

5. Durch die Wahl der Temperatur und geeigneter Katalysatoren hat man es in der Hand, bei höherer Temperatur vorwiegend hochsiedende Schmieröle und feste Paraffine herzustellen, bei niederen Temperaturen Kohlenwasserstoffe von Benzin- und Petroleumcharakter.

6. Die flüssigen und festen Entstehungsprodukte weisen Ketten mit 5 bis 20 Kohlenwasserstoffen auf. Sie sind gesättigter und ungesättigter Natur. Der Grad der Sättigung nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Der höhere Kohlenstoff- und niedrigere Wasserstoff-

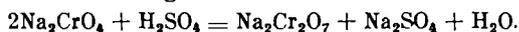
gehalt bei einigen der erhaltenen Körper deutet auf Paraffine mit cyclischem Charakter hin.

7. In untergeordnetem Maße entstehen außerdem Sauerstoffverbindungen in Form von Aldehyden und Carbonsäuren. Je größer die hydrierende Aktivität des Katalysators ist, um so weniger Sauerstoffverbindungen und ungesättigte Körper entstehen. Die Sauerstoffverbindungen treten hauptsächlich in den wässrigen Auszügen der Öle auf und nehmen mit steigendem Molekulargewicht der Kondensationsprodukte ab. [A. 31.]

Die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Natriummonochromat zur Überführung desselben in Bichromat.

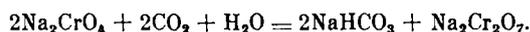
Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. C. EXSSNER,
Institut für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Breslau.
(Eingeg. 18. Februar 1930.)

Die Umwandlung von Monochromat in Bichromat erfolgt technisch bisher ausschließlich mit Schwefelsäure. Dabei fällt als ziemlich wertloses Nebenprodukt ein stets chromhaltiges Natriumsulfat ab.



In der Patentliteratur finden sich nun seit längerer Zeit schon Vorschläge, an Stelle von Schwefelsäure Kohlensäure unter Druck zu verwenden.

Die Umsetzung müßte dann in folgender Weise vor sich gehen:



Der Vorteil gegenüber dem Schwefelsäureverfahren würde darin bestehen, daß man statt der teuren Schwefelsäure billige Kohlensäure (Kalkofengase) verwenden könnte, und daß man statt ziemlich wertlosem Natriumsulfat Natriumbicarbonat erhielte, welches als Soda wieder in den Prozeß zurückgehen könnte.

Den ersten Vorschlag zur Umwandlung von Monochromat in Bichromat mit Kohlensäure unter Druck hat 1882 Pontius (D. R. P. 21 589) gemacht. Später haben noch die Soc. Ind. de Produits Chim. (D. R. P. 355 851, 1918 und D. R. P. 360 202, 1919) und die Chem. Fabrik Griesheim (D. R. P. 367 768, 1920 und D. R. P. 379 410, 1921) Patente auf diese Arbeitsweise genommen. Aus diesen Patenten sind aber genaue Angaben über die Größe der Umsetzung unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht zu entnehmen. Was an Versuchen in dieser Richtung bis jetzt bekannt ist, geht alles in der Hauptsache auf Juschkewitsch und seine Mitarbeiter zurück: 1926 haben Juschkewitsch und Lewin¹⁾ angegeben, daß in einer gesättigten Natriummonochromatlösung (16,98% Cr in 100 g Lösung) bei 23° mit einem Kohlensäuredruck von 4 at in 5 h 66% des Chroms in die Bichromatlösung übergeführt werden können, mit 8 at in einer etwas verdünnteren Lösung (14,3% Cr) in 2 h 65%. Dann haben Juschkewitsch, Karshiwan und Schokin²⁾ die Kohlensäuredrucke über einer Lösung von Na₂CrO₇, die mit festem NaHCO₃ versetzt war, bestimmt. Sie haben weiter die Löslichkeiten von Na₂CrO₄ in Wasser festgestellt, ebenso die Löslichkeiten der beiden Chromate zusammen^{3, 4)}. Dabei wurde in diesen Arbeiten über die Einwirkung

von Kohlensäure noch angegeben, daß mit Kalkofengasen von etwa 35% CO₂ bei 5 at Druck bei Zimmertemperatur in einer Monochromatlösung, welche 15 g Cr in 100 g Lösung enthielt, 65–75% Chromat in Bichromat übergeführt werden können. Mit diesen Arbeiten von Juschkewitsch und Mitarbeitern beschäftigt sich noch eine Polemik von Goldstein^{5, 6)}. Da aus diesen Mitteilungen, soweit uns ihr Inhalt zugänglich war, ein einwandfreies Bild von den Grenzen der Einwirkung der Kohlensäure auf Monochromatlösungen nicht zu erhalten war, so haben wir eine Reihe systematischer Versuche angestellt, um unter verschiedenen Bedingungen des Druckes, der Temperatur und der Konzentration die Gleichgewichtsverhältnisse bzw. die Größe der möglichen Umsetzung zu ermitteln. Hieraus müssen sich dann auch Folgerungen für die Verwendbarkeit dieses Verfahrens für technische Zwecke ergeben.

