

Krystallen bei der fraktionierten Krystallisation besteht. Denn bei den Bromiden erfolgt eine bedeutend größere Anreicherung als bei den Chloriden, obwohl der Löslichkeits-Unterschied bei den Bromiden sogar etwas kleiner ist als bei den Chloriden. Sehr interessant ist die Betrachtung der Verhältnisse bei den Nitraten. Über das Ergebnis der Fraktionierung der Nitrate von Barium und Radium liegen in der Literatur zwei Angaben vor. Nach M. Curie³⁴⁾ führt die fraktionierte Krystallisation der Nitrate zu keinem brauchbaren Ergebnis. W. Chlopin³⁵⁾ konnte bei der fraktionierten Fällung der Nitrate mit HNO_3 und bei der fraktionierten Krystallisation eine beträchtliche Anreicherung des Radiums in den Krystallen feststellen. Da nun die Bestimmung der Löslichkeit von $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ überraschenderweise ergab, daß $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ leichter löslich ist als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, war es wünschenswert, die Verteilung von Ba und Ra in den Krystallen bei der fraktionierten Krystallisation der Nitrate aus wäßriger Lösung noch einmal zu überprüfen. Die Versuche wurden von Hrn. cand. chem. Hans Käding im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie ausgeführt. Er wird in einer eigenen Arbeit ausführlicher darüber berichten. Es wurden wechselnde Mengen (1–50%) des in Lösung vorhandenen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ unter Anwesenheit von Thorium X bei 0° , 20° und 40° auskrystallisiert. Dabei wurde in allen Fällen eine deutliche, wenn auch nicht sehr große Anreicherung des Radiums (ThX) in den Krystallen festgestellt (bei 20° Fraktionierungs-Koeffizient 1.6). Es liegt also hier der überraschende Fall vor, daß bei der fraktionierten Krystallisation zweier Salze mit gleichem Anion, die vermutlich lückenlose Mischkrystalle miteinander bilden, die an sich leichter lösliche Komponente in den Krystallen angereichert wird. In Berücksichtigung dieser Tatsache und auch der Verhältnisse bei den Bromiden und Chloriden ist wohl an einen maßgebenden Einfluß kristallochemischer Kräfte bei der Bildung von Mischkrystallen zu denken. Eine Erklärung durch die Löslichkeits-Unterschiede der reinen Komponenten allein reicht nicht aus.

19. W. Ipatiew, N. Orlow, N. Lichatschew: Über das Cracken einiger organischer Verbindungen unter hohem Wasserstoff-Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]
(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Die Umwandlungen, die gewisse aromatische Verbindungen unter dem Einfluß von hoher Temperatur und hohem Wasserstoff-Druck erleiden, sind von uns in einer Reihe von Arbeiten studiert worden¹⁾. Diese Untersuchungen bringen Licht in die chemischen Vorgänge bei den Prozessen, welche als verschiedene Crackverfahren, Bergius-Verfahren u. dergl. neuerdings so große praktische Bedeutung gewonnen haben. Wir halten es daher für lohnend, unsere Untersuchungen fortzuführen und sie auf das Studium

³⁴⁾ M. Curie, Die Radioaktivität, übersetzt von B. Finkelstein, Leipzig, Bd. 1, S. 170.

³⁵⁾ W. Chlopin, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 97 [1925]; W. Chlopin, A. Polesitzki und P. Tolmatscheff, Ztschr. physikal. Chem. A **145**, 57 [1929].

¹⁾ B. **60**, 1950, 1963 [1927], **62**, 593, 710, 719 [1929].

einzelner Verbindungen auszudehnen, deren Vorhandensein in den Ausgangsstoffen bei den genannten technischen Verfahren erwiesen oder wenigstens anzunehmen ist.

