

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 Kohlensäuredruck 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 abscheidet, 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 abscheidet 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 Kohlensäureverfahren 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 Hydrazin-hydrat 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 Maßstabe 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].

$\text{KOH} = \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{KOCN} + 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Umsetzung hat den großen Vorteil, daß dabei keine anderen Hydroxylverbindungen zugegen sind oder entstehen als Wasser, das leicht zurückgehalten oder nachträglich entfernt werden kann. Ferner ist Nitrosomethylharnstoff ein festes Kristallpulver ohne unangenehme Eigenschaften, sein Wirkungswert ist erheblich höher als der des Nitrosomethylurethans, und seine Umsetzung kann schon bei 0° durchgeführt werden, so daß man nicht zu destillieren braucht. Schon aus diesen Gründen verdient die Methode den Vorzug; wir verwenden sie seit einiger Zeit ausschließlich. Bisher scheint sie wenig beachtet worden zu sein, was wohl mit der Beschaffung des Ausgangsstoffes zusammenhängt. Nach Werner wird nämlich Nitrosomethylharnstoff aus fertigem Methylharnstoff dargestellt. Dieser wird unseres Wissens nicht technisch hergestellt und ist im Präparatenhandel wieder nur zu einem Preise käuflich, der für laufende Arbeiten nicht in Frage kommt, während seine Darstellung aus Acetamid und Brom in etwas größerem Maßstabe mißlich und auch nicht billig ist. Man kann nun aber vom technischen Methylaminhydrochlorid, auf das man ja auch zur Darstellung von Nitrosomethylurethan angewiesen ist, direkt zum Nitrosomethylharnstoff gelangen, und zwar ungleich schneller und bequemer als zum Nitrosomethylurethan, wie folgt:

100 g technisches Methylaminhydrochlorid werden in 600 cm³ Wasser gelöst, 150 g technisches Kaliumcyanat zugesetzt und eine Viertelstunde, zuerst mäßig, zuletzt kräftig gekocht, dann von den Verunreinigungen der technischen Ausgangsstoffe heiß abfiltriert, 100 g Natriumnitrit und 200 cm³ Wasser zugefügt, auf 0° abgekühlt und unter Eiskühlung und Turbinieren eine erkaltete Mischung von 130 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 cm³ Wasser eintropfen gelassen. Der als schaumiger Niederschlag oben schwimmende Nitrosomethylharnstoff wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser nachgewaschen, auf Ton gepreßt, in der nötigen Menge Methanol (etwa 250 cm³, zweckmäßig Mutterlauge von früherem Versuch) unter kurzem Aufkochen gelöst, wenn nötig filtriert, bei -15° unter Umschütteln auskristallisieren gelassen, abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen und trockengesaugt. Ausbeute 100 bis 120 g von völliger Reinheit. Aufbewahren in brauner Glasstöpselflasche, die man zunächst einen Tag gefüllt und offen im Vakuumexsikkator stehen lasse. Irgendeine Veränderung beim Aufbewahren wurde nicht beobachtet.

Steht Methylaminsalz nicht zu annehmbarem Preise zur Verfügung, so kann man aus billigsten Ausgangsstoffen wie folgt zum Ziele gelangen:

In einer zylindrischen Konservendose, die in einem reichlichen Vorrat von Eis-Kochsalz-Mischung steht, werden in 500 cm³ 20%iges Ammoniak unter Turbinieren 320 g Dimethylsulfat derart eingetropft, daß die Temperatur nicht über -1° steigt: etwa 1 Tropfen je Sekunde, Dauer etwa 2 h. Dann läßt man langsam Zimmertemperatur annehmen, erhitzt in dem Metallgefäß zu mäßiger Gasentwicklung, die man eine Viertelstunde aufrechterhält, und kocht dann 10 min unter dem Abzug sehr kräftig. Nach Umgießen in ein Glasgefäß werden 200 cm³ kaltes Wasser und 150 g technisches Kaliumcyanat zugegeben, zu beginnendem Sieden erhitzt und nach Aufhören des Schäumens eine Viertelstunde gekocht. Nun weiter wie oben: 200 cm³ Wasser, 120 g Natriumnitrit, Einturbinieren von 150 g Schwefelsäure mit 450 cm³ Wasser. Der Niederschlag von Nitrosomethylharnstoff enthält hier etwas anorganische

Salze, die beim Umlösen aus Methanol ungelöst bleiben. Ausbeute 60 g von gleicher Beschaffenheit wie oben. Die Vorschrift läßt sich vielleicht noch verbessern.