Die Versuchsanordnung.

Die Durchführung von Versuchen, welche die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf Natriummonochromat und die Feststellung der entstandenen Bichromatmenge ermöglichen sollte, verlangt ein Gefäß, in welchem die Kohlensäure unter Druck auf die erstgenannte Lösung einwirken konnte und welches nachher gestattete, das gebildete Bicarbonat unter Druck abzufiltrieren, damit sich das erreichte Gleichgewicht beim Entspannen nicht wieder nach rückwärts verschieben konnte. Dieser Zweck wurde erreicht durch ein besonders konstruiertes, nachstehend beschriebenes, dreiteiliges Glasgefäß; es war eingebaut in eine Hegershoffsche calorimetrische Verbrennungsbombe, in welche die Kohlensäure eingepreßt wurde.

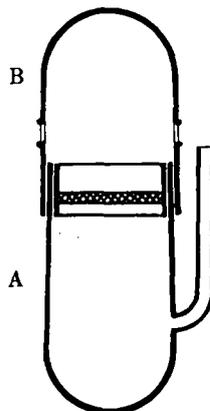


Abb. 1.

Dieses Gefäß aus Spezialglas bestand, wie beistehende Skizze zeigt, aus einem zylindrischen, unten abgerundeten Unterteil A von etwa 50 cm³ Inhalt; es hatte in halber Höhe einen seitlichen, nach oben gebogenen Rohransatz von 50 mm Länge und 6 mm Durchmesser. Das Gefäß trug am oberen Rande innen und außen Schriffe. Auf den äußeren Schriffe paßte eine gläserne Kappe B von etwa 25 cm³ Fassung, welche

¹⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 329 [1926]. Chem. Ztrbl. 1926, I, 3390.

²⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 951 [1926]. Chem. Ztrbl. 1927, I, 167.

³⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 3, 1119 [1926]. Chem. Ztrbl. 1927, I, 2467.

⁴⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 4, 204 [1927]. Chem. Ztrbl. 1928, I, 562.

⁵⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 2, 564 [1926]. Chem. Ztrbl. 1926, II, 369.

⁶⁾ Shurn. Chimitsch. Pro. 4, 495 [1927]. Chem. Ztrbl. 1927, II, 2167.

zwei gegenüberliegende Löcher von 4 mm Durchmesser, unmittelbar über dem Schliff, aufwies. An dem Ober- und Untergefäß waren außen je zwei gegenüberliegende Glaszapfen angebracht, um welche Draht- oder starke Gummibänder geschlungen wurden, um die Gefäße zusammenzuhalten. In den inneren Schliff paßte ein Glasring, in welchem ein Glasfilter eingeschmolzen war, welches zunächst nur durch festes Eindrehen an seinem Platze gehalten wurde. In das Untergefäß kam die zu behandelnde Natriummonochromatlösung. Das Gefäß wurde aufrechtstehend in die stehende calorimetrische Bombe, umhüllt von dicken Glaswollschichten, eingesetzt, der Deckel aufgeschraubt, der Innenraum der Bombe in der später beschriebenen Weise mit Kohlensäure ausgespült, der gewünschte Druck aufgegeben und längere Zeit bei bestimmter Temperatur unter dauerndem Schütteln unter Druck gehalten.

Nach Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes wurde dann im Thermostaten unter Wasser die Stahlbombe in bestimmter Weise um 180° gedreht und auf den Kopf gestellt, das entstandene Bicarbonat wurde vom Glasfilter zurückgehalten, und das Filtrat sammelte sich in dem Oberteil B. Die Filtration dauerte meist mehrere Stunden. Erst dann wurde der Druck reduziert und ganz aufgehoben und die Bombe geöffnet. Das bichromatische Filtrat wurde in kleine Bechergläser gegossen, die in großen Wägegläsern standen. Die Aufbewahrung in gewöhnlichen Wägegläsern ist unzweckmäßig, weil die Lösung die Eigenschaft hat, in den Schliff zu kriechen und dort auszukristallisieren. Der Gehalt an gebildetem Bichromat und unverändertem Monochromat wurde durch potentiometrische Titration festgestellt.