Zu solchen Verbindungen gehören, neben den von uns schon recht eingehend untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen, auch hydro-aromatische Verbindungen. In Anbetracht der Bedeutung, welche der Naphtha und den Naphtha-Produkten für pyrogenetische Prozesse zukommt, und weil in dem Naphtha zweifellos Naphthene vom Typus der Perhydride aromatischer polycyclischer Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, begannen wir mit dem Abbau einiger Abkömmlinge von Di-cyclohexyl-paraffinen und einigen anderen Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoff-Druck. In vielen Hinsichten bestehen zwischen der Naphtha und dem Kohlenwasserstoff-Anteil des primären Steinkohlen-Teers Analogien. Das Studium der erwähnten Reaktionen an reinen Stoffen gewinnt auch für das Verständnis gewisser Vorgänge bei der thermischen Behandlung der Steinkohle einige Bedeutung. Unter Einhalten der in unseren früheren Abhandlungen beschriebenen Versuchs-Bedingungen (Benutzung des Hochdruck-Apparates von Ipatiew, Anwendung eines Eisen-Tonerde-Katalysators und eines Anfangsdruckes des Wasserstoffs von nicht unter 70 Atmosphären) haben wir den Dissoziationsprozeß mit folgenden Perhydriden durchgeführt: Di-cyclohexyl, Di-cyclohexyl-methan, 1.2-Di-cyclohexyl-äthan und 1.5-Di-cyclohexyl-pentan. Es ließ sich erwarten, daß die Aufspaltung dieser Verbindungen analog derjenigen der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, nämlich Diphenyl und Diphenyl-methan, also unter Bildung des Cyclohexans bzw. eines Monoalkyl-Derivates desselben verlaufen werde. In der Tat erwies sich die Analogie als sehr weitgehend; dies wurde auch durch die Untersuchung des Aufspaltungsvorganges von α, ω -Diphenyl-paraffinen von komplizierterer Konstitution als die früher untersuchten, und zwar von 1.4-Diphenyl-butan und 1.3-Diphenyl-propan, bestätigt. Während nämlich die letzteren Homologe des Benzols, Toluol und Äthyl-benzol, liefern, erhält man aus Di-cyclohexyl-paraffinen Homologe des Cyclohexans:

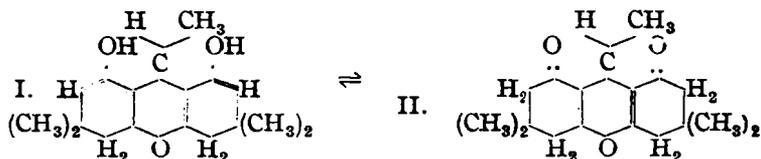


Von Perhydriden mit kondensiertem Ringsystem wurde das Dekalin untersucht. Seine Aufspaltung in Gegenwart von Wasserstoff führt gleichfalls zur Bildung eines Naphthen-Gemisches, wahrscheinlich von disubstituierten Cyclohexan-Derivaten.

Alle obigen Umwandlungen verlaufen bei Temperaturen gegen 440 bis 450° mit ziemlicher Leichtigkeit. Aber wie wir in unserer vorhergehenden Untersuchung einer bemerkenswerten Stabilität des Carbazols und des Diphenylenoxyds begegneten, so stießen wir auch hier auf eine auffallende Widerstandsfähigkeit eines Kohlenwasserstoffes, nämlich des 1.3.5 Triphenyl-benzols. Trotz anhaltendem Erhitzen mit Eisen-Tonerde-Katalysatoren, dann in einem weiteren Versuche mit energischer wirkendem wasser-freien Eisenchlorid, erzielten wir nicht die geringste Veränderung dieses Kohlenwasserstoffes und keine Spur flüssiger Produkte.

Die Phenole sind in der uns interessierenden Richtung schon früher sowohl von uns, als auch von Kling und Florentin untersucht worden; die Ketone bildeten den Gegenstand einiger Untersuchungen von Ipatiew

und Petrow. Es war von Interesse, diese Reaktion noch an tautomeren Keton-Phenol-Verbindungen zu prüfen, da wir gerade die Anwesenheit tautomerer Keton-Enol-Körper von cyclischer Gruppierung in den höheren Fraktionen der sauerstoff-haltigen Anteile des primären Steinkohlen-Teers für höchst wahrscheinlich ansehen. Wir wählten hierzu das Pentamethyl-tetrahydroxanthen, einen mittels einfacher synthetischer Prozesse leicht darstellbaren Körper.



