

cyanid benutzt werden durch Anwesenheit von Ätzalkalien und inerten Gasen¹⁸⁷). Schließlich mag verwiesen sein auf die in obigem Zusammenhange behandelte Herstellung von Cyanwasserstoff durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Ammoniak nach den Vorschlägen der I. G. Farbenindustrie, wobei zur Bildung von Alkalicyaniden auch hier Alkalihydroxyde anwesend sein können, und wobei die Temperaturen zweckmäßig zwischen 400 und 800° eingestellt sind¹⁸⁸).

Um ein Cyanid hoher Reinheit zu erhalten, kann man mit Vorteil Blausäure nach einem Vorschlage der *Dessauer Zuckerraffinerie*¹⁸⁹) auf Formiate einwirken lassen.

Die Umsetzung von Calciumcyanamid mit Natriumbicarbonat kann nach Vorschlägen der *Stickstoffwerke G. m. b. H.* bei 500 bis 700° unter Behandlung mit Wassergas¹⁹⁰) oder Kohlenoxyd¹⁹¹) stattfinden, wobei *Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse* eine Erhitzung mit Calciumcarbid auf 450 bis 550° vornimmt¹⁹²), unter Ausschluß jeglicher Spur von Feuchtigkeit bereits bei den Ausgangsmaterialien.

Neben den Alkalicyaniden haben insbesondere noch die Erdalkalicyanide und weiterhin die Alkalieisencyanide besonderes technisches Interesse.

Erdalkalicyanide können nach Angaben der *California Cyanide Co.* durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumcarbid erhalten werden¹⁹³), wobei die Gegenwart von Ammoniumbromid, Calciumbromid, Zinkchlorid oder -bromid, Rhodan ammonium, Ammoniumjodid oder Benzoesäure von Vorteil ist¹⁹⁴). In

¹⁸⁷) D. R. P. 489 844 der *I. G. Farbenindustrie*.

¹⁸⁸) D. R. P. 512 700, Schw. Pat. 136 819, Franz. Pat. 644 778. Vgl. auch Brit. Pat. 301 565 u. Ztschr. angew. Chem. 43, 551 [1930].

¹⁸⁹) D. R. P. 479 845.

¹⁹⁰) D. R. P. 478 946.

¹⁹¹) D. R. P. 480 905.

¹⁹²) D. R. P. 482 678.

¹⁹³) D. R. P. 465 497, Brit. Pat. 261 722.

¹⁹⁴) Amer. Pat. 1 642 694.

der Schädlingsbekämpfung hat man naturgemäß ein Interesse daran, daß die Produkte bei Zusammenbringen mit Feuchtigkeit leicht Blausäure abspalten, möglichst ohne jegliche Zusätze. Ein zweckentsprechendes Produkt beschreibt *California Cyanide Co.*¹⁹⁵), die ein Cyanwasserstoff abspaltendes Produkt in flüssigem Ammoniak durch Zusammenbringen eines Calciumsalzes mit cyanwasserstoffsäurem Salz oder Cyanwasserstoffsäure herstellt¹⁹⁶). Zur Herstellung von Calciumsalzen der Cyanwasserstoffsäure läßt die *I. G. Farbenindustrie* Cyanwasserstoff und Ammoniak oder Amine auf Calciumsalze einwirken¹⁹⁷). Zur Erzeugung der entsprechenden Magnesiumsalze finden die gleichen Umsetzungen mit Magnesiumsalzen statt¹⁹⁸). Über Calciumcyaniddiammoniakat arbeitet die *I. G. Farbenindustrie*¹⁹⁹), und zwar führt sie eine Trocknung durch Waschen mit organischen, wasseraufnehmenden Flüssigkeiten durch, und zerlegt das Ammoniakat daraufhin in Calciumcyanid und Ammoniak. *Union Chimique Française* glüht zur Erzeugung von Bariumcyanid ein Gemenge von Bariumcarbonat und Kohle in Gegenwart von Stickstoff bei 1100 bis 1400°²⁰⁰).

Für die Herstellung von Ferricyanverbindungen durch Oxydation von Ferrocyanverbindungen²⁰¹) siehe die geschützten Verfahren von *J. Schröter*²⁰²) sowie jenes der *Stickstoffwerke*²⁰³). [A. 96.]