Zur Durchführung des hier skizzierten Verfahrens wurde in ein großes, etwa 150 l fassendes Wasserbad eine hin und her gehende Schüttleinrichtung, getrieben von einem kräftigen Heißluftmotor, eingebaut. Auf dem unter Wasser liegenden Schüttelgestell wurde die Bombe stehend befestigt. Sie war durch eine mehrere Meter lange ausgeglühte Kupferspirale mit der Kohlensäureflasche verbunden. Die Kupferspirale war mit den einen Stützen auf dem Bombendeckel, der bei Verbrennungen zur Einführung des Sauerstoffs dient, verlötet. Die Kohlensäureflasche trug entweder ein bis 2,5 at reichendes Reduzierventil oder ein solches bis 10 at. Beide waren vorher genau geeicht. Ein stoßfrei aufgehängter Thermoregulator sorgte für die Temperaturkonstanz des großen Thermostaten.

Die Füllung der Calorimeterbombe und des Reaktionsgefäßes wurde in der Weise durchgeführt, daß durch ein dünnes Glasröhrchen zuerst eine halbe Stunde lang Kohlensäure bis auf den Boden der Bombe geleitet wurde, dann wurde die Bombe zugeschraubt und 10 Minuten lang mit Kohlensäure von 1½ at Druck bei geöffnetem zweiten Ventil durchspült. Nun wurde auch dieses Ventil geschlossen und der gewünschte Druck auf die Bombe gegeben. Der Gang des Manometerzeigers ließ erkennen, daß die Reaktion im wesentlichen erst nach einer halben Stunde begann und daß erst nach 1½ Stunden die Kohlensäureaufnahme beendet war. Eine andere Art der Durchspülung und Füllung bestand darin, daß nach dem Verschließen der Bombe und bei geschlossenem zweiten Ventil die Kohlensäure mit 10 at in die Bombe gedrückt wurde; dann wurde, ohne daß die Apparatur auseinandergenommen zu werden brauchte, am Reduktionsventil entspannt, wieder gefüllt und diese Operation zehnmal wiederholt. Auch auf diese Weise gelang es, alle Luft im Reaktionsgefäß durch Kohlensäure zu verdrängen.

Nach beendigter Filtration wurde der Deckel der auf dem Kopfe stehenden Bombe in einen Schraubstock gespannt, der sonst als Fuß dienende Untersatz, auf welchem ein langer, eiserner Hebel aufgeschraubt war, über den kantigen Teil der Bombe gestülpt, die Bombe vorsichtig durch Drehen geöffnet und das Reaktionsgefäß vorsichtig herausgenommen.

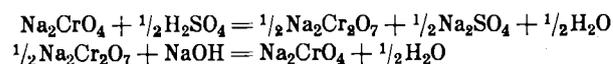
Die Filterplatte des Reaktionsgefäßes war sehr dicht und zeigte öfter Verstopfungen. Es mußte nach jedem Versuche die Filterplatte mit verdünnter Chromschwefelsäure ausgekocht, mit Wasser ausgespült und bei 95° getrocknet werden. Ein geringer Wassergehalt erleichterte die Benetzbarkeit des Filters beim Filtrieren. Das Filter war keine ganz ideale Einrichtung zur Trennung des Bicarbonats von der Chromatlösung. Bisweilen schieden sich auch nach der Filtration noch Bicarbonat-

kristalle in dem Filtrat aus, d. h. also die Reaktion ging im Filtrat noch weiter. Es wurden deshalb auch einige Versuche gemacht, dadurch zur schnelleren Einstellung zu kommen, daß man zuerst mit hohem Drucke (10 at) arbeitete, dann zu niederen Drucken überging und bei letzterem Drucke über Nacht das Gleichgewicht sich einstellen ließ.

Andre Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß das dreiteilige Gefäß ganz ausgeschaltet wurde. In die Bombe wurde eine 100 cm³ fassende braune, weithalsige Flasche eingebaut, welche die umzusetzende Monochromatlösung aufnahm. Es konnte zwar stärker geschüttelt werden, es machten sich aber andre Übelstände bemerkbar. Die Kupferspirale verschmutzte durch emporgespritzte Chromatlösung; außerdem verspritzte leicht ein Teil der Flüssigkeit beim Entspannen des Druckes. Bei dieser Arbeitsweise „ohne Filter“ wurde die Trennung von Niederschlag und Flüssigkeit durch rasches Abschleudern in einer Laboratoriumszentrifuge erreicht, dann mußte die Flüssigkeit aber nochmals dem Kohlensäuredruck bei derselben Temperatur unterworfen werden und der dabei vielleicht noch weiter entstehende Niederschlag mußte nochmals abgeschleudert werden.

Die Analysenmethode.

