

Die Hydrierungsgeschwindigkeit (gemessen mit gewöhnlichem Warburg-Manometer) ist beim Mischungsverhältnis 1:1 am größten.

VII. Katalysatoren. Wir verwenden Platinoxid¹³⁾ und Palladiumoxyd¹⁴⁾, die vor Versuchsbeginn im Reaktionsgefäß reduziert und mit Wasserstoff gesättigt werden, ferner die Träger-Katalysatoren der Membranfilter-G. m. b. H., Göttingen, 7, 7a und 17 (Platin auf Kieselgel)¹⁴⁾. Diese sind für Carotinoide, Sterine u. a. hervorragend geeignet, aber bei gewissen stickstoffhaltigen basischen Verbindungen (Lactoflavin, Purine, Prodigiosin u. a.) unbrauchbar. In diesen Fällen sind Platin- und Palladiumoxyd überlegen. Für die Perhydrierung aromatischer Ringsysteme empfehlen wir dagegen nur die starken Kieselgel-Katalysatoren (13 und 17).

Abb. 3 zeigt, daß mit dem Kieselgel-Platin 17 die Perhydrierung von Stilben in Eisessig glatt gelingt, während sich mit Kieselgel-Platin 7 die Hydrierungsgeschwindigkeit nach Ab-

sättigung der aliphatischen Doppelbindung sehr stark verlangsamt.

Die besten Präparate von α -Carotin Schmp. 187° waren mit Platinoxid in Dekalin-Eisessig nicht zuverlässig zu perhydrieren, mit dem Trägerkatalysator 17 wurden genau 11 Mole H_2 aufgenommen (Abb. 4, 5), obwohl durch Kohlenwasserstoffe (Dekalin) die Aktivität der Trägerkatalysatoren herabgesetzt wird.

Der vergiftete Trägerkatalysator 7a soll nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn R. Köppen im allgemeinen Ketongruppen unverändert lassen. Bei den von uns untersuchten Carbonylpolyenen wurde in den meisten Fällen auch die CO-Gruppe, wenn auch langsam, so doch weitgehend angegriffen.

Die Verwendung der stärksten Kieselgelkontakte (Nr. 13 und 17) ist jedoch bei vielen von uns hydrierten Carbonylpolyenen der von PtO_2 vorzuziehen, da erstere im Gegensatz zu PtO_2 zuverlässige Endwerte für eine Hydrierung bis zur Alkoholstufe wenigstens bei höhermolekularen Polyenen ergeben.

In den Tabellen 1 bis 5 sind für die Ergebnisse, zu denen die beschriebene Methode führt, Beispiele angeführt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren besten Dank aus. [A. 15.]

Möglichkeiten der Phosgenbeseitigung beim thermischen Zerfall von Tetrachlorkohlenstoff¹⁾.

Von Professor Dr. E. BIESALSKI

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 25. Januar 1934.)

Der Tetrachlorkohlenstoff steht unter den bewährten chemischen Feuerlöschmitteln im Mengenverbrauch an erster Stelle, vor allem in U.S.A., wo bereits 1926 von 604 000 Feuerlöschern 324 000 Tetraapparate waren²⁾.

Den allgemein bekannten Vorzügen steht nun gegenüber, daß er bei höherer Temperatur katalytisch leicht zersetzlich und oxydierbar ist³⁾, insbesondere also in der Praxis des Feuerlöschens neben verhältnismäßig harmloser Chlorwasserstoff- und manchmal auch geringer Chlorbildung Phosgen erzeugt. Diese Phosgenmengen sind gering⁴⁾, doch ist bei der sehr großen Giftigkeit⁵⁾ das allgemeine Bestreben von jeher gewesen, den Tetrachlorkohlenstoff phosgenfrei zu machen, besonders dann, wenn er in geschlossenen Räumen, so im Bergwerk und bei mangelnder Luftzufuhr, sowie bei Alkohol-, Holz-, Öl-, Carbid- und anderen Bränden löschend verwendet werden soll.

Die bisherige Patentliteratur bringt überwiegend unzuverlässige Angaben, weshalb im folgenden noch einmal ganz allgemein die pyrogene Bildung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff und die Möglichkeiten einer Phosgenbeseitigung systematisch im Laboratoriumsversuch betrachtet, sowie unter Ausschaltung aller Fehlerquellen eine möglichst einwandfreie Prüfungsmethode festgestellt werden sollten.

