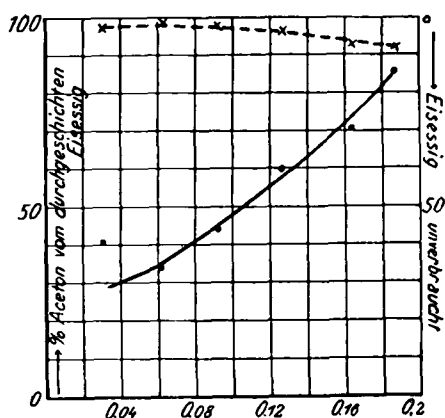
1. Aceton aus Eisessig (D. R. P. 435 347). Katalysator: Eisendrehspäne. Optimale Temperatur zwischen 530–550°. Lichte Weite des Rohres: 2 cm; Katalysatorlänge: 45 cm.

Analytisches Verfahren: Der nicht umgesetzte Eisessig wurde durch Titration mit Lauge ermittelt. Das gebildete Aceton wurde be-



Kurve 1.

stimmt, indem ein aliquoter Teil der in Wasser aufgefangenen Reaktionsprodukte mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt wurde. Nach einigem Stehen titrierte man die durch Oximbildung entstandene



Kurve 2.

Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gegen Methylorange als Indikator zurück. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge entspricht 58 mg Aceton. Benützt man käufliches Hydroxylaminchlorhydrat, so ist dieses eventuell durch Zusatz von einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bis zum beginnenden Umschlag von Methylorange einzustellen. Es ist zweckmäßig, die Farbe der so eingestellten Lösung bei späteren Titrationen zum Vergleich zu benutzen. Nicht um-

gesetzte Essigsäure stört bei größerer Verdünnung die Acetonbestimmung nicht. Ausbeute bis zu 86% (starke Beeinflussung durch die Strömungsgeschwindigkeit; Darstellung der Ergebnisse in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur in Kurve I u. II).

2. Darstellung von Essigsäureäthylester (D. R. P. 371 691 und 434 279). Katalysator, wie im Patent angegeben, aus Holzabfällen durch Erhitzen mit Phosphorsäure (spezifisches Gewicht 1,3) bis zur völligen Verkohlung im Stickstoffstrom; lichte Weite des Reaktionsrohres: 2 cm; Schichtlänge des Katalysators: 35–40 cm; molekulares Gemenge von Eisessig und Alkohol; optimale Temperatur: 125°; Ausbeute: 90%.

Analytische Bestimmung der Reaktionsprodukte: Der Umsatz wurde ermittelt, indem man in einem aliquoten Teil der gelösten Reaktionsprodukte durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gegen Phenolphthalein den unverbrauchten Eisessig bestimmte. Maßgebend war der erste Umschlag. Auch der gebildete Ester kann durch Erwärmen mit Natronlauge von bekanntem Gehalt bis zur völligen Verseifung und Rücktitrieren der unverbrauchten Natronlauge bestimmt werden<sup>7)</sup>, nachdem zuerst die vorhandene Essigsäure mit Soda oder Natronlauge neutralisiert ist.

Anderer Beispiele für katalytische Veresterung: Essigsäuremethylester (Ausbeute bis zu 95%); Propionsäure-iso-amylester (Ausbeute bis zu 75%).

3. Anilin (D. R. P. 436 820). Kontakt gemäß Patent aus Kupfercarbonat, Kalk und Wasserglas bereitet.

Analytisches: Das gebildete Anilin wurde in methylalkoholischer Lösung durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gegen Phenolrot als Indikator bestimmt.

4. Acetaldehyd durch Dehydrierung von Äthylalkohol nach Engl. Pat. 262 120, Chem. Ztrbl. 1927, II, 864, 1619. Katalysator: Zinksulfid 440°.

Analytisches: Der gebildete Acetaldehyd wurde wie oben bei Aceton durch Umsatz mit Hydroxylaminhydrochlorid ermittelt.

5. Keten aus Aceton. Optimale Temperatur etwa 650°. Katalysator: Tonscherben bzw. Silicagel, Schichtlänge etwa 40 cm.

Analytisches: Das Reaktionsgemenge wird in Wasser aufgefangen und das gebildete Keten als Essigsäure wie oben bestimmt. Sollten sich bei der Kondensation Nebel bilden, so absorbiert man in mehreren mit feuchter Glaswolle gefüllten Waschflaschen. Das unverbrauchte Aceton kann wie oben mit Hydroxylaminchlorhydrat ermittelt werden.

6. Äthylen aus Äthylalkohol. Katalysator: Käufliche Tonerde oder besser gefälltes Aluminiumhydroxyd nach Willstätter und Kraut<sup>8)</sup>. Schichtlänge: 50 cm; optimale Temperatur: 400°. (Ausbeute: 90–95% mit gefällter Tonerde.)

Analytisches: In dem aufgefangenen Gas wurde das gebildete Äthylen in bekannter Weise durch Schütteln mit Bromwasser bestimmt. [A. 191.]

<sup>7)</sup> Um durch eine völlige Bilanz die Reaktion zu kontrollieren, ist es nötig, sämtliche Reaktionsprodukte und unveränderte Ausgangsmaterialien analytisch zu erfassen. Für das Praktikum wird man sich häufig damit begnügen, nur das verlangte Reaktionsprodukt zu bestimmen.

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 151.