

und Boes¹⁾ früher festgestellt haben. Die Menge des *p*-Kresols in dem *m*-Kresol betrug schätzungsweise $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$.

Zur Gewinnung von ganz reinem *m*-Kresol wurde daher das alte Verfahren von Staedel und Kolb²⁾ benutzt (Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Thymol) und das so gewonnene reine *m*-Kresol vom Sdp. 202—203° der Kondensation mit dem Cyanhydrin unterworfen.

20 g *o*-Methoxy-mandelsäurenitril wurden mit 20 g *m*-Kresol gemischt und mit 75 ccm 82-prozentiger Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 20 Minuten wurde in Wasser gegossen, die bald erhärtende Masse tüchtig mit heißem Wasser ausgewaschen und das völlig stickstofffreie Produkt sofort aus Alkohol krystallisiert. Nach kurzem Stehen schieden sich glitzernde Krystalle aus der Lösung aus, die bei 101—106° schmolzen, aber nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bereits den Schmp. 120—121° zeigten. Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem früher dargestellten und ebenfalls aus Alkohol gereinigten Lacton gab keine Depression mehr. Die Analyse entsprach jetzt der richtig berechneten Formel.

0.1220 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.60, H 5.50.

Gef. » 75.49, » 5.62.³⁾

Rostock, August 1912.

329. Friedrich Meyer: Reduktionen und Reaktionen in umgekehrten Flammen. I. (vorläufige) Mitteilung: Reduktion von Chloriden in der Chlorknallgas-Flamme.

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Die bei sehr hohen Temperaturen verlaufenden chemischen Reaktionen liefern fast nie reine Reaktionsprodukte, da in der Regel die Gefäßwände, die Heizkörper oder die Heizgase mitreagieren. Diese unliebsamen Nebenreaktionen treten ganz besonders stark bei Reduktionen oder beim Bearbeiten reduzierender Substanzen auf, weil unsere meisten besonders feuerfesten Gefäßmaterialien aus Oxydationsprodukten bestehen.

Die vorliegende Arbeit stellt nun die ersten Anfänge einer Methode dar, welche es gestattet, wenigstens bei einer Reihe von

¹⁾ B. 33, 3018 [1900]. ²⁾ A. 259, 209 [1890].

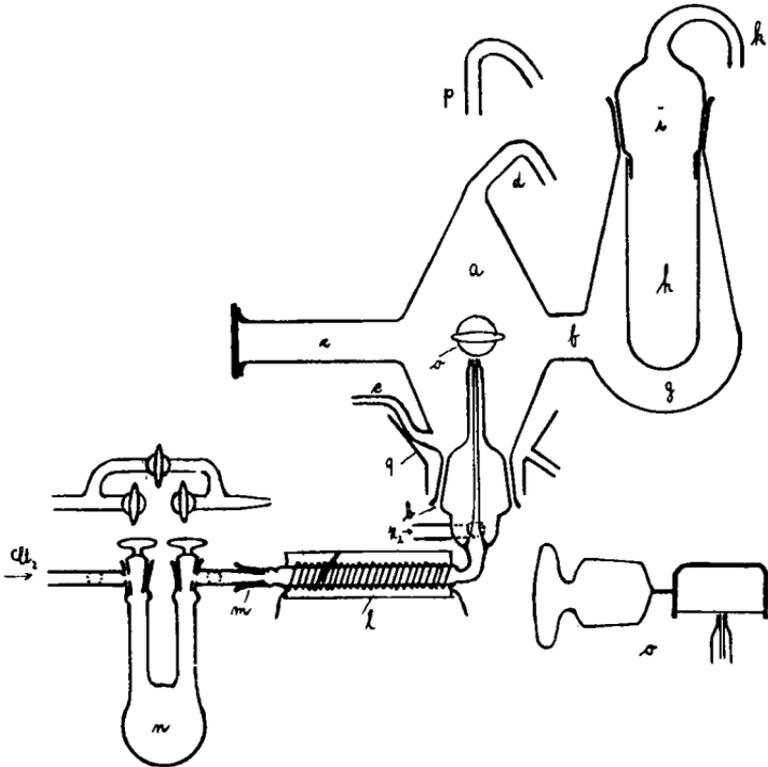
³⁾ Früher gefunden: C 74.36, H 5.01%.