Zur Bestimmung der Konstanz der Phosgenbildung dienten Vorversuche einfachster Art in einem schwer schmelzbaren Glasrohr mit einer 20 cm langen Kontaktschicht bei 450° und einer vorgelegten Waschflasche mit Tetrachlorkohlenstoff, durch die gereinigte und mäßig getrocknete Luft getrieben wurde, mit der zugleich die Zersetzungsprodukte in die Absorptionsanlage, bestehend aus drei U-Rohren⁶⁾, übergeführt wurden.

¹⁾ Mit Versuchen, die schon vor längerer Zeit in der Hauptsache von A. Pollack ausgeführt wurden.

²⁾ Vgl. E. Biesalski, diese Ztschr. 43, 603 [1930], u. Voigt, ebenda 41, 502 [1928].

³⁾ E. Biesalski, diese Ztschr. 37, 314 [1924]. Glaser u. Frisch, ebenda 41, 263 [1928]. Gesamte Literatur darüber siehe F. Wirth, Chem.-Ztg. 88, 615 [1925].

⁴⁾ Jahresber. d. Chem.-Techn. Reichsanstalt V/12 [1926], VI/57 [1927].

⁵⁾ U. a. F. Wirth, l. c.

Bei einer Verdampfung von 0,40–0,50 g CCl_4 in 15 min erbrachten von den angewandten Kontaksubstanzen Quarz, Glas, Porzellan, Ziegelstücke und Ton-scherben⁷⁾ nur letztere verhältnismäßig schnell und sicher die Konstanz der Phosgenausbeute, im Durchschnitt 9,55%. Die Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs ist also nicht nur durch die optimal wirkenden Metalle und Metallchloride auf dem Wege der Katalyse zu erreichen, sondern verhältnismäßig leicht auch durch keramische Materie aller Art, ja, wie schon früher gefunden wurde, verhältnismäßig hoch überhaupt durch Wandreaktion⁸⁾.

Da auch für das gebildete Phosgen bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit von 15 l Luft pro Stunde hohe Zersfallsanteile vorliegen können, galt es, die Bedingungen zu prüfen und einzuhalten, die zu konstanten Ergebnissen führen. Wir waren uns bewußt, daß der hier angewandte Luftüberschuß und die Strömungsgeschwindigkeit nicht den Verhältnissen der Praxis entsprachen. Insbesondere ist die Zusammensetzung des Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff und Zusatzstoff in der Waschflasche eine andere als die der Dämpfe im Rohr. Es genügt zwar, den Zusatz als solchen im Kontaktrohr nachzuweisen, solange er in geringen Mengen katalytisch wirksam sein soll. Werden aber leicht flüchtige Stoffe in größeren Mengen zugesetzt, muß jedesmal die wahre Zusammensetzung der mitgerissenen Dämpfe bestimmt werden, da die meisten der verwendeten binären Gemische s. Z. noch nicht untersucht waren und keine Zustandsdiagramme von ihnen vorlagen. Dennoch waren diese Vorversuche wertvoll, weil wir so schnell

⁶⁾ Sie enthalten der Reihe nach: Chlorcalcium, metall. Antimon und Zinkstaub für die Absorption von Wasser, Chlor und Salzsäure; das restierende Phosgen scheidet quantitativ beim Eintritt in zwei Waschflaschen mit acetonischer Jodnatrium-Lösung Jod aus, das mit $\frac{1}{10}$ Thiosulfat titriert werden kann. Dies Verfahren der Chem.-Techn. Reichsanstalt (Jahresber. VI, l. c.) arbeitet einwandfrei und muß nur da der älteren Bestimmung nach Kling und Schmutz (Compt. rend. Acad. Sciences 168, 773; Chem. Ztrbl. 1919, IV, 257) weichen, wo schwefelhaltige Zusätze verwendet werden. Siehe Neuere an Analytischem auch bei: Olsen u. Mitarb., Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 3, 189 [1931]; Kölliker, Chem. Fabrik 6, 300 [1933].

⁷⁾ Etwa in Erbsengröße; gröbere Stücke in geringerer Menge ergeben natürlich viel niedrigere Ausbeuten (s. diese Ztschr. 37, l. c.).

⁸⁾ Ebenda.

und einfach eine Vorschau für unsere eigentlichen, der Praxis weit näher kommenden späteren Versuche erhielten.

Für die Beseitigung des Phosgens müssen also geeignete Zusätze so wirken, daß sie den Zerfall des gebildeten Phosgens beschleunigen oder seine Bildung überhaupt verhindern. Wichtig ist hier, daß bei bestimmten Verhältnissen Phosgen bei 500° zu 60%, bei 600° zu rund 90% in Kohlenoxyd und Chlor zerfallen kann⁹⁾; ferner, daß es sehr schnell die Erhitzungszone passiert und sich so vor der Zerstörung bewahrt. Auch müssen chemische Reaktionen im Gasraum, und zwar durch Kondensation¹⁰⁾, oder Verseifung in den Kreis der Beobachtung gezogen werden.