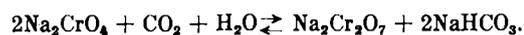
Bei der Umsetzung von Natriummonochromat mit Kohlensäure hat man nach der Filtration in der Lösung zu erwarten: entstandenes Bichromat, nicht umgesetztes Natriummonochromat, viel freie Kohlensäure und undissoziierte gebundene Kohlensäure H₂CO₃. Zur Kenntnis des prozentischen Umsatzes reicht es aus, das Verhältnis von Natriummonochromat zu Bichromat zu kennen. Die Titration der beiden Chromverbindungen ist in folgender Weise möglich:



Jedem Kubikzentimeter Säure oder Lauge entspricht die gleiche Menge Chrom bei der Titration; in dem einen Falle ist es aber Monochromat, im andern Bichromat. Man könnte nun in der üblichen Weise mit Säure und Lauge mit Phenolphthalein als Indikator titrieren, hierbei beeinträchtigen aber sowohl die Kohlensäure wie der Farbton der gelben Flüssigkeit die Schärfe des Umschlags. Es wurde deshalb zur potentiometrischen Titration gegriffen, weil die Kohlensäure durch Auskochen leicht beseitigt werden kann, und weil sich durch dauerndes Hindurchleiten kohlenstofffreier Luft neuer Zutritt von Kohlensäure fernhalten läßt; die Einstellung geht aber sehr träge vor sich. Die Ausführung dieser potentiometrischen Titrationen erforderte allerhand Vorsichtsmaßregeln, wenn genaue Resultate erreicht werden sollten. Auf eine Beschreibung der Einzelheiten der Apparatur und der Ausführung soll hier aber verzichtet werden.

Ausführung der Untersuchung und Ergebnisse.

Drückt man Kohlensäure auf eine mehr oder weniger gesättigte Natriummonochromatlösung, so fällt Natriumbicarbonat aus. Der Reaktionsverlauf ist folgender.



Mit steigendem Kohlensäuredruck verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Während andre Säuren das Monochromat vollständig in Bichromat überführen können, bringt das eine wässrige Kohlensäurelösung nur zum Teil fertig.

Die russischen Forscher haben, wie schon angegeben, unter Variation von Konzentration, Temperatur und Druck eine Anzahl Versuche durchgeführt, deren

Ergebnisse nachstehend zusammengestellt sind. Sie arbeiteten sowohl mit gesättigter Natriumchromatlösung, wie mit verdünnten Lösungen, bei 0°, 22° und 55°, bei 1–8 at Kohlensäure-Druck.

Nr.	Konzentration % Cr	Druck at	Temperatur °C	Umsetzung %
1	11,96	3,5	22	25
4	16,13	4,5	22	62
10	16,56	4,0	23	40
12	16,14	4,5	24	42
16	16,98	4,0	23	66,2
18	14,98	4,5	55	16
6	6,46	4,5	22	5
21	8,98	4,0	0	33
24	14,3	8,0	22	65

Vergleicht man zunächst die Versuche (4, 10, 12, 16) bei 22° in gesättigter Lösung, bei 4–4,5 at, miteinander, so stimmen die Ausbeuten unter sich recht schlecht. Rein qualitativ kann man aus der Tabelle entnehmen, daß bei gleicher Konzentration und Temperatur eine Drucksteigerung (Vers. 4, 10, 12, 16 gegen 24) die Ausbeute erhöht, daß aber bei annähernd gleicher Konzentration und gleichem Druck (Vers. 14, 12, 16 gegen 18) höhere Temperatur die Ausbeute stark herunterschiebt. In verdünnten Lösungen gehen bei gleichen Temperaturen und Drucken die Ausbeuten (Vers. 4, 10, 12, 16 gegen 6) ebenfalls stark herunter, niedrige Temperaturen (Vers. 6 gegen 21) verbessern aber wieder die Ausbeute.

Durch unsere Versuche konnte, um das gleich vorwegzunehmen, nur in einem einzigen Falle, nämlich mit Versuch 16, einigermaßen Übereinstimmung erreicht werden.

Bei unsern nachstehend beschriebenen Versuchen wurde mit zwei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet, nämlich einerseits mit einer bei 24° fast mit Monochromat $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lösung (16,7 g Cr in 100 cm³) und andererseits mit einer auf die Hälfte verdünnten Lösung (8,6 g Cr in 100 cm³). Weiter wurden nur drei Drucke, nämlich 2,5, 5 und 10 at, verwendet. Der Einfluß der Temperatur wurde bei den konzentrierten Lösungen bis zu 30° verfolgt, bei 40° ergaben sich nur Umsetzungen von 15%, bei 50° nichts mehr; Umgekehrt erfolgte in konzentrierten Lösungen Einstellung nur bis zu 15° herunter, in verdünnten Lösungen gelang das bis 0°.

