

Über die Oxydation von Holzkohle mit Schwefelsäure

Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

Aus den II. Chemischen Univ.-Laboratorium in Wien

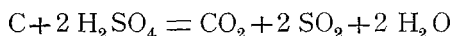
(Experimentell mitbearbeitet von H. Sedlatschek, O. Schmidt und K. Sekora)

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns ein Verfahren beschrieben,¹ welches es ermöglicht, aus Holzkohle und Schwefelsäure Pyromellithsäure zu gewinnen, nach dem in der Folgezeit von uns beiden mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern Mengen von weit über ein Kilogramm dieser Säure dargestellt wurden. Die dauernde Beschäftigung mit dieser Materie, ursprünglich nur mit dem Ziele, möglichst rasch und billig größere Mengen Pyromellithsäure zu bekommen, hat uns im weiteren Verlauf dazu geführt, uns näher mit dem Verlauf der Kohleoxydation durch Schwefelsäure zu befassen und wollen wir im folgenden über unsere diesbezüglichen Gedankengänge und Versuche berichten.

Der erste, der aus Holzkohle und Schwefelsäure Benzolpolycarbonsäuren darstellte, war Verneuil.² Er untersuchte den kohligen Rückstand, den man erhält, wenn man Holzkohle mit einer Menge Schwefelsäure erhitzt, die geringer ist, als der summarischen Gleichung



entspricht. Aus dem verbleibenden syropösen, kohlschwarzen Rückstand isolierte er dann durch ein langwieriges Verfahren, hauptsächlich fraktionierte Krystallisation verschiedener Salze, die einzelnen Polycarbonsäuren wie Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und Pyromellithsäure in Mengen von etwa 1 bis 2% der angewandten Kohle. Die Hauptreaktion verläuft bis gegen 280°, gegen Ende steigt die Temperatur auf etwa 300°. Nach sechsständiger Oxydationszeit soll der Kolbeninhalt bei Anwendung von 100 g Kohle und 1400 g Schwefelsäure 90 bis 100 g wiegen.

Hält man diese Grenzen nicht ein und überschreitet etwa die Menge der Schwefelsäure oder die Temperatur am Ende der Reaktion — früher ist dies nicht möglich, solange das Produkt noch hinlänglich Schwefelsäure enthält und dünnflüssig ist —, so hat dies

¹ Annalen, 428, 296 (1922).

² Comptes rend., 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901).
Bull. soc. chim., 25, 684 (1901).

ein »Verbrennen« des Produktes zur Folge und man erhält keine Polycarbonsäuren. Soweit die Angaben Verneuil's.

Der schon vorhin erwähnte Wunsch nach Pyromellithsäure ließ uns das Verneuil'sche Verfahren nacharbeiten und führte den einen von uns in Gemeinschaft mit Thelen¹ durch sorgfältiges Ausprobieren der Mengeverhältnisse von Schwefelsäure und Kohle, der Reaktionstemperatur und Zeit zu einer Maximalausbeute von 6 bis 8 g Pyromellithsäure aus je 100 g Holzkohle. Eine weitere Steigerung der Ausbeute gelang aber nicht. Da nun schon Hans Meyer,² der vornehmlich die Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure untersucht hatte, sehr schwankende Ausbeuten an Mellithsäure, die besten aber mit Fichtenholz erhalten hatte, so lag es nahe, Kohlen verschiedener Provenienz in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Es ist nun relativ schwer, Holzkohlen von bestimmten Holzsorten zu erhalten, die tatsächlich unter annähernd gleichen Bedingungen der Verkohlung gewonnen wurden. Der Güte des Herrn Hofrates E. Seka (Mattighofen, Oberösterreich) — dem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen — verdanken wir Proben verschiedener Holzkohlen aus dem Kobernauserwalde, die tatsächlich durch möglichst gleichartige Meilerverkohlung gewonnen wurden.

Wir gingen in der Weise vor, daß wir von den verschiedenen Holzkohlen je vier Chargen zu 100 g Kohle und 1200 g roher Schwefelsäure (D. 1·83), in der bei Philippi und Thelen (loc. cit.) beschriebenen Weise oxydierten und die Rohsäure durch Krystallisation aus wenig Wasser reinigten. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Resultate.

Holzkohlenart	Ausbeute pro 100 g Holzkohle	
	Rohsäure	Reinsäure
Hasel (<i>Corylus avellana</i>)	2	1·5
Buche (<i>Fagus silvatica</i>)	2·12	1·13
Weide (<i>Salix alba</i>)	1	0·75
Kirsche (<i>Prunus avium</i>)	1·9	1·4
Apfelbaum (<i>Prunus malus</i>)	1·4	1·1
Bergahorn (<i>Acer pseudoplat.</i>)	1·2	1
Birke (<i>Betula pendula</i>)	3	1
Schwarzlerle (<i>Alnus rotundifolia</i>)	1·75	1
Linde (<i>Tilia grandifolia</i>)	2·5	2

Es zeigte sich dabei, daß wie auch schon früher festgestellt wurde, die Lindenhölkohle die besten Ausbeuten lieferte. Nach den Ausbeuten abgestuft folgen dann die Haselnuß, die Kirsche, die Buche, der Apfelbaum, der Bergahorn, die Birke und die Schwarzlerle, während die Weide die geringsten Ausbeuten zu liefern ver-

¹ Annalen, 428, 296 (1922).