¹⁹⁵) D. R. P. 490 710. Vgl. auch Brit. Pat. 320 733.

¹⁹⁶) Vgl. auch dazu *K. F. Couper*, Amer. Pat. 1 754 148.

¹⁹⁷) D. R. P. 505 208 und Schw. Pat. 135 738, 142 733 und 143 206. Vgl. auch Franz. Pat. 665 037.

¹⁹⁸) D. R. P. 525 185 und Schw. Pat. 141 748.

¹⁹⁹) D. R. P. 532 177. Vgl. auch D. R. P. 505 208 und 538 449, Schw. Pat. 135 738, 139 066 und Brit. Pat. 300 349.

²⁰⁰) Franz. Pat. 686 686.

²⁰¹) Siehe die Unters. von *Paweck* und *Hirsch*, Ztschr. Elektrochem. 34, 684 [1928].

²⁰²) D. R. P. 502 883 und 504 501, Brit. Pat. 314 956. Vgl. auch Amer. Pat. 1 732 117.

²⁰³) D. R. P. 534 365.

Über eine Methode zur Herstellung von Kolloiden und zur Hydrierung mit atomarem Wasserstoff.

Von Dr. ST. v. BOGDANDY, Prof. Dr. M. POLANYI und Dr. G. VESZI,

(Eingeg. 1. November 1932.)

(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Es ist bereits vor einigen Jahren in der Patentliteratur*) eine Einrichtung bekanntgegeben worden, die es ermöglicht, Flüssigkeiten mit atomaren Gasen oder Dämpfen in einer solchen Weise zusammenzubringen, daß neuartige Wirkungen eintreten. In den nachfolgenden Aufzeichnungen sind eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, die unter Benutzung derartiger Apparaturen gemacht worden sind und einen vorläufigen Versuch darstellen, die hierdurch gegebenen Möglichkeiten abzutasten. Da die Arbeit auf diesem Gebiet aus äußeren Gründen seit einiger Zeit eingestellt worden ist und vielleicht nicht bald wieder aufgenommen werden kann, erscheint es zweckmäßig, das bisher Gewonnene zu veröffentlichen, um eventuell für weitere Untersuchungen von anderer Seite Anhaltspunkte zu bieten.

Wir haben mit den in Rede stehenden Einrichtungen verschiedene Arbeitsgebiete behandelt, insbesondere die Herstellung kolloidaler Metallösungen und die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf organische Flüssigkeiten. Die Apparaturen, die zu diesen beiden Gruppen von Versuchen benutzt wurden, weisen natürlich, entsprechend der Verschiedenheit der Verwendungszwecke, konstruk-

tive Abwandlungen auf, sie basieren jedoch grundsätzlich auf demselben Prinzip. Wir werden diese Apparatur, entsprechend einem in unserem Institut eingebürgerten Sprachgebrauch, als „Molekül-Vermenger“ (M.V.) bezeichnen, welcher Ausdruck lediglich als eine lässige, abgekürzte Redeweise verstanden werden soll.

Prinzip des „Molekül-Vermengers“.

Das Prinzip des M.V. besteht darin, daß ein Strahl eines atomaren Gases oder Dampfes auf eine Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird, die sich ständig so rasch erneuert und fortbewegt, daß jeder Teil der Oberfläche höchstens mit einer unimolekularen Schicht beschlagen werden kann, so daß also jedes Element des Dampfstrahls auf eine frische, unbedeckte Flüssigkeitsoberfläche auftrifft. Hierdurch wird die Möglichkeit geboten, Gase oder Dämpfe in besonders feiner Verteilung zu einer besonders innigen Vermengung mit Flüssigkeiten zu bringen.