Die Einwirkungsdauer kann sich sehr lange hinziehen, wenn im Druckgefäß die Durchmischung ungenügend ist. Bei richtig verlaufenden Versuchen genügen für die Einstellzeit 2 h, bei 25° ist sie weit geringer, bei fallenden Temperaturen muß sie verlängert werden.

Für das Gelingen und für die Dauer des Versuches ist auch die Form der Abscheidung des Bicarbonats von Einfluß. Fällt dasselbe sehr feinkörnig aus, so wird die Filtration sehr erschwert.

In das Druckgefäß wurden 20 cm³ Chromatlösung eingefüllt und der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt. Zur Titration wurden jedesmal sechs Proben entnommen, mit Wasser verdünnt, auf 15 cm³ eingedampft und je drei mit H_2SO_4 , und je drei mit NaOH potentiometrisch titriert.

Es ist nicht ganz leicht, namentlich bei konzentrierten Lösungen, eine vollständige Einstellung und reproduzierbare Werte zu bekommen. So wurde anfangs eine größere Anzahl Versuche mit der konzen-

trierten Lösung bei 2,5 at Druck ausgeführt. Dieselben ergaben bei 20–50° folgendes:

Konzentration g Cr i. 100 cm ³	Druck at	Temperatur °C	Schütteldauer h	Umsatz %
16,7	2,5	20	2	21,88
—	—	24,8	—	20,13
—	—	29,5	—	19,38
—	—	40,2	—	14,58
—	—	50,8	—	0,00

Diese Zahlen sahen zunächst ganz wahrscheinlich aus. Dann wurden aber plötzlich bei 15° und dreistündiger Schütteldauer 55,5–60,5% und bei 20° 58,08 Umsatz erzielt. Hier stimmte also irgend etwas nicht. Die Ursache für die große Streuung war nicht direkt zu ermitteln, am wahrscheinlichsten war es, daß nur die große Viskosität der Lösung an der mangelhaften Einstellung schuld war, zumal beobachtet wurde, daß bisweilen bei einem Versuche die ganze Masse breiartig erstarrte. Es wurden deshalb zuerst die verdünnten Lösungen in Angriff genommen, weil hierbei weniger Schwierigkeiten zu erwarten waren, was sich auch tatsächlich bestätigte.

Verdünnte Lösungen.

2,5 at Kohlensäuredruck.

Konzentration g Cr i. 100 cm ³	Druck at	Temperatur °C	Schütteldauer h	Umsatz %
8,6	2,5	29,9	2	3,0
—	—	19,5	3	23,3
—	—	10,3	3 1/2	37,7
—	—	0,7	2 1/2	49,4

5 at Kohlensäuredruck.

8,6	5	30,8	2	13,3
—	—	25,1	—	25,2
—	—	20,0	—	31,9
—	—	14,9	—	41,6
—	—	10,0	—	49,7
—	—	0,8	2 1/2	55,7

10 at Kohlensäuredruck.

8,6	10	29,9	2	27,4
—	—	25,0	—	38,9
—	—	20,3	—	47,7
—	—	15,0	—	47,9
—	—	10,0	—	58,8
—	—	0,2	8 1/2	69,8

Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 2 eingetragen. Mit sinkender Temperatur steigen also die

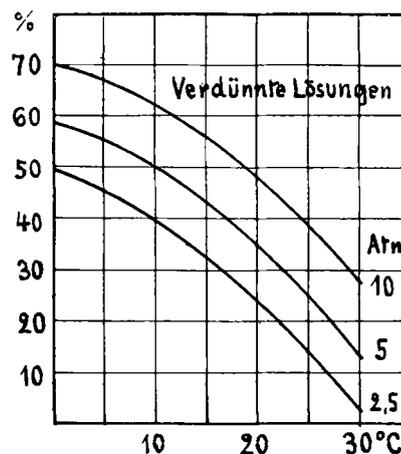


Abb. 2.

Ausbeuten ganz wesentlich und erreichen bei 10 at Druck in dieser halbgesättigten Lösung fast 70%. Bei

den verdünnten Lösungen konnten Einstellungen von 30°—0° erreicht werden, bei den konzentrierten Lösungen nur von 25—15°. Bei letzteren wurden zufriedenstellende Ergebnisse nur dadurch erhalten, daß im offenen Gefäße gearbeitet, zunächst bei etwas höherer Temperatur geschüttelt und dann rasch abgeschleudert wurde. Nachdem so der größte Teil des Bicarbonats entfernt war, wurde dieselbe Probe bei der richtigen Temperatur und dem angegebenen Drucke aufgearbeitet. Als Ursache für die geringe Übereinstimmung der anfangs mit den konzentrierten Lösungen gemachten Versuche wurde der Umstand erkannt, daß bei den ziemlich niedrigen Temperaturen der Bicarbonatniederschlag Chromsalz mitreißt und festhält, wodurch in dem Filtrat Verschiebungen der Zusammensetzung eintreten.