Sowohl in der Phenol- (I) als auch in der Keton-Form (II) müßte dieser Körper einen Kohlenwasserstoff liefern. Der Versuch bestätigte unsere Vermutung. Schließlich haben wir noch das Verhalten des von Asphalt befreiten primären Steinkohlen-Teers beim Cracken unter Wasserstoff-Druck untersucht. Im bisher nur ungenügend bekannten primären Steinkohlen-Teer müssen jedenfalls Körper vorhanden sein, die ihrer Konstitution nach den von uns hier studierten Verbindungen verwandt sind. Es zeigte sich, daß bei sehr gelindem Cracken unter Wasserstoff-Druck leichte Benzine mit guter Ausbeute erhalten werden, die sich wahrscheinlich sowohl aus den Phenolen als auch aus den Kohlenwasserstoffen des primären Steinkohlen-Teers bilden.

Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche mit definierten Verbindungen wurden in einer feststehenden Ipatiewschen Bombe ausgeführt. Als Katalysator diente, wie bereits früher, ein Gemenge von Tonerde und Eisenoxyd (1 : 1). Die Perhydride wurden aus den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen durch vorsichtiges Hydrieren mit Nickeloxyd (ebenfalls unter Druck) dargestellt. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 70—75 Atm., die Erhitzungsdauer 6 Stdn. bei maximal 440°. Die entstehenden Gase enthalten neben überschüssigem Wasserstoff eine gewisse Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe, welche sowohl von abgesprengten aliphatischen Seitenketten als anscheinend auch von zertrümmerten Hexamethylenringen herrühren; auf letzteres weist die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen im Versuch mit Di-cyclohexyl hin. In den mit Di-cyclohexyl-paraffinen vorgenommenen Versuchen war die aus der Bombe entleerte Flüssigkeit stets gelblich gefärbt, mit grüner Fluoreszenz, und roch stark nach Petroleum.

Bei der Destillation beobachtet man erst ein stetiges Ansteigen der Siedetemperatur, worauf ein plötzlicher Anstieg erfolgt, wenn der unveränderte ursprüngliche Kohlenwasserstoff überzugehen beginnt. Die auf S. 159 aufgeführten Konstanten zeigen an, daß als Reaktionsprodukt bei den untersuchten Kohlenwasserstoffen ein Gemisch von Homologen des Cyclohexans von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ erhalten wird, was auch durch Analysen-Befunde bestätigt wird. Eine Trennung des Gemisches in die einzelnen Bestandteile und deren nähere Bestimmung erfolgte mangels Substanz nicht.

Substanz	Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffen	Siedetemperatur	d_4^{25}	n_D^{16}	% C	% H	Berechnet für C_nH_{2n}	
							% C	% H
Di-cyclohexyl.	23 %	75—105°	0.7610	1.4234	85.63	14.41	85.71	14.29
Di-cyclohexylmethan	33 %	83—105°	0.7644	1.4231	85.87	14.10		
Di-cyclohexyläthan	45 %	84—115°	0.7843	1.4379	85.70	14.20		
Di-cyclohexylpentan	20 %	88—150°	0.7651	1.4250	85.65	14.45		

In gleicher Weise wurde auch die Untersuchung des Diphenyl-propans und des Diphenyl-butans durchgeführt.

Substanz	Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffen	Siedetemperatur	d_4^{25}	n_D^{16}	% C	% H
Diphenyl-propan	65 %	94—150°	0.8675	1.4987	91.7	8.41
Diphenyl-butan	80 %	107—140°	0.8619	1.4963	90.7	9.53

1.3.5-Triphenyl-benzol.

Dieser Kohlenwasserstoff bleibt bei 450° in Gegenwart eines Eisen-Tonerde-Katalysators und bei 75 Atm. Anfangsdruck vollkommen unverändert trotz 6-stdg. Erhitzens. Mit Eisenchlorid als Katalysator fand unter den obigen Bedingungen nur unbedeutende Verharzung statt, während sich nicht die geringsten Spuren flüssiger Produkte bildeten.

Dekalin.

Bei der Berginisation von Dekalin wurde ein gegen Schwefelsäure nahezu neutrales Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten. Bei der Destillation ergab sich eine Fraktion 70—150° ($d_4^{25} = 0.7686$, $n_D^{16} = 1.4273$), welche die Hauptmenge der veränderten Reaktionsprodukte enthielt.