Dieses Prinzip wird konstruktiv in folgender Art verwirklicht (s. Abb. 1). In einem doppelwandigen Gefäß, welches durch einen Deckel luftdicht abgeschlossen wird und evakuiert werden kann, rotiert eine becherförmige Trommel, deren Boden an der Unterseite eine kleine Zentrifugalpumpe trägt. Diese saugt die zu beaufschlagende Flüssigkeit aus dem unteren Teil des Gefäßes an und drückt sie in die Trommel hinein, in welcher sie infolge der Zentrifugalkraft an den Wänden hochsteigt und oben in seitlicher Richtung herausgeschleudert wird,

*) D. R. P. 528 041.

so daß sie wieder zum Boden des Gefäßes zurückfließt, um den Kreislauf aufs neue zu beginnen. Im Innern der Trommel oberhalb des im Ruhezustand sich einstellenden Flüssigkeitsspiegels, ist die Quelle des zu dispergierenden Gases oder Dampfes so angebracht, daß die Oberfläche der im Betrieb sich einstellenden Flüssigkeitsschicht durch den Gas- oder Dampfstrahl beaufschlagt wird.

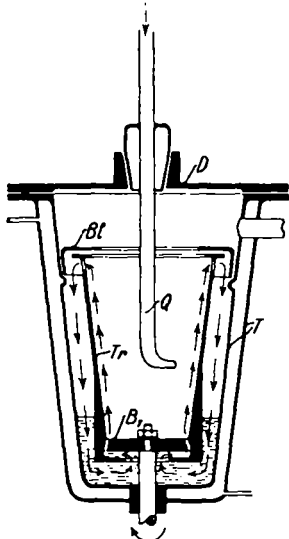


Abb. 1. Schema des „Molekül-Vermengers“. Das Prinzip der Apparatur besteht darin, den aus einer Quelle Q austretenden Dampf- oder Gasstrahl auf die in der rotierenden Trommel Tr befindliche Flüssigkeitsoberfläche hinzulenken, die sich ständig rasch erneuert, indem sie im Sinne der Pfeile bewegt wird.

Die Zirkulation der Flüssigkeit sorgt dauernd für die rasche Erneuerung der beaufschlagten Oberfläche, so daß, wie eine Überschlagsberechnung zeigt, jedes auftreffende Atom direkt auf die Flüssigkeit trifft und nicht etwa auf eine Haut, die sich aus dem Kondensat und den Reaktionsprodukten angesammelt hat.

Zur Herstellung von Kolloiden muß in den Molekül-Vermenger ein Ofen eingesetzt werden, welcher die dispergierende Substanz verdampfen läßt. Der Ofen kann entweder als Widerstandsofen oder auch, wenn es sich um die Verdampfung von Metallen handelt, als Lichtbogenofen ausgeführt werden. Die Versuche lassen sich sowohl im Hochvakuum (10^{-4} mm Hg) als auch in Gegenwart eines indifferenten Gases (H_2) durchführen.

Zum Studium der Einwirkung von aktivem Wasserstoff auf organische Flüssigkeit wird zweckmäßig in geschlossener Apparatur gearbeitet, wobei man den Wasserstoff mit 50 mm Druck mittels eines Elmo-

kompressors mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 l/s durch die Apparatur zirkulieren läßt und ihn, bevor er auf die Flüssigkeitsoberfläche trifft, einen Niederspannungs-Wolframbogen passieren läßt, so daß er teils im Bogen, teils an den weißglühenden Elektroden aktiviert wird¹⁾.

V Versuchsergebnisse.

1. Kolloidbildung.

Beim Auftreffen der untersuchten Metaldämpfe auf Oberflächen organischer Flüssigkeiten ist das Ergebnis je nach der Art des Metalles in zwei Punkten verschieden: 1. Die Metaldämpfe zeigen verschiedene Fähigkeit, in die Flüssigkeit einzudringen. Bei manchen Metallen wird ein großer Teil der auf die Flüssigkeitsoberfläche treffenden Atome reflektiert, bei anderen ist dieser Anteil wesentlich kleiner. 2. Der in die Flüssigkeit übergehende Anteil erweist ein verschiedenes Verhalten insofern, als er bei manchen Metallen in stabiler kolloidaler Form verteilt bleibt, während er sich bei anderen in Form eines lockeren, leicht wieder aufschüttelbaren Niederschlages allmählich absetzt.