Reaktionen, die beanstandeten Mängel ganz zu vermeiden. Sie betrifft zunächst die Reduktion flüchtiger Chloride durch Wasserstoff. Diese Reduktionen führt man, falls die Reaktion nicht umkehrbar ist, in der Regel so aus, daß man das Gemisch des Chlorides mit überschüssigem Wasserstoff durch ein glühendes Porzellanrohr leitet. Dabei setzt sich das Reduktionsprodukt, falls es schwer flüchtig ist, in dem Rohr selbst ab, anderenfalls wird es in einer Vorlage aufgefangen. Abgesehen von dem letzteren günstigeren Fall, bleibt das Reaktionsprodukt, das meistens selbst ein starkes Reduktionsmittel darstellt, lange Zeit mit der glühenden Rohrwandung in Berührung, wodurch es, namentlich wenn die zur Reduktion nötige Temperatur hoch ist, stark verunreinigt wird. Die Reaktionstemperatur selbst kann hierbei nicht weit über 1000° gesteigert werden, weil einmal die Glasur des Porzellans erweicht und andererseits unsere gesamten Gefäßmaterialien oberhalb dieser Temperatur anfangen, gasdurchlässig zu werden. Handelt es sich um umkehrbare Reaktionen, so benutzt man entweder denselben Apparat und erhält dann am kalten Ende des Rohres das Reaktionsprodukt in sehr schlechter Ausbeute, stark verunreinigt mit dem Ausgangsmaterial; oder man benutzt das sogenannte kaltwarme Rohr von St. Claire-Deville, das aus zwei konzentrisch angeordneten Röhren besteht, von denen die eine (in diesem Falle zweckmäßig die innere) auf hohe Temperatur gebracht, während die andere (äußere) gut gekühlt wird. Die Ausbeuten sind hier erheblich besser, doch fällt, da das eine Rohr gekühlt ist, ein großer Teil des Ausgangsmaterials mit dem Reduktionsprodukt zusammen aus dem Reaktionsgemisch aus. Man ist im letzteren Fall, um einen möglichst hohen Temperaturabfall zu erhalten, häufig gezwungen, mit dem nackten Heizkörper zu arbeiten, wodurch dann noch eine Möglichkeit mehr vorhanden ist, das Reaktionsprodukt zu verunreinigen.

Die Lösung der mir gestellten Aufgabe gelang durch die Anwendung einer Erscheinung, die bis jetzt kaum irgendwelche praktische Bedeutung erlangt hat, nämlich die der umgekehrten Flamme. Ich ging dabei von der Überlegung aus, daß der Außensaum einer umgekehrten Flamme, im Gegensatz zu dem stark oxydierend wirkenden einer normalen Flamme, ein starker Reduktionsraum sein müsse, und daß Substanzen, die von innen her durch eine solche Flamme hindurchwanderten, reduziert und in der aus dem Reduktionsmittel gebildeten Atmosphäre im reduzierten Zustande verbleiben würden. Handelt es sich wie hier um reine Reduktionen und soll jede Nebenreaktion ausgeschlossen werden, so muß das als Heizmittel dienende Verbrennungsprodukt der Flamme mit einem der bei der

Reduktion des zu untersuchenden Körpers auftretenden Produkte identisch sein. Hierdurch war für die Reduktion der Chloride die Verwendung der Chlorwasserstoff-Flamme gegeben. Die neue Reduktionsmethode läuft daher darauf hinaus, ein Gemisch von Chlor und vergastem Chlorid in einer Wasserstoff-Atmosphäre brennen zu lassen, wobei diese Flamme dann gleichsam rußend, das in der Regel feste Reduktionsprodukt abscheidet.

