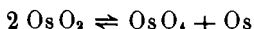


Bei noch höherer Temperatur zerfällt das Oxyd nach der Gleichung:



in Osmiumtetroxyd und Osmium. Hält man den Partialdruck des ersteren auf etwa 100 mm, so kann der Zerfall bis etwa 650° hintangehalten werden.

76. Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg: Über die Darstellung des Kohlensuboxydes aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Februar 1917).

Die Darstellung des C_3O_2 nach Diels aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd¹⁾ läßt sich technisch verbessern, indem man das C_3O_2 der Einwirkung des Phosphorpentoxydes möglichst rasch entzieht, und indem man sich bei der Isolierung des C_3O_2 aus dem zunächst entstehenden C_3O_2 - CO_2 -Gemisch der von uns für alle ähnlichen Fälle empfohlenen²⁾ Tensionsmessung bedient.

Die Malonsäure spaltet sich bei der Reaktion im wesentlichen 1. in Kohlensuboxyd und Wasser ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 2. in Essigsäure und Kohlendioxyd ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CO}_2$). Bisher führte man die schlechte Ausbeute an C_3O_2 auf das Überwiegen der Reaktion 2 zurück. Quantitative Untersuchungen zeigten uns jetzt, daß die Sache anders liegt. Es gehen offenbar große Mengen C_3O_2 verloren, weil sich dieses in Berührung mit Phosphorpentoxyd überaus schnell zu seinem roten Polymeren kondensiert. Ein andrer kleinerer Teil verschwindet vielleicht, weil er mit der Essigsäure reagiert³⁾.

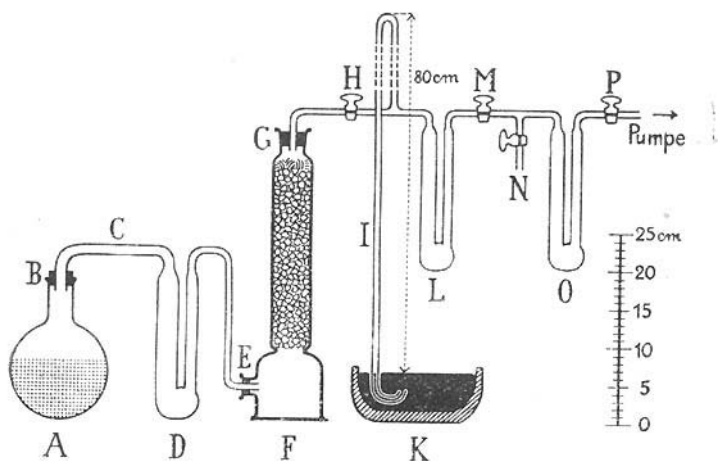
Unsere Apparatur (s. d. Abbildung) besteht aus dem 1-L-Kolben A, dem mindestens 10 mm weiten Verbindungsrohr C, dem geräumigen

¹⁾ Vergl. Diels und Wolff, B. 39, 689 [1906], Diels und Meyerheim, B. 40, 355 [1907], Diels und Blumberg, B. 41, 82 [1908], Diels und Lalin, B. 41, 3426 [1908]. Für die praktische Darstellung von reinem C_3O_2 bleibt dieses Verfahren wohl den später angegebenen (Staudinger und Klever, B. 41, 906 [1908]; Staudinger und Bereza, B. 41, 4461 [1908]; Ott, B. 47, 2388 [1914]) überlegen. Die erforderliche gepulverte, trockene Malonsäure ist von Merck gebrauchsfertig zu beziehen.

²⁾ Vergl. Stock, B. 47, 154 [1914].

³⁾ Diels und Lalin, l. c.

U-Rohr D₂ (stärkerer Schenkel: 3 cm weit), dem großen, mit frisch ausgeglühtem Calciumoxyd (erbsengroße Stücke) beschickten Trockenturm F, den Hähnen H, M, N, P, dem als Manometer und zur Gasableitung dienenden, in der Schale K unter Quecksilber endenden, 80 cm langen Rohr J¹⁾ und den zwei U-Rohren L und O. B ist ein durch leichtes Einfetten gedichteter Gummistopfen; E und G sind mit Marineleim überzogene Korke. Im übrigen sind alle Apparateile durch Verblasen oder Verkitten mit einander gasdicht verbunden. An P schließt sich eine Luftpumpe an (Leistung: Vakuum von etwa $\frac{1}{10}$ mm; auf die Pumpgeschwindigkeit kommt es weniger an).



Die wesentlichen Operationen sind in Kürze: Gründliches Mischen von 20 g Malonsäure, 40 g ausgeglühtem Seesand und 200 g frischem, nicht klumpendem Phosphorpentoxyd²⁾ im Kolben A. Vollständiges Evakuieren der Apparatur; Schließen von P; mehrstündiges Stehenlassen zur Entfernung aller Feuchtigkeit und zur Prüfung auf vollständige Dichtheit. Ingangsetzen der Pumpe; Öffnen von P; Kühlen von D in flüssiger Luft. Erhitzen von A in einem auf 140° vorgewärmten Ölbad. Nach 1 Stunde (Badtemperatur zwischen 140° und 150°) ist die Zersetzung der Malonsäure beendet. Alles Flüchtige ist schnellstens nach D destilliert; wegen der Weite des Rohres C überschreitet der Druck im Kolben A niemals einige Zehntel mm. Entfernen des

¹⁾ Zweckmäßig wird neben J ein gleichfalls in die Schale K tauchendes Vergleichsbarometer angebracht.