Nach den russischen Versuchen hätte in den konzentrierten Lösungen bei 20° ein Maximum der Umsetzung erwartet werden müssen. Ein solcher Verlauf der Kurve konnte von uns nicht beobachtet werden.

Konzentrierte Lösungen.
2,5 at Kohlensäuredruck.

Konzentration g Cr i. 100 cm ³	Druck at	Temperatur °C	Schütteldauer h	Umsatz %
16,7	2,5	25,0	2	58,0
—	—	20,0	3	64,7
—	—	15,0	3	66,7
5 at Kohlensäuredruck.				
16,7	5	25,1	2	62,3
—	—	20,0	3	71,7
—	—	15,0	3	71,9
10 at Kohlensäuredruck.				
16,7	10	25,0	2	67,9
—	—	20,0	3	76,2
—	—	15,0	3	76,4

Die Ergebnisse sind in dem Kurvenblatt, Abb. 2, eingezeichnet. Die Umsetzungen liegen in den konzentrierten Lösungen sämtlich wesentlich höher als in den verdünnten Lösungen. Es wird vielleicht auffallen, daß die Umsätze in konzentrierter Lösung größer sind als in den verdünnteren Lösungen. Wir können hierfür vorläufig

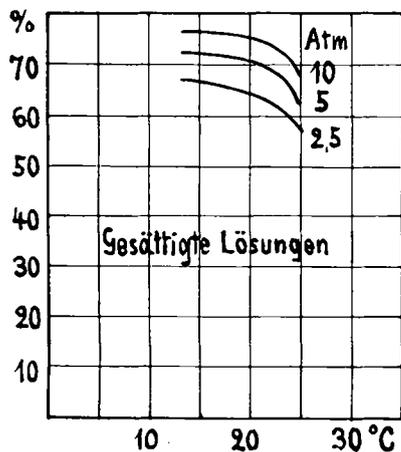


Abb. 3.

eine Erklärung nur darin sehen, daß wahrscheinlich die Löslichkeitsverhältnisse des Bicarbonates in den konzentrierten Lösungen sich verringern.

Es werden bei 10 at Druck bei Lufttemperatur über 76% Monochromat in Bichromat umgewandelt. Da der Abstand der einzelnen Druckkurven bei Verdoppelung des Druckes annähernd ganz gleich ist, so

kann man auch ohne weiteres die Druckwerte für 20 und 40 at extrapolieren.

Theoretisches.

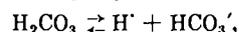
Wird Kohlensäure in Wasser gelöst, so reagiert die Lösung sauer. Wir müssen daraus schließen, daß sich in der Lösung die Ionen H' und HCO₃' gebildet haben, indem CO₂ ein OH'-Ion addiert hat,



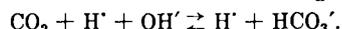
oder daß primär eine Hydratbildung stattfindet



und daß das Molekül H₂CO₃ dissoziiert:



also auch in diesem Falle haben wir eigentlich:



Eine wässrige Kohlensäurelösung besteht bekanntlich zu mehr als 99% aus unverändertem CO₂ und aus weniger als 1% H₂CO₃, letztere ist teilweise dissoziiert. Die wahre Dissoziationskonstante der echten Kohlensäure ist nach Thiel und Strohecker⁷⁾ sehr groß, sie beträgt mindestens 5 · 10⁻⁴, nach Lotte Pusch⁸⁾ sogar 7,42 · 10⁻⁴, sie ist also weit größer als die der Essigsäure (1,8 · 10⁻⁵) und auch noch größer als die der Ameisensäure (2,14 · 10⁻⁴). Berthelot⁹⁾ hatte schon aus seinen Messungen der Wärmetönungen bei der Zersetzung von Kaliumchromat mit Salzsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure usw. geschlossen, daß alle Säuren bis zur Stärke der Essigsäure herab das Monochromat vollständig in Bichromat überführen, daß selbst die Kohlensäure dies zum Teil noch bewirkt, daß aber die Borsäure kaum noch einwirkt (Dissoziationskonstante der Borsäure 6,6 · 10⁻¹⁰; zweite Dissoziationskonstante der Monochromsäure etwa 4 · 10⁻⁷). Die Berthelotschen Angaben sind später durch andre Untersuchungen durchaus bestätigt worden.