Der bei diesen vorläufigen Versuchen angewandte Apparat ist folgendermaßen eingerichtet:



Die Wasserstoff-Atmosphäre wird durch das doppelkonische Gefäß *a* (von ca. 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe) gebildet. Die Form gestattet ein besonders leichtes und schnelles Entfernen des an den Wänden haftenden Reaktionsproduktes durch den weiten (30 mm) Schliff bei *b*. Der durch eine plane Platte verschlossene, 2 cm weite, 8 cm lange Tubus *c* dient einerseits als Halter, andererseits ermöglicht er die Beobachtung der Flamme während der Reaktion, da erfahrungsgemäß in einen solchen Tubus die Reaktionsprodukte nicht weit eindringen. Die Ansätze *d* und *e* dienen zum Füllen des Apparates mit

Wasserstoff vor Beginn der Reaktion, *f* und das sich daran anschließende Gefäß *g* zum Sammeln der während der Reaktion durch den lebhaften Gasstrom (der dann durch *f*, *g*, *h*, *i* und *k* entweicht) mit fortgerissenen Hauptmenge des Reaktionsproduktes. Das Reaktionsprodukt sammelt sich auf dem Papierfilter *h*, einer Extraktionshülse, an, welche durch den Schliff *i* (von 40 mm Weite) in das Gefäß eingesetzt ist. Durch der Schliff *b* wird der wichtigste Teil des Apparates, die aus Quarzglas gefertigten Zuführungen für das Chlor-Chlorid-Gemisch und den während der Reaktion benötigten Wasserstoff, eingeführt. Die Zuführungen bestehen aus zwei konzentrischen Röhren, von denen die innere, für das Chlor-Chlorid-Gemisch bestimmte, eine lichte Weite von 2,5 mm hat. Die äußere Röhre, welche gleichzeitig zum Schliff ausgebildet ist, hat eine Weite von ca. 6–7 mm, nähert sich aber an der Mündung dem inneren Rohr bis auf ca. $\frac{1}{2}$ mm. Durch diesen kleinen Abstand wird eine sehr große Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs (ca. 4–5 m/sek.) erzielt, welche, wie ich später zeigen will, für manche Reaktionen besonders günstig ist. Die Zuführung des gesamten, während der Reaktion gebrauchten Wasserstoffs durch ein zur Flamme konzentrisch angeordnetes Rohr hat einmal den Zweck, eine ruhig und stabil brennende Flamme zu erzielen, dann aber erreicht man durch diese Anordnung, daß man gerade an der Stelle, an der es am notwendigsten ist, nämlich an der Flamme selbst, die höchste Wasserstoffkonzentration hat und daher die maximale Reduktionswirkung bei möglichst kleinem Wasserstoffverbrauch erzielt. Das Einströmungsrohr für Chlor und Chlorid ist außerhalb des Apparates rechtwinklig abgehoben und bei *l* auf etwa 10 cm Länge, bei einer Weite von ca. 1 cm auf dieser Strecke, mit einer Platinheizspirale bewickelt, durch welche dieser Teil des Rohres auf 800–900° erhitzt werden kann. Es sollte bei diesen vorläufigen Versuchen, um den kostspieligen Quarzapparat für den Anfang nicht zu sehr zu komplizieren, durch dieses an sich viel zu weitgehende Überhitzen erreicht werden, daß das Chlor-Chlorid-Gemisch mit etwa der Siedetemperatur des Chlorides aus der Mündung des Quarzrohres austrat. Hierdurch wurde verhindert, daß sich in dem engen Teile des Quarzrohres Flüssigkeitstropfen bildeten, welche die Flamme zum Erlöschen gebracht hätten. Mittels eines Schliffes (*m*) ist an den weiten Teil des Quarzrohres das Vorratsgefäß (*n*) für das Chlorid angesetzt. Das Gefäß, dessen Form aus der Zeichnung zu entnehmen ist, ist mit drei Hähnen versehen, die so angeordnet sind, daß man reines Chlor oder das Gemisch brennen kann. Zu erwähnen ist noch die Vorrichtung *o*. Sie besteht aus einem durch Schliffstopfen drehbar angeordneten Rähmchen aus Glas, dessen eine

Seite durch einen 0,4 mm starken Platindrabt gebildet wird, und das so angeordnet ist, daß beim Drehen des Schliffes der Platindrabt gerade über die Mündung der beiden Quarzröhrchen hinweggleitet. Es hat sich diese Vorrichtung als notwendig erwiesen, da sich trotz der hohen Temperatur der Flamme (ca. 1800—2000°) häufig die Reaktionsprodukte auf die Rohrmündung aufsetzten und rings um die Flamme einen kleinen konischen Mantel bauten, wodurch der Zutritt des Wasserstoffs zu ihr mehr und mehr verhindert wurde, bis sie schließlich erlosch. Während der Reaktion wird das Gefäß *a* durch strömendes Wasser von *p* aus gekühlt. Das ablaufende Wasser wird durch einen kupfernen Trichter *q*, der auf den Schliff *b* mittels eines Stückchens Gummischlauch aufgesetzt ist, aufgefangen und abgeleitet.