²⁾ Dies sind die von Diels und Blumberg vorgeschriebenen Substanzmengen.

Ölbades; Schließen von P; Abstellen der Pumpe; Einlassen getrockneter Luft durch N in die Apparatur; Abnehmen des Kolbens A; Verschließen des offenen Endes von C mit einem gefetteten Gummistopfen; Evakuieren der Apparatur bis auf einige cm Druck; Schließen von P; Kühlen von L in flüssiger Luft; möglichst langsames Destillieren des Inhaltes von D durch den Kalkturm nach L (Luftbad allmählich senken; aufpassen, daß sich L nicht verstopft). Der Kalk hält Essigsäure und andre die Haltbarkeit des C_3O_2 herabsetzende Verunreinigungen zurück¹⁾. Vollständiges Evakuieren. Es folgt die Fraktionierung des in L kondensierten Gemisches von C_3O_2 (Siedepunkt $+6^\circ$) und CO_2 (-78°). Man schließt H, bringt L in ein Alkoholbad von -115° bis -110° ²⁾ und kühlt O in flüssiger Luft. Der Inhalt von L (Tension: anfangs einige cm) bleibt, solange er noch viel CO_2 enthält, fest, was den Erfolg der Fraktionierung erschwert; man schmilzt ihn deshalb nach einigen Minuten zusammen (M schließen, L unter Beobachten des Druckes am Manometer G vorübergehend warm werden lassen, M erst öffnen, nachdem sich die Substanz in L wieder auf die Temperatur des Alkoholbades abgekühlt hat) und setzt unter häufigem Schütteln von L das Destillieren fort, indem man von Zeit zu Zeit die Tension des Rückstandes prüft. Wenn diese bei der tiefen Temperatur nur noch einige Zehntel mm beträgt, bestimmt man sie auch bei 0° . Liegt die 0° -Tension zwischen 60 und 59 cm, so besteht der Rückstand in L aus praktisch reinem C_3O_2 . Das ganze Fraktionieren dauert etwa $\frac{3}{4}$ Stunde.

Man kann dem Apparat nun durch J hindurch nach Belieben C_3O_2 entnehmen, indem man L über den Siedepunkt des C_3O_2 erwärmt und das entweichende Gas über Quecksilber auffängt. In der Zwischenzeit kühlt man L in Eis oder, falls der C_3O_2 -Vorrat länger (mehrere Tage) aufgehoben werden soll, in Kohlendioxyd oder flüssiger Luft. Der schließlich in L bleibende Gasrest ist mit Luft von Hahn N aus herauszudrücken.

Ausbeute an praktisch reinem, in L gesammeltem C_3O_2 bei einer nach dieser Vorschrift durchgeführten Darstellung: 968 ccm Gas³⁾ = 2.94 g. Die ersten hiervon entnommenen 40 ccm Gas enthielten noch 0.5 ccm CO_2 , die zweiten 40 ccm 0.2 ccm CO_2 ; der Rest war CO_2 -frei. Der Vorlauf im U-Rohr O erwies sich nach dem Vergasen

¹⁾ Kohlendioxyd absorbiert er übrigens entgegen der Annahme von Diels und Blumberg nicht.

²⁾ Flüssige Luft unter Rühren in Alkohol fließen lassen, bis dieser leimartig zähflüssig ist; Thermometer unnötig.

³⁾ Alle Gasvolumina auf 0° und 760 mm reduziert; Drucke in Quecksilber von Zimmertemperatur.

als ein Gemisch von 1188 ccm CO_2 und 114 ccm C_3O_2 . C_3O_2 -Verlust bei der Trennung von CO_2 also rd. 10%. Insgesamt erhalten: 1081 ccm = 3.28 g C_3O_2 und 1189 ccm = 2.35 g CO_2 . Danach waren 25% der angewandten 20 g Malonsäure in Kohlensuboxyd und Wasser, 28% in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfallen. Man kann annehmen, daß auch die übrigen 47% die Kohlensuboxyd-Spaltung erlitten, daß aber das dabei gebildete C_3O_2 teils mit der Essigsäure reagierte, zum größeren Teile sich unter dem Einflusse des Phosphorpentoxydes polymerisierte.

Mit der beschriebenen Apparatur, die übrigens auch zur Darstellung, Isolierung und Aufbewahrung anderer leicht kondensierbarer Gase zu verwenden ist, kann man im Kolben A zunächst hinter einander mehrere Portionen Malonsäure-Phosphorpentoxyd verarbeiten, ehe man die Kondensate gemeinsam weiter behandelt.