Die Überführung von Monochromat in Bichromat



müßte also, wenn man die oben angegebene Dissoziationskonstante der Kohlensäure in Betracht zieht, auch mit Kohlensäure vollständig durchführbar sein. Daß dies tatsächlich nur teilweise möglich ist, liegt an der geringen Konzentration von H₂CO₃ in der wässrigen CO₂-Lösung. Wird durch Druck die Anzahl der CO₂-Moleküle im Wasser vermehrt, so muß auch die Menge der Kohlensäure und damit die Gesamtmenge der H' und HCO₃'-Ionen zunehmen. Mit zunehmendem Drucke muß also auch der in Bichromat umgesetzte Anteil ansteigen. Da aber nach der Gleichung



Bicarbonat entsteht, von dem sicher immer ein bestimmter Teil gelöst bleibt, so wird hierdurch die H'-Ionen-Konzentration der H₂CO₃ herabgesetzt. Aus unsren Kurven und deren Extrapolation nach höheren Drucken kann man entnehmen, daß es selbst bis zur Verflüssigung der Kohlensäure nicht möglich sein wird, das Monochromat zu 100% in Bichromat umzuwandeln.

Es wäre uns sehr erwünscht gewesen, unsere experimentellen Befunde durch theoretische Berechnungen zu kontrollieren und zu stützen. Leider ist das zur Zeit nicht möglich, da die notwendigen Unterlagen an zuverlässigen Werten für die Kohlensäure nicht vorhanden sind. In unserem Institute sind aber Untersuchungen in Arbeit, die diesen Mangel abhelfen sollen.

⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 945 [1914].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 22, 423 [1916].

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 96, 401 [1883]; 100, 207 [1885].

Zusammenfassung.

Aus den Versuchsergebnissen ersieht man, daß sich in verdünnten Natriummonochromatlösungen durch Kohlensäure unter Druck bis zu 10 at Umsätze zu Bichromat von 70% erzielen lassen. In gesättigten Lösungen kann bei 10 at Druck und 15° die Ausbeute bis 76,5% gesteigert werden. In einer halbgesättigten Lösung ist sogar bei 0° und 10 at Druck die Filtration noch verhältnismäßig einfach durchzuführen. Bei den ziemlich viscosen gesättigten Lösungen wird man besser den Umsatz in zwei Stufen vornehmen, indem man zuerst bei etwa 23° bei 10 at Druck die Hauptmenge des Bicarbonats ausfällt und rasch abschleudert und dann bei 15–20° bei demselben Drucke die Lösung fertig behandelt. So kann man bei Raumtemperatur immer noch auf eine Umsetzung von 70° kommen.

Juschke witsch und Lewin¹⁰⁾ haben angegeben, daß sie in gesättigter Natriummonochromatlösung bei 23° und 4 at Druck in 5 h 66% Umsetzung erreicht haben, bei 8 at Druck in 2 h 65%. Das stimmt im großen und ganzen mit unsren Befunden. Wenn in einer späteren Arbeit von Juschke witsch und Schokin¹¹⁾ aber angegeben wird, daß in einer nicht ganz gesättigten Monochromatlösung (15% Cr) bei Zimmertemperatur mit Kalkofengasen von 30–35% CO₂ bei 5 at Druck 65–75% Umsetzung erzielt werden kann, so ist ein solcher Umsatz nicht gut möglich, da in diesem Falle der wirkliche Kohlendruck doch noch nicht 2 at beträgt. Eine Umwandlung von 85%, wie sie das D. R. P. 355 851 (1918) zu erreichen behauptet, ist überhaupt ganz ausgeschlossen.

¹⁰⁾ Chem. Ztrbl. 1926, I, 3390.¹¹⁾ Ebenda 1928, I, 562.

Uns hat zunächst nur die Feststellung der Größe des Umsatzes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen interessiert. In der Literatur sind aber auch schon Vorschläge gemacht, wie sich die Weiterverarbeitung der mit Kohlensäure umgesetzten Lösungen nach Abscheidung des Bicarbonats gestalten müßte. Die älteren Vorschläge laufen darauf hinaus, die Lösung einzudampfen, wobei sich weitgehend Monochromat ausscheidet, welches wieder in den Prozeß zurückgeht. Der verbleibende Rest vom Monochromat in der Bichromatlösung soll dann doch noch mit Schwefelsäure umgesetzt werden; hierzu würde man jetzt allerdings nur noch etwa 8% von der früher notwendigen Schwefelsäuremenge brauchen. Juschke witsch, Karshawin und Schokin¹²⁾ haben dann die Löslichkeiten der beiden Chromate einzeln und zusammen bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, daß sich bei steigender Temperatur mehr und mehr Monochromat ausscheidet und bei 145° neben 81,6 Bichromat kein Monochromat mehr in Lösung ist. Hierauf gründet sich der Vorschlag zu folgender Arbeitsweise. Man dampft die Lösung der beiden Chromate im Vakuum auf etwa 62–69% Na₂Cr₂O₇ und 5–9% Na₂CrO₄ ein und erhitzt dann im offenen Kessel auf 145°. Dabei scheidet sich alles Monochromat aus. Man gießt die Bichromatlösung heiß ab und läßt sie erstarren. Auf diese Weise erspart man die ganze Schwefelsäure und die Hälfte der Soda.