0.1428 g Sbst.: 0.4498 g CO₂, 0.1811 g H₂O.

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.90, H 14.20.

Pentamethyl-dioxy-tetrahydroxanthen (I \rightleftharpoons II).

30 g der nach Vorländer und Kalpox²⁾ dargestellten Substanz wurden mit dem Katalysator 12 Stdn. unter Wasserstoff-Druck auf ca. 440° erhitzt. In der Bombe verblieb eine beträchtliche Menge Koks. An flüssigen Produkten wurden 7 g erhalten. Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 140—300° über. Der Geruch verriet die Anwesenheit von Phenolen; tatsächlich ging auch beim Waschen mit Lauge ungefähr $\frac{1}{4}$ des Ganzen in Lösung. Das noch mit Schwefelsäure ($d = 1.34$) ausgewaschene Öl zeigte dieselbe Siede-Temperatur; $d_4^{25} = 0.8236$.

0.2105 g Sbst.: 0.6364 g CO₂, 0.2018 g H₂O. Gef. C 88.93, H 10.73. — 0.2392 g Sbst.: 0.8114 g CO₂, 0.2392 g H₂O. Gef. C 88.98, H 10.76.

²⁾ A. 309, 373 [1899].

Beim Erwärmen löst Schwefelsäure das Öl teilweise. Wahrscheinlich liegt hier ein Gemisch von Naphthen-Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wobei die letzteren vorherrschen.

Primärer Steinkohlen-Teer.

Zu den Versuchen wurde primärer Steinkohlen-Teer verwendet, der von Kohlenstaub und Wasser durch Auflösen in Xylol, Filtrieren und Abdestillieren bis 160° befreit worden war. Der so erhaltene Teer wurde 4-mal mit Leichtbenzin (Sdp. 40–70°), welches Asphalte nicht löst, behandelt. Auf diese Weise wurde der Asphalt-Gehalt des Teeres zu 27% ermittelt. Nach abermaligem Abdestillieren (bis 160°) des Benzins stellte der Teer ein dickes, braunes, mit Paraffin-Schüppchen durchsetztes Öl dar. Der Gehalt an Phenolen betrug 40%.

550 g dieses Teers wurden in einen Rotations-Autoklaven von 2 $\frac{1}{2}$ l Inhalt gebracht und 10 g Katalysator hinzugefügt. Dann wurde Wasserstoff bis zu 95 Atm. Druck eingeleitet und bei 4.7 Umdrehungen pro Minute 3 Stdn. auf 430° erhitzt. Beim Abkühlen fällt der Druck auf 70 Atm. Die gasförmigen Produkte enthalten neben Wasserstoff 7% Methan. Aus dem flüssigen Anteil wurden durch Abdestillieren bis 150° 28% Benzin und 3.2% Wasser erhalten.

Das Benzin wurde nach Auswaschen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, Alkalilauge und Wasser der Destillation unterworfen:

Temperatur	%	n_D^{20}	d_4^{20}
bis 55°	5.5	1.3732	0.6383
.. 75°	11.0	1.3767	0.6579
.. 95°	27.0	1.3951	0.6979
.. 115°	33.5	1.4135	0.7345
.. 135°	13.0	1.4272	0.7594
.. 150°	10.0	1.4393	0.7793

Durch Behandlung mit 25-proz. Oleum wurde ein Gehalt von 3% an aromatischen Kohlenwasserstoffen ermittelt.

Die Entstehung von Wasser im Reaktionsverlauf spricht dafür, daß an der Benzin-Bildung auch die Phenole teilnehmen.

20. W. Ipatiew: Verdrängung von Metallen und ihren Oxyden aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. W. Ipatiew und B. Muromtzew: Die Einwirkung des Wasserstoffs auf Metallnitrate.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]
(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Es ist bereits aus früheren Arbeiten über die Verdrängung der Metalle durch Wasserstoff aus den Lösungen ihrer Salze¹⁾ bekannt, daß bei bestimmten hohen Temperaturen eine Reduktion des Anions stattfinden kann, und daß diese Reaktion unter Umständen zur Ausscheidung des freien Metalloids

¹⁾ Ipatiew und Starynkewitsch, B. 56. 1663 [1923].