Die Ausbeuten an C_3O_2 sinken um $\frac{1}{2}$ und mehr¹⁾, wenn der Druck im Kolben A bei der Darstellung infolge Hemmung der Gasableitung steigt und das C_3O_2 daher länger mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung bleibt. Um dies zu verhindern, haben wir Rohr C so weit gewählt und den Kalkturm F hinter U-Rohr D gelegt. Dagegen sind die Ausbeuten wenig abhängig von der Reaktionstemperatur und bleiben sich bei Ölbad-Temperaturen zwischen 110° und 155° fast gleich.

Schmelzpunkt des reinen C_3O_2 : -111.3° (mit dem kürzlich beschriebenen²⁾ Apparat bestimmt; Thermometer beim benachbarten Schmelzpunkt des Schwefelkohlenstoffes, -112.4° , geeicht).

Tensionen:	-100°	-93.5°	-81.2°	-74.5°	-69.7°	-64.0°	-59.7°
	0.1	0.15	0.4	0.8	1.15	1.8	2.5 cm
-53.7°	-49.0°	-44.6°	-38.7°	-35.0°	-28.5°	-25.0°	-20.5°
3.35	5.0	6.2	8.9	11	16	19	23
-13.0°	-8.5°	-5.4°	-2.5°	0°	$+2.4^\circ$	$+4.4^\circ$	$+6.0^\circ$
33	41	47	53	59	65	70	75 cm.

Genau 0° -Tension: 587 bis 589 mm.

Die Polymerisierung des gasförmigen C_3O_2 zu den roten, wasserlöslichen Kondensationsprodukten ist ausgesprochen autokatalytischer Art. Sie bleibt bei Zimmertemperatur oft tagelang aus, geht aber, einmal eingeleitet, in 24 Stunden zu Ende. Reines C_3O_2 hinterläßt nicht den geringsten Gasrest. Ein Einfluß des Lichtes ist nicht deutlich zu erkennen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Beschaffenheit der Gefäßoberfläche ab; vereinzelt leichte Abscheidungen

¹⁾ Das ist etwa auf die nach der früheren Arbeitsweise zu erhaltende C_3O_2 -Menge.

²⁾ Stock, B. 50, 156 [1917].

des Polymeren werden zu dicken Beschlägen »entwickelt«. Unter vermindertem Druck oder z. B. mit CO_2 verdünnt, ist C_3O_2 wesentlich beständiger.

Gegenwart von Phosphorpentoxyd beschleunigt die Polymerisierung außerordentlich. Wir brachten 100 ccm C_3O_2 mit 4 g Phosphorpentoxyd, die sich, auf Glaswolle verteilt, in einem zunächst evakuierten Rohre befanden, in Berührung: das C_3O_2 verschwand in Bruchteilen einer Minute unter Wärmeentwicklung und Rotfärbung des Phosphoroxides restlos. Die Heftigkeit dieser Reaktion muß die Ausbeute bei der Darstellung aufs ungünstigste beeinflussen.

C_3O_2 löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und in Xylol. 34 ccm Gas wurden über Quecksilber von 0.8 ccm CS_2 bei 24° vollständig absorbiert; die Lösung blieb tagelang klar. Einige Zehntel ccm Xylol nahmen 16 ccm Gas auf.

Mit Wasser liefert C_3O_2 -Gas quantitativ Malonsäure. Reines C_3O_2 wird von wenigen Tropfen Wasser in einer Stunde völlig absorbiert: Bei Mischungen mit andren Gasen, z. B. mit Kohlendioxyd, ist die Reaktion in 24 Stunden beendet, so daß sie sich zu einer sehr genauen analytischen Bestimmung des C_3O_2 eignet. Beleganalysen:

1. 17.40 ccm $\text{C}_3\text{O}_2 + 0.30$ ccm CO_2 . Dazu 0.2 ccm Wasser. Gasrest nach 24 Stunden: 0.18 ccm. 0.2 ccm Wasser lösen (23°) 0.16 ccm CO_2 . Also wiedergefunden: 0.34 ccm CO_2 .

2. 9.29 ccm $\text{C}_3\text{O}_2 + 9.82$ ccm CO_2 . Dazu einige Tropfen Wasser. Nach 24 Stunden Rückstand von 9.87 ccm CO_2 (auf Trockenheit reduziert).

3. 0.35 ccm $\text{C}_3\text{O}_2 + 16.87$ ccm CO_2 . Dazu 0.1 ccm Wasser. Nach 24 Stunden: 16.94 ccm Gas (trocken; Wasser-Löslichkeit des CO_2 berücksichtigt).

Nach diesem Verfahren führten wir die oben angegebenen Analysen der C_3O_2 - CO_2 -Gemische aus. Bei den Ausbeutebestimmungen brachten wir das zu analysierende Gas in einen großen mit einem Manometer versehenen Kolben von bekanntem Volumen, lasen Druck und Temperatur ab, gaben in den Kolben einige ccm Wasser und bestimmten täglich die Menge des noch vorhandenen Gases. Diese verkleinerte sich nach einigen Tagen nicht mehr, nachdem alles C_3O_2 in Malonsäure übergegangen war. Die Wasseraufnahme vollzog sich hier ziemlich langsam, weil das C_3O_2 -Gas unter kleinem Druck stand.