Die Dichtung der Schliffe erfolgte, soweit das zugänglich war, durch konzentrierte Schwefelsäure; nur in einem Falle, beim Bearbeiten von Titanchlorid, wurde Vaseline verwendet. Die Chloride müssen vor Beginn des Versuches mit Chlor gesättigt werden, weil sonst beim Einschalten des Vorratsgefäßes in den Chlorstrom die Flamme infolge der starken Absorption erlischt.

Beim Beginn des Versuches füllt man zunächst das bei *b* durch einen Gummistopfen verschlossene Gefäß *a* mit trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff, entzündet den Wasserstoff an der Quarzröhre und gibt einen solchen Chlorstrom, daß in der Wasserstofflamme eine Chlorflamme von etwa 15 mm Höhe brennt. Man entfernt den Gummistopfen bei *b* und führt durch einen raschen sicheren Griff den Quarzapparat in *a* ein. Es brennt dann das Chlor ruhig in *a* weiter. Verfährt man bei diesen ganzen Operationen rasch, so bleibt der Apparat wasserfrei, sollte sich doch etwas Wasser gebildet haben, so kann man es durch kurzes Abstellen der Kühlung aus dem Apparat entfernen. Ist die Heizung bei *l* eingeschaltet, so läßt man das Chlor über das im Gefäß *n* befindliche Chlorid streichen. Durch ein Glycerin-Heizbad erhöht man nun die Temperatur von *n*, wodurch sich dem Chlor mehr Chlorid beimischt. Bei dem sehr raschen Arbeiten des Apparates war es mir sogar möglich, das Heizbad bis zu 10° über den Siedepunkt des Chlorides zu bringen, ohne daß die Flamme unruhig wurde. Ein Kriterium für die höchstzulässige Menge des Chlor-Chlorid-Gemisches gibt das Aussehen der Flamme des nach dem Verlassen des Apparates zweckmäßig entzündeten überschüssigen Wasserstoffs. Der Verbrauch an Wasserstoff beträgt pro Stunde etwa 100—150 l.

Für die Versuche benutzte ich einige mir zufällig zur Verfügung stehende Chloride, nur, daß ich zunächst solche wählte, deren Reduktionsprodukte mir bekannt, und bei denen die Reaktionen nicht un-

kehrbar waren; es waren dies Zinntetrachlorid und Arsen-trichlorid. Bei beiden ist eigentümlicherweise die thermische Reduktion mit Wasserstoff noch nicht untersucht worden.

Zinntetrachlorid gibt in glatter Reaktion und quantitativer Ausbeute Zinndichlorid als feines Pulver, das sich zu kleinen Flocken vereinigt. Bei einer Flammenhöhe von ca. 20 mm erhielt ich in der Stunde ca. 20—25 g des Reduktionsproduktes, das, trotzdem bei diesen Versuchen keine reinen Ausgangsmaterialien benutzt wurden, sich als 99-prozentig ergab. Die Flamme leuchtete während der Reaktion in schwachblauem Lichte.

Arsen-trichlorid wird zu Arsen reduziert, welches während der Reaktion als äußerst feiner schwarzer Staub das Gefäß *a* so dicht erfüllt, daß man nur noch mit Mühe die Flamme durchschimmern sieht. Die Hauptmenge findet sich als dichter Überzug auf dem Filter, als einheitliches, äußerst feines, lockeres schwarzes Pulver. Es mag hier erwähnt werden, daß man bei der Sublimation von Arsen in Wasserstoff, die man nur mit kleinen Mengen ausführen kann, da sich das Rohr leicht verstopft, Gemische verschiedener Arsenarten erhält.