Es ist bereits in einer früheren Mitteilung des einen von uns²⁾ eine Reihe von Metaldämpfen beschrieben

worden, die eine erhebliche Reflexion zeigen. Es sind dies Wismut, Cadmium, Zink, Thallium und Blei. Die Beobachtungen, welche bei der Herstellung von Kolloiden gemacht wurden, weisen darauf hin, daß eine ebenso starke Reflexion, wie bei diesen Metallen, auch bei allen anderen Metallen vorliegt, deren Flüchtigkeit nicht größer ist als die des Bleies (hiervon bildet allerdings Antimon eine Ausnahme, da es keine merkliche Reflexion zeigt). Demgegenüber steht eine Gruppe äußerst schwerflüchtiger Metalle: Kupfer, Silber, Gold, Zinn, die nur wenig reflektiert werden.

Dieselbe Einteilung, die hinsichtlich der Reflexion gilt, kennzeichnet die Stabilität der Verteilung des in die Flüssigkeit übergegangenen Metalles. Während die Gruppe der leichter flüchtigen Metalle sich in lockeren Niederschlägen abscheidet, bilden die schwerflüchtigen äußerst stabile Kolloide, die sich in ihrem Aufbau durch eine besondere Feinheit der Teilchen auszeichnen. Während nämlich die Kolloide der leichter flüchtigen Metalle ultramikroskopisch leicht auflösbar sind, bestehen die stabilen Kolloide der schwerflüchtigen Metalle hauptsächlich oder ganz aus höher dispersen, ultramikroskopisch einzeln nicht wahrnehmbaren Teilchen, deren Anwesenheit sich nur durch eine allgemeine Aufhellung des Gesichtsfeldes zeigt.

Besonders erwähnt sei das nach diesen Verfahren in Olivenöl hergestellte Goldsol. Der Goldgehalt betrug 0,3%, die Farbe war rubinrot; im Ultramikroskop waren keine Teilchen zu erkennen. Das Sol erwies sich als unbegrenzt beständig. Bei Erhitzung trat Teilchenvergrößerung und partielle Koagulation ein.

2. Einwirkung von atomarem Wasserstoff.

Es liegt in der Art unserer Anordnung begründet, daß mit ihrer Hilfe nur Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck der Behandlung mit atomarem Wasserstoff unterzogen werden konnten. Bei flüchtigen Stoffen werden nämlich infolge der hohen Zirkulationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zu große Mengen der Flüssigkeit aus dem M.V. in die Ausfriergefäße überführt. Unsere Versuche, die im allgemeinen nur orientierender Art waren, erstreckten sich auf Olivenöl, Ölsäure, m-Kresol, Chinolin, Nitrobenzol, Zimtaldehyd und Zimtsäureäthylester.

In allen diesen Fällen zeigt sich eine deutlich meßbare Druckabnahme des Wasserstoffes, die von Substanz zu Substanz etwas verschieden groß war, jedoch stets mehrere Millimeter pro Minute betrug. Bei dem Volumen des Apparates von etwa 7 l entsprach einem Millimeter Druckabnahme ein Wasserstoffverbrauch von etwa 10 n-cm³. Bei Olivenöl und Ölsäure, die etwas eingehender untersucht wurden, haben wir auch die Änderung der Jodzahl geprüft: sie zeigte eine mit der Wasserstoffaufnahme fortschreitende Verringerung. Eine Reihe diesbezüglicher Beobachtungen werden später eingehend geschildert. In dem Produkt der Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Ölsäure konnte Stearinsäure durch Destillation im Vakuum abgesondert und quantitativ nachgewiesen werden. Auch bei Behandlung von Chinolin konnte durch Vakuumdestillation das Hydrierungsprodukt — Dihydrochinolin — rein dargestellt werden. Als Nebenprodukt erhielten wir bei den Ölsäureversuchen nach der Vakuumdestillation einen schmiereartigen Kolbenrückstand, der als ein Polymerisationsprodukt anzusprechen war.

¹⁾ Anmerkung der Schriftleitung: Auf unsere Bitte ist die Arbeit in zwei Teile zerlegt worden, einen methodischen und einen apparativen, so daß dementsprechend Ausführliches über das Prinzip des Molekül-Vermengers und vor allem eine Beschreibung der Konstruktion mit Abbildungen in einem Aufsatz „Ein ‚Molekül-Vermenger‘ zur Herstellung von Kolloiden und zur Hydrierung mit atomarem Wasserstoff“ in Nr. 1 der „Chemischen Fabrik“ vom 4. 1. 1933 auf Seite 1 veröffentlicht ist.