Darstellung von Diazomethan aus Nitrosomethylharnstoff.

Nach Werner soll „70% potassium hydroxyde solution“ verwendet werden; solche ist aber als Flüssigkeit in der Kälte gar nicht herstellbar. Wir arbeiten nach folgenden Vorschriften:

a) Lösungen ohne Gasphase.

100 cm³ reiner Äther werden mit 30 cm³ 40%iger Kalilauge unterschichtet und unter Eiskühlung und Schütteln 10 g feingepulverter Nitrosomethylharnstoff in kleinen Anteilen zugegeben; die gut verfolgbare Umsetzung ist nach 1–2 min beendet. Die tiefgelbe Ätherschicht läßt sich leicht abdekantieren, sie enthält 2,8 g Diazomethan und etwas Wasser, das durch dreistündiges Stehen mit erbsengroßen Pastillen von reinem Kaliumhydroxyd entfernt werden kann. Dies Verfahren empfiehlt sich für Probierversuche in kleinerem Maßstab, namentlich wenn der Wassergehalt nicht entfernt zu werden braucht. Noch stärkere Lauge ist hier nicht vorteilhaft, weil die Umsetzung dann bei 0° zu lange dauert, während bei höherer Temperatur etwas Diazomethan entweicht.

Ganz entsprechend läßt sich eine benzolische Lösung herstellen, die von vornherein fast wasserfrei ist. Eine Lösung in Aceton kann man mittels 50%iger Lauge bereiten, was etwas länger dauert.

Eine alkoholische Lösung läßt sich nach Werner darstellen, indem 5 g Nitrosomethylharnstoff in 200 cm³ absolutem Alkohol gelöst werden, unter Kühlung eine Lösung von 1,15 g Natrium in 50 cm³ absolutem Alkohol zugeben und nach einigem Umschwenken vom ausgeschiedenen Natriumcyanat abfiltriert wird. Die 250 cm³ Lösung enthalten bei unseren Versuchen aber nur etwa 1 g Diazomethan und außerdem $\frac{1}{20}$ mol Alkali je mol Diazomethan. Konzentriertere, reine alkoholische Lösung siehe unter b. Methylalkoholische Lösungen von Diazomethan zersetzen sich nach unseren Erfahrungen sehr schnell.

b) Über Gasphase.

Ätherische Lösung. In einem Rundkolben werden 200 cm³ Äther mit 60 cm³ 50%iger Kalilauge unterschichtet, unter Umschwenken und Kühlung 20 g Nitrosomethylharnstoff zugeschüttet und der Kolben mit einem absteigenden Kühler verbunden, dessen anderes Ende mittels Vorstoß in 40 cm³ absoluten Äther von -15° eintaucht. Der Kolben wird in Wasser von 50° getaucht und so lange destilliert, bis der Äther farblos übergeht, was meist nach Überdestillieren von zwei Dritteln der Äthermenge erreicht ist. Die Lösung in der Vorlage enthält 5,8 g Diazomethan und ist praktisch wasserfrei.

Die nach beiden Verfahren bereiteten ätherischen Lösungen enthalten kein Ammoniak, wohl aber Spuren von Methylamin, ebenso wie die aus Nitrosomethylurethan gewonnenen.

Gasstrom. In einem Rundkolben werden in 100 cm³ 10%ige alkoholische Kalilauge von -15° unter Kältemischungskühlung 10 g Nitrosomethylharnstoff grammweise unter Umschwenken eingeschüttet und dann der Kolben schnell an einen Apparat montiert, der die Durchleitung eines Stickstoffstromes gestattet.