Diese Arbeitsweise läßt das Kohlendioxidverfahren zur Umwandlung von Mono- in Bichromat tatsächlich nicht mehr aussichtslos erscheinen. [A. 27.]

¹²⁾ Chem. Ztrbl. 1927, I, 2466.**Zur Darstellung von Diazomethan.**

Von F. ARNDT und J. AMENDE,
Chemisches Institut der Universität Breslau.

(Eingeg. 7. April 1930.)

Bei der immer mehr zunehmenden Verwendung von Diazomethan dürften nachfolgende Hinweise aus einem Institut, in dem fortgesetzt mit Diazomethan gearbeitet wird, willkommen sein. — Die Literatur bietet im wesentlichen drei Methoden zur Darstellung von Diazomethan:

1. Aus Hydrazin, Chloroform und alkoholischer Lauge nach Staudinger¹⁾. Dies Verfahren erscheint zunächst am vorteilhaftesten, weil es aus gebräuchlichen Ausgangsstoffen direkt zu Diazomethan führt. Dem stehen aber folgende Nachteile gegenüber: Die Ausbeute ist schwankend und schlecht und das käufliche Hydrazinhydrat teuer. Ferner muß die Umsetzung, um regulierbar zu sein, in ziemlich verdünnter, siedender alkoholischer Lösung ausgeführt werden; dadurch tritt das Diazomethan zumeist in erheblicher Verdünnung auf, und es geht im ganzen, trotz Rückflußkühler, viel Alkoholdampf mit über. Dieser kann, wenn nötig (siehe unten), durch Zwischenschalten eines geräumigen Rohres mit festem Kaliumhydroxyd zurückgehalten werden; Chlorcalcium kann Diazomethan zersetzen.

2. Aus Nitroso-methylurethan mit methylalkoholischer Lauge nach v. Pechmann²⁾, meist im Destillationsapparat in Gegenwart von Äther, wobei gleich eine ätherische Lösung von Diazomethan übergeht. Dies Verfahren scheint auch heute am meisten angewandt zu werden; es ist bequem, sicher und die Ausbeute ziemlich konstant, so daß für die meisten Zwecke Dosierung des Ausgangsstoffes genügt. In den so erhaltenen Lösungen ist aber stets Methanol, was bei allen

Angaben der früheren Literatur in Betracht zu ziehen ist; denn schon Spuren von Hydroxylverbindungen können auf die Umsetzung des Diazomethans in manchen Fällen von erheblichem Einfluß sein, worauf an anderer Stelle zurückzukommen sein wird.

Zur Erzeugung eines von hydroxylhaltigen Dämpfen im wesentlichen freien Gasstromes von Diazomethan kann man nach Meerwein³⁾ Nitroso-methylurethan mit Natriumglycolat-Lösung umsetzen und das Gas durch einen Stickstoffstrom übertreiben. Zur Darstellung von hydroxylfreien Lösungen ist dies Verfahren aber, wenn Explosionen vermieden werden sollen, vergleichsweise langwierig.

Wesentlich ist die Beschaffung des Nitroso-methylurethans. Dieses ist im Präparatenhandel käuflich, aber zu einem Preise, der nur für gelegentliche Versuche tragbar ist. In der Regel wird es wohl im Institut selbst hergestellt. Dazu braucht man Methylamin bzw. dessen Hydrochlorid. Dieses ist im Präparatenhandel ebenfalls viel zu teuer; es wird aber technisch hergestellt und dürfte daher meist billiger zur Verfügung stehen. Dem hiesigen Institut wurde es von der I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld-Leverkusen, in freundlichster Weise umsonst überlassen. Die Darstellung von Nitroso-methylurethan aus Methylamin in etwas größerem Maßstab ist aber auch ein wenig beliebtes Unternehmen, u. a. wegen seiner Wirkung auf Haut und Atmungsorgane.

3. Aus Nitrosomethylharnstoff mit konzentrierter wässriger Kalilauge nach E. A. Werner⁴⁾, gemäß der Gleichung: CH₃.N(NO).CO.NH₂ +

¹⁾ H. Staudinger u. Kupfer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 505 [1912]. Siehe auch Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 21. Auflage, S. 254.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 855 [1895].

³⁾ H. Meerwein u. Burneleit, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1845 [1928].

⁴⁾ E. A. Werner, Journ. chem. Soc. London 115, 1098 [1919].