²⁾ G. Vészt, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 211 [1930].

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Feststellungen von K. F. Bonhoeffer und P. Harteck³⁾, die sowohl die Hydrierung und Reduzierung organischer Verbindungen durch H-Atome wie auch deren polymerisierende Wirkung nachgewiesen haben.

Eine merkwürdige Erscheinung, die jedesmal auftrat, wenn mit atomarem Wasserstoff hydriert oder reduziert wurde, ist die Bildung von Acetylen. Wir fanden dieses Gas in dem Ausfriergefäß vor, das der aus dem Molekülvermenger entweichende Wasserstoff zu passieren hatte. Es wurde durch Bestimmung seiner Dampfdruckkurve sowie durch sein rotes Cuprosalz identifiziert; der Befund wurde in einigen Proben auch gasanalytisch bestätigt. Die Menge des gebildeten Acetylens war etwa 50 bis 200 cm³ pro Liter des vom Substrat aufgenommenen Wasserstoffs.

Bei einigen Versuchen mit Paraffinöl zeigte sich eine Zunahme des Wasserstoffdruckes in der Apparatur. Das steht in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Beobachtungen von Bonhoeffer und Harteck, welche nachgewiesen haben, daß Wasserstoffatome eine oxydierende Wirkung ausüben können, indem sie sich mit dem an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff zu Molekülen vereinigen. Diese Reaktion verläuft langsamer als die Hydrierung. Die Druckzunahme pro Minute beträgt etwa den fünften Teil derjenigen Druckabnahme, welche bei Einwirkung des aktiven Wasserstoffs auf Ölsäure in der gleichen Zeit eintritt. Nachstehend geben wir einen ausführlich registrierten Versuch wieder, der von Herrn E. Tiedemann mit einem Apparat durchgeführt wurde, den wir im Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns in Betrieb gehabt haben. Die Versuchsdaten hatten die folgenden Werte:

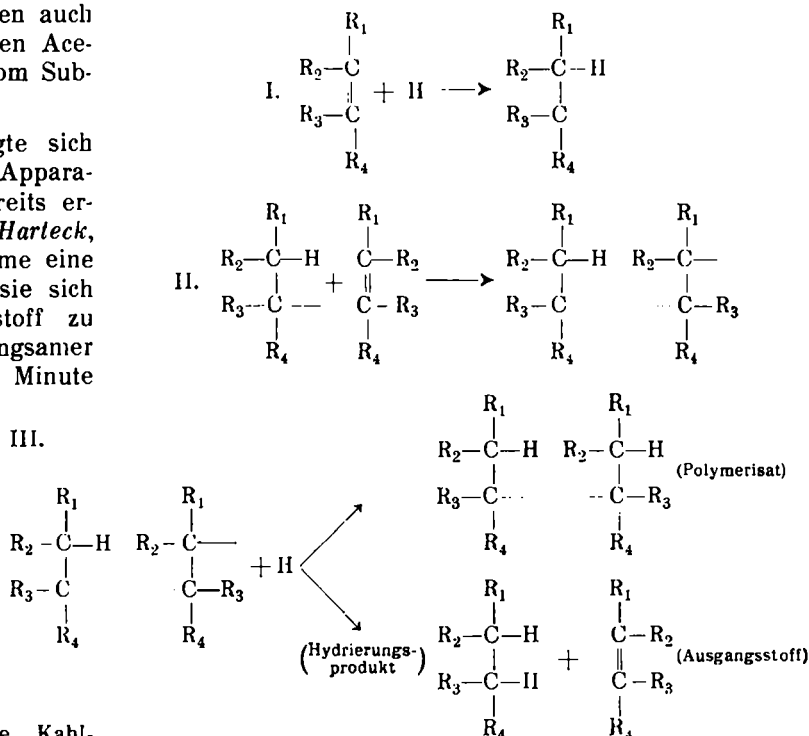
Apparaturvolumen: 7,01 l, Füllung: 558 g Ölsäure „Kahlbaum“. Temperatur: 40–60°. Ausgangsdruck des Wasserstoffs: 53 mm. Jedesmal, wenn der Druck infolge Wasserstoffverbrauchs auf 35 mm sank, wurden jeweils 159,4 cm³ frisches Gas zugeführt und damit der Druck wieder auf den Anfangswert gebracht. Gesamtdauer des Versuches: 15 h, 25 min, aufgenommen 2361 mm H₂ entspr. 133 Nachfüllungen; auf 0° und 760 mm reduziert 19,84 l. Es wurden Proben nach Absorption von je etwa 500 mm (d. h. etwa 4,2 l) H₂ entnommen und bei 0,1 mm Druck bis 300° Temperatur destilliert. Der Kolbenrückstand „Polymerisat“ wurde gewogen; im Destillat, das ein Gemisch von Ölsäure und Stearin war, wurde der Gehalt an Stearinsäure durch Bestimmung der Jodzahl (Ölsäure) berechnet.