Von den in den Vorversuchen angewandten Katalysatoren, wie Chlor- und Bromkohlenwasserstoffe¹¹⁾, JCl_3 , SiCl_4 , Acetonitril, S, CS_2 und Thiophen, alle in zweiprozentigen Zusätzen, entsprach keiner den Ansprüchen, im Gegenteil erbrachten C_2Cl_4 und SiCl_4 Erhöhungen des Phosgengehaltes, besonders Äthylbromid, von dem in der Literatur das Gegenteil behauptet wird. Nickelcarbonyl (4%) sowie Eisencarbonyl (5%), die oxydationshemmend wirken sollten, ergaben nur eine vorübergehende Verminderung (Bildung von FeCl_3 !). Äthyl- und Methylalkohol (5%) erwartungsgemäß eine erhebliche Steigerung des Phosgens.

Aussichtsreich erschien nummehr nur die Verseifung mit Basen: Ammoniak¹²⁾ (0,2% in CCl_4) bewirkte eine Abnahme des Phosgens von 9,2 auf 1,2%, war aber immer nur im Anfang wirksam, da es sich bald verflüchtigte. Von den weniger flüchtigen und meist stärker basischen Aminen, wie Äthylamin, Di- und Triäthylamin — dieses zersetzt sich bereits in den Waschflaschen —, Propylamin, Isobutylamin, führte nur Diäthylamin (20%) restlose Verseifung des Phosgens herbei; hier ergab sich im Rohr eine Gaszusammensetzung von 33,5% Amin und 66,5% CCl_4 .

Für den Hauptversuch wurde ein Normalprüfungsapparat konstruiert, der unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen die Untersuchung aller phosgenzerstörenden Tetrachlorkohlenstoffmischungen erlaubt und standardisiert. Bedingung war, daß in immer demselben Ausmaß eine bestimmte Menge CCl_4 mit oder ohne Zusatz durch Verspritzen auf eine gleichmäßig erhitzte Fläche verdampft und sich zersetzt, und daß die Reaktionsprodukte die am stärksten erhitzte Zone sofort verlassen können.

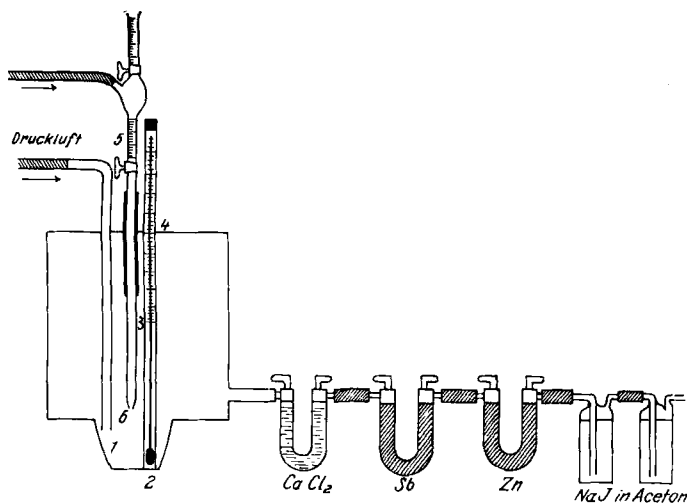


Abb. 1.

Die Versuchsanordnung (Abb. 1) bestand aus einem Kasten aus starkem Eisenblech in den Abmessungen 25. 25. 25 cm, an dessen unterer Fläche ein Stahltiegel (1) an-

⁹⁾ Bodenstein u. Demant, Ztschr. physikal. Chem. **61**, 437.

¹⁰⁾ Hier käme wohl nur Reaktion mit Alkoholen unter Bildung von Chlorkohlensäureestern in Frage.