Handelt es sich um Darstellung einer alkoholischen Diazomethanolösung, so führt das Gasableitungsrohr in einen absteigenden Kühler, der mit Vorstoß in 100 cm³ absoluten Alkohol von -15° eintaucht. Soll das Diazomethan in hydroxylfreiem Zustande anders verwendet werden, so führt die Gasableitung aus dem Rundkolben in einen kleinen Rückflußkühler, an den sich ein weites U-Rohr mit Pastillen von Kaliumhydroxyd anschließt. Während der Kolben allmählich Zimmertemperatur annimmt und dann durch Eintauchen in Wasser von 50–60° weiter erwärmt wird, läßt sich das Diazomethan durch den Stickstoffstrom in geeig-

tem Verdünnungsgrade regelmäßig übertreiben. Ausbeute etwa 2 g.

Erneut gewarnt sei vor der Giftwirkung des Diazomethans. Nach unseren Erfahrungen tritt sie erst zutage, nachdem die Resorption sich längere Zeit hindurch häufig wiederholt hat. Dadurch wird eine Art Überempfindlichkeit erworben, so daß nun schon die Einatmung der geringsten Spuren Vergiftungserscheinungen auslöst, die nach etwa 5 h einsetzen und sich bei dem einen von uns in Brustschmerzen und Fieber, bei dem anderen in heftigen Asthmaanfällen äußern.

[A. 51.]

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, E. V., (Wizöff).

Deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie.

Generalversammlung 1930.

Geschäftliche Sitzung: Mittwoch, 11. Juni, 11 Uhr (voraussichtlich bis 15 Uhr), im Beethovensaal, Ausstellungsgelände der ACHEMA VI, Frankfurt a. M., Platz der Republik. Geschäftsbericht über 1929 und Rückblick auf das 1. Jahrzehnt der Wizöff (1920/30). — Übergabe der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie (1930)“ an die Fachwelt. — Sekretariatsbericht (Arbeiten und Aufgaben der Fettanalysen-Kommission). — Anträge (möglichst in zwei Exemplaren bis 5. Juni an das Wizöff-Sekretariat, Berlin W 8, Mauerstr. 34, zu richten). — Prof. Dr. H. H. Franck: „Die Ergebnisse der internationalen Fettchemiker-Konferenz in Genf“ (24. bis 26. 4. 1930). — Anschließend Mittagessen im ACHEMA-Weinrestaurant.

Wissenschaftlicher Teil: Mittwoch, 11. Juni, ab 17 Uhr, und Donnerstag, 12. Juni, ab 15 Uhr, gemeinsam mit der Fachgruppe „Fettchemie“ des V.d.Ch. (vgl. diese Zeitschrift S. 412 und 415).

Technische Hochschule Darmstadt.

Am 21. Juni 1930 Hauptversammlung der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule. Vorträge: 1. Direktor Otto Clemm von der Zellstofffabrik Waldhof in Mannheim: „Die Stellung der Zellstoffindustrie in der deutschen Wirtschaft.“ 2. Dr.-Ing. Karl Meltzer, Sebnitz i. Sa.: „Die Entwicklung der Papierfabrikation in den letzten 25 Jahren unter dem Einfluß wissenschaftlicher Forschung.“ 3. Prof. Luchtenberg, Technische Hochschule Darmstadt: „Kultur und Technik.“

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags,
für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Patentanwalt L. M. Wohlgemuth, Berlin, der seit 25 Jahren die Monographien-Sammlungen über chemisch-technische Fabrikationsmethoden und Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrie herausgibt, feiert am 1. Juni seinen 60. Geburtstag.

Dr.-Ing. Dipl.-Ing. H. Schreiber, Werkleiter, Hamburg-Altona, feiert am 1. Juni sein 25jähriges Dienstjubiläum bei der chemisch-pharmazeutischen Fabrik C. H. Boehringer Sohn A.-G., Nieder-Ingelheim-Hamburg.