Es ergab sich so:

	Polymerisat P	Stearinsäure S	P/S
Probe 1 . . .	16,2%	5,4%	1 : 3
Probe 2 . . .	25,6%	12,8%	1 : 2
Probe 3 . . .	37,5%	19,0%	1 : 2
Probe 4 . . .	52,8%	25,9%	1 : 2
Probe 5 . . .	61,6%	29,7%	1 : 2,1

Man sieht, daß Wasserstoffatome mit Ölsäuremolekülen so reagieren, daß auf ein zu Stearinsäure hydriertes Molekül eine Polymerisation zweier anderer Moleküle stattfindet. Dies stimmt mit dem Befund von

W. Nagel und E. Tiedemann (l. c.) überein, den diese bei Einwirkung von aktivem Wasserstoff auf Ölsäure unter ganz anderen Bedingungen (nämlich bei Verwendung einer Woodschen Entladungsröhre) erhielten. Es scheint also, daß bei Ausbildung dieser Verhältniszahl weder der Wasserstoffdruck noch die Größe des atomaren Anteils eine Rolle spielte. Eine solche Unempfindlichkeit des Mengenverhältnisses der Produkte gegen die Versuchsbedingungen führt zur Annahme, daß die Gabelung der Reaktionsfolge erst unmittelbar vor der Bildung der beiden Endprodukte erfolgt. Ein Schema, das dieser Forderung entspricht, wäre das folgende:



Um der Erfahrung ($P/S = \frac{1}{2}$) zu entsprechen, müßten die beiden Alternativreaktionen in (III) die gleichen Geschwindigkeitskonstanten haben.

Berechnet man nun für die einzelnen Etappen vor den Probeentnahmen die zur Bildung der jeweils neu hinzugekommenen Stearinsäure nötige Wasserstoffmenge und vergleicht diese mit der tatsächlich verbrauchten, so findet man:

	cm ³ H ₂ ber.	cm ³ H ₂ gef.	Überschuß
Probe 1 . . .	2374	4438	87 %
Probe 2 . . .	3186	4567	43 %
Probe 3 . . .	2619	3831	46,3%
Probe 4 . . .	2792	4307	57,8%
Probe 5 . . .	1483	2699	82 %

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Polymerisation tatsächlich — wie es der obige Reaktionsmechanismus verlangt — unter Aufnahme von Wasserstoff vor sich geht. Der hierauf entfallende „Überschuß“ ist aber stets erheblich kleiner als die theoretisch verlangten 100%. Der Ausfall könnte darauf beruhen, daß neben den bisher in Betracht gezogenen Reaktionen auch noch eine langsame (etwa in dem bei Paraffinöl beobachteten Tempo vor sich gehende) oxydierende Reaktion des atomaren Wasserstoffs vor sich geht, bei der Wasserstoff frei gemacht wird.

Unserem technischen Assistenten Herrn M. Schmalz danken wir für seine Unterstützung beim Aufbau der Apparatur und bei der Durchführung der Versuche.
[A. 95.]

³⁾ Ztschr. physikal. Chem., Haber-Band [1928], S. b.; vgl. auch H. v. Wartenberg u. G. Schultze, ebenda (B) 2, 1 [1929], sowie W. Nagel u. E. Tiedemann, Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern VIII, Heft 2, S. 187 [1929].