Die abgeschiedene Menge Arsen betrug in ca. 40 Minuten 10 g. Flammenhöhe 20 mm, Flammenfarbe fahl graugrün.

Man sollte bei oberflächlicher Betrachtung eigentlich erwarten, daß bei umkehrbaren Reaktionen die Methode versagen würde wegen der in der Flamme in sehr großem Überschuß vorhandenen Salzsäure. In dem angegebenen Apparat sind aber alle übrigen Bedingungen für ein kaltwarmes Rohr in so hervorragender Weise vereinigt, daß dieser eine Nachteil dagegen ganz zurücktritt. Zunächst ist die Flammentemperatur sehr hoch, 1800—2000°; dazu kommt, daß im Gegensatz zu den übrigen kaltwarmen Rohren, bei denen der Heizkörper ein fester Körper ist und daher stark Wärme strahlt, hier die Strahlung wie bei jeder nichtleuchtenden Flamme sehr klein ist, so daß also an sich schon in sehr kurzer Entfernung von der Reaktionszone die Temperatur rasch fällt. Glühend ist dagegen das Reduktionsprodukt selbst und verliert als fester Körper durch Strahlung sehr schnell seine Temperatur. Läßt man nun noch die Flamme, um den notwendigen großen Wasserstoffüberschuß zu heben, klein, ca. 7—10 mm hoch, brennen, so wird durch die große Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, die, wie vorher erwähnt bis 5 sek./m beträgt, in etwa $\frac{1}{500}$ sek., das Reaktionsprodukt aus dem Bereich der Flamme geblasen, und gleichzeitig infolge der abnorm hohen spezifischen Wärme des Wasserstoffs schnell abgekühlt.

Ein weiterer Vorteil ist bei der neuen Methode der, daß die gesamte eingeblassene Substanz auf die Reaktionstemperatur gebracht

wird, so daß als Verunreinigung des Endproduktes durch das Ausgangsmaterial nur die durch das Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen bestimmte Menge in Frage kommt, während beim Devilleschen kaltwarmen Rohr immer gleichzeitig mit dem Reaktionsprodukt auch Ausgangsmaterial ausfällt, so daß sehr hochsiedende Substanzen in dem letzteren kaum zu untersuchen sind.

Es gelingt nun tatsächlich, in dem angegebenen Apparat Titan-tetrachlorid zu dem violetten Trichlorid zu reduzieren. Die Reaktion, die zeitweilig allem Anscheine nach sogar nahezu quantitativ verläuft, ist allerdings in dem jetzigen Apparat nicht lange zu unterhalten.

Der Wasserstoff, dessen Kühlwirkung außerhalb der Mündung des Quarzrohres so günstig ist, bewirkt nämlich, wie schon vorher bei Besprechung der das Gemisch vorwärmenden Heizung angedeutet wurde, während er an dem inneren Quarzrohr vorbeistreicht, eine so starke Temperatureniedrigung des ziemlich langsam strömenden Chlor-Chlorid-Gemisches, daß sich das Tetrachlorid teilweise schon innerhalb des Röhrchens kondensiert. Das durch den Gasstrom herausgespritzte Chlorid bringt dann entweder die Flamme zum Verlöschen oder verunreinigt das Reaktionsprodukt. Eine kleine Änderung am Apparat dürfte diesen Übelstand beseitigen.

Immerhin gelang es mir auch mit der jetzigen Anordnung, Produkte zu isolieren, die an der Luft recht beständig waren, während tetrachloridhaltige sofort verglimmen. Die pro Versuch, der allerdings nur 5—10 Minuten dauerte, erhaltenen Mengen betragen ungefähr 0.5 g.

Ich bin zurzeit damit beschäftigt, den Apparat weiter durchzubilden. Es sollen dann die übrigen bis etwa 400° verdampfenden Chloride untersucht werden. Gleichzeitig sollen Versuche gemacht werden, Wasserstoff und Chlor durch andere Gase, z. B. Kohlenoxyd und Sauerstoff, zu ersetzen und feste staubförmige Substanzen, im letzteren Falle vor allem die Oxyde, in die Flamme einzublauen.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ich während der experimentellen Ausführung von Hrn. stud. phil. H. Kerstein in recht geschickter Weise unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.