Ernannt wurde: Staatsminister a. D. Dr. Schmidt-Ott, Vorsitzender der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, zum Ehrenmitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften.

Gestorben ist: Dr. O. Edelhäuser, früher an der Landwirtschaftskammer in Oldenburg, später Handelschemiker in Hamburg, am 16. Mai 1930.

Ausland. Gestorben: Dr.-Ing. H. Ludwig, Direktor der Ersten Oesterreichischen Glanzstoff-Fabrik A.-G., St. Pölten bei Wien, am 22. Mai 1930.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.)

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von C. Doelter und H. Leitmeier unter Mitarbeit zahlreicher Gelehrter. Bd. IV, Abteilung 8–15 (Bogen 11–94). 1494 Seiten, mit 218 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1927–1929. Preis brosch. RM. 80,—, geb. RM. 88,—.

Die vorliegenden Lieferungen schließen den 2. Teil des IV. Bandes ab. Es finden in ihnen eine eingehende Besprechung die Mineralien der Sulfate und Alaune, der Chromverbindungen, der Molybdat- und Wolframgruppe, ferner die uranführenden Mineralien und die Halogenide unter besonderer Berücksichtigung der Salzlagerstätten. Auch an diesen Abschnitten haben die besten Forscher in den betr. Teilgebieten Mitarbeit geleistet: C. Doelter, C. Hlaratsch, R. Scharizer, E. Dittler, Fr. Hecht, ferner E. Jänecke, G. Kirsch, Ed. Körner, Fr. Schöndorf, A. Himmelbauer, A. Marin und P. v. Tschernowsky. Eine nähere Besprechung der einzelnen Abschnitte über die verschiedenen Mineralgruppen muß an dieser Stelle unterbleiben; die hohe Bewertung, welcher bei der Besprechung der früher erschienenen Bände dieses hervorragenden Handbuches Ausdruck verliehen wurde, gilt auch für die hier vorliegende neue Lieferung. Schuchl. [BB. 81, 84, 124, 200, 206, 277.]

Handbuch der Bodenlehre. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Blanck. Bd. III. Die Lehre von der Verteilung der Bodenarten an der Erdoberfläche; regionale und zonale Bodenkunde. 550 Seiten, mit 61 Abb. und 3 Taf. Verlag Julius Springer, Berlin 1930. Preis RM. 54,—, geb. RM. 57,—.

Der vorliegende III. Band behandelt die Vorgänge der Verwitterung und ihre Abhängigkeit von den äußeren klimatischen Faktoren. E. Blanck gibt einleitend einen Überblick über die historische Entwicklung der Bodenzonenlehre und der Einteilung der Böden auf Grund der Klimaverhältnisse an der Erdoberfläche. In den folgenden Abschnitten der regionalen Bodenkunde behandelt W. Meinardus die arktischen Böden und H. Jenny die Hochgebirgsböden der kalten Region. Von den Böden der gemäßigten Region einschließlich der Subtropen bespricht H. Stremme die Bleicherdeböden und Braunerden, H. Harrassowitz die Gelberden, und E. Blanck die Mediterran-Roterden der feuchtwarmen, gemäßigten Regionen, H. Stremme die Steppenschwarzerden und Prärieböden der feuchttrockenen gemäßigten Regionen, A. v. Sigmond die Steppen- und Salzböden der trockenen Gebiete. Die Bodenbildungen der subtropischen und tropischen Übergangsregion (subtropische Schwarzerde und Krustenböden) sind dann weiter von F. Giesecke und E. Blanck behandelt. In dem folgenden Abschnitte über die Böden der tropischen Region, insbesondere den Laterit, hat Harrassowitz den Stand unseres heutigen Wissens wiedergegeben; die letzten Abschnitte über Wüstenböden und Schutzrinden, sowie über degradierte Böden sind von H. Mortensen, G. Linck und H. Stremme verfaßt.

Dieser kurze Überblick über den Inhalt des III. Bandes zeigt bereits, welche bedeutsamen Abschnitte der Bodenkunde in ihm behandelt werden, auf welche näher einzugehen an