¹¹⁾ U. a. CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2HCl_5 , CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

¹²⁾ S. a. Jahresber. d. Chem.-Techn. Reichsanstalt **VIII**, 84 [1929] und Patentliteratur.

geschweißt war. Der Tiegel wurde auf 450° konstant erhitzt, am Boden (2) gemessen, in der Mitte des Kastens (3) war die Temperatur 210°, am Dach (4) 180°. Durch den ganzen Eisenkasten wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 l/h ein konstanter Luftstrom geleitet; die Reaktionsprodukte passierten mit ihm die schon beschriebene Absorptionsanlage. Die Flüssigkeit verspritzte man mittels Druckluft aus einer kalibrierten Pipette (5), deren Ende fast bis zum Rand des Tiegels führte. Mit 0,5 at Überdruck (bei dem sehr flüchtigen Ammoniak 0,8 at) wurden im Laufe von 6 min etwa 1,5 bis 2 cm³ Flüssigkeit verspritzt, in Abständen von je 3 min Pause; um alle Reaktionsprodukte mit Luft auszutreiben, waren bei Anwendung besonderer Vorsicht 2 h erforderlich. Nur unter peinlicher Einhaltung dieser Bedingungen gelang es, konstante Phosgenwerte zu erhalten, nämlich $7,0 \pm 0,3\%$; daraus ersieht man ohne weiteres, wie leicht bei Phosgenbestimmungen dieser Art irreführende Ergebnisse entstehen können. Das Maximum der Phosgenbildung lag in dieser Apparatur bei etwa 600°, weil eine schnelle Abführung aus der Zersetzungszone ermöglicht war.

Wie vorausszusehen, ergaben auch hier Zusätze, die katalytisch wirken sollten, keine Veränderung, so CCl_4 -Lösungen mit 0,6 bis 1% Schwefel, Jodtrichlorid und Jod sowie eine Lösung, die mit Hexamethylentetramin gesättigt war. Cer(III)-salze, die nach früheren Beobachtungen mehr Chlor und wenig Phosgen zu liefern schienen, versagten hier gänzlich. Bleitetraäthyl, das zunächst katalytisch wirken sollte, bewirkte erst bei einem Zusatz von 15% eine Minderung, d. h. Phosgenwerte von 4%. Da aber die Phosgenmengen erst mit stark wachsenden Zusätzen abnehmen, wird auch hier chemische Reaktion im Gasraum vorliegen.

Bei den Verseifungsreaktionen untersuchten wir zuerst eine Suspension von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff. Kleinere Wassermengen bis zu 5% wirkten verseifend; größere Wassermengen ergaben eine wesentliche Verminderung des Phosgens (bei 2,5% Wasser 8,2% Phosgen, bei 9% Wasser 5,4% Phosgen), doch haben diese wenig beständigen Suspensionen keine praktische Bedeutung.

Ammoniak enttäuschte in dieser Apparatur, auch wenn man seine Löslichkeit in CCl_4 durch verschiedene Zusätze steigerte (s. Tab. 1 u. 3); unter diesen bewirkten übrigens hochsiedende Kohlenwasserstoffe keine Zunahme der Löslichkeit.

Unter Hinzuziehung der chlorierten Kohlenwasserstoffe oder ihrer Gemische mit Tetrachlorkohlenstoff (s. Tab. 2) ergab sich dann, daß eine Mischung von CCl_4 und CHCl_3 1 : 1 zwar 1,3 Teile Ammoniak bei gewöhnlichem Druck und Temperatur aufnehmen konnte, doch war auch diese Ammoniaksteigerung und die in Chloroform nicht imstande, den Phosgengehalt von 7 auf weniger als 2% herunterzudrücken (s. Tab. 3).

Auch Anilin, Dimethylanilin und Pyridin waren unwirksam; Diäthylamin wirkte im Gegensatz zum Vorversuch optimal erst nach Zugabe von 30%. Allein Methylamin mit nur 15% Zusatz zeigte volle Wirkung und beseitigte das Phosgen verhältnismäßig am leichtesten (s. Tab. 4).

Eine wirksame Phosgenbeseitigung ist also nur mit Hilfe einer chemischen Reaktion im Gasraum durch Verseifung zu erreichen. Geeignet sind Stoffe bestimmter Basizität mit günstigem Siedepunkt, d. h. Stoffe, die bei etwa der gleichen Temperatur wie Phosgen gasförmig werden und dieses in statu nascendi sofort angreifen (s. Tab. 5).

Tabelle 1.

Zusatz von Alkoholen und NH_3 zu CCl_4	% Phosgen
10% Methylalkohol	11,4
	12,3
10% Methylalkohol + 2,5% Ammoniak	8,0
	8,2
10% Äthylalkohol	11,1
	10,9
10% Äthylalkohol + 2,0% Ammoniak	8,4
	8,5
10% Cyclohexanol	9,5
	9,9
	9,9
10% Cyclohexanol + 0,5% Ammoniak	8,5
	8,7

²⁾ Goris u. Larsonneau, Bull. Sciences pharmacol. 28, 497 [1921].