² Monatshefte, 35, 475 (1914).

mochte. Bei den Oxydations-, beziehungsweise Destillationsversuchen zeigte sich nun, daß bei Buchenholzkohle ein überaus lästiges, das Reaktionsprodukt verunreinigendes Schäumen auftrat, während bei der Kirschenholzkohle die Destillation ohne jedes Schäumen vor sich ging, daß durch einmaliges Umkrystallisieren aus einer geringen Wassermenge bereits reine Pyromellithsäure gewonnen werden konnte. Alle andern hier untersuchten Holzkohlen gliedern sich zwischen diese beiden Extreme des Reaktionsverlaufes ein. Bei den durch das Übersäumen verunreinigten Reaktionsprodukten erwies es sich als am vorteilhaftesten, sie durch neuerliche Destillation aus einem kleinen, nicht zu hoch angesetzten Fraktionierkölbchen zu reinigen, was dann sofort zu reiner Pyromellithsäure führte.

Auch andere »Kohlen«, die durch Erhitzen von rein aliphatischen Körpern, wie Zellulose, Stärke, Paraffin und Glyzerin mit Schwefelsäure dargestellt waren, lieferten Pyromellithsäureausbeuten von derselben Größenordnung, ebenso natürliche Kohlen, von denen einige Stein- und Braunkohlen untersucht wurden. Es erscheint also dadurch sichergestellt, daß die Pyromellithsäure nicht aus einem vorgebildeten Ringsysteme der Kohle gebildet wird, sondern in pyrogenen Synthesen ihren Ursprung hat. Wir gewannen auf Grund einiger hundert solcher Oxydationen, die wir ausführten, die Überzeugung, daß sich schließlich mit jeder Kohlenart, sofern sie nicht durch rein äußerliches Verhalten (wie z. B. die Destillation hinderndes starkes Schäumen) die Verarbeitung erschwert, Ausbeuten von einigen Prozenten Pyromellithsäure gewinnen lassen, sofern man nur das Verhältnis von Kohle und Schwefelsäure richtig abstuft.

Damit sind wir aber wieder bei der obenerwähnten summarischen Grundgleichung angelangt. Dieselbe soll wohl nur eine grobe Annäherung an die Tatsache vorstellen, daß man beim Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure als Hauptprodukte Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd erhält, daß also letzten Endes die Kohle bis zum Kohlendioxyd oxydiert wird. Da es sich aber dabei um einen zeitlich gut verfolgbaren Prozeß handelt — die gesamte Oxydation bis zur Gewinnung eines trockenen Rückstandes, der keine Gase mehr beim Erhitzen entwickelt, dauert etwa 4 Stunden —, so lag der Gedanke nahe, den Reaktionsverlauf so gut als möglich quantitativ zu studieren.

Die Fragen, die wird uns dabei vorlegten, beziehungsweise die Gesichtspunkte, nach denen wir den ganzen Fragenkomplex anordnen wollen, waren folgende:

1. Apparatur.
2. Ausgangsmaterialien.
3. Reaktionsverlauf, Reproduzierbarkeit der Reaktion, Zeit—Temperatur-Diagramm, Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.
4. Untersuchung der bei der Reaktion auftretenden Gase.
5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

1. Apparatur.

Zur möglichst quantitativen Verfolgung der bei der Holzkohlenoxydation auftretenden Reaktionsprodukte wurde nachstehend schematisch abgebildete Apparatur verwendet.

Die Oxydation wurde in Jenenser Glasretorten ausgeführt; durch den Tubus tauchte ein Thermometer mit Schutzhülse in das Reaktionsgemisch. Alle Verbindungen, die mit heißen Gasen in Berührung kamen, waren mit dicker Asbestschnur abgedichtet und vergipst, die übrigen Korken sorgfältig mit Paraffin getränkt. Die erste Vorlage diente zur Isolierung flüssiger Reaktionsprodukte und war mit fließendem Wasser gekühlt, die drei übrigen Vorlagen dienten zur Absorption der Gase. Bei *A* war ein T-Stück angebracht, das mit einem Quetschhahn verschließbar war. Hier konnten zu beliebigen Zeiten der Reaktion mit der Gasbürette Gasproben zur

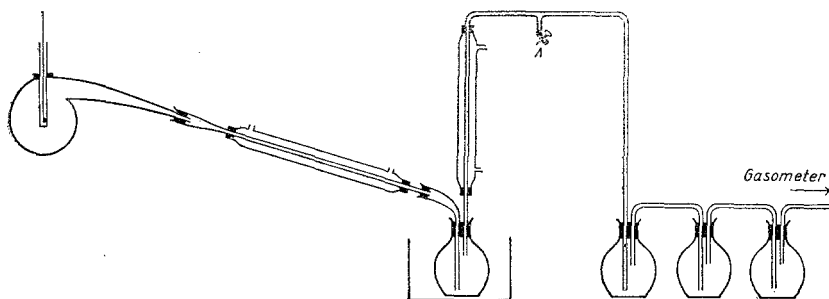


Fig. 1.

Analyse entnommen werden. Die Gase, welche die Apparatur passiert hatten, wurden entweder mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt oder nach Bedarf in einem Gasometer gesammelt.

2. Ausgangsmaterialien.

Als Holzkohle wurde feinst pulverisierte Carbo ligni depuratus pulveratus der Österreichischen Heilmittelstelle verwendet. Die Analysen ergaben folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

$$C = 68.48\%, H = 3.05\%, O = 11.24\%, N = 0.45\%.$$

$$\text{Asche} = 11.39\%, \text{Feuchtigkeit} = 5.39\%.$$

Hiebei ist der hohe Aschengehalt auffallend. Während das deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe, noch einen Maximalaschenwert von 5% duldet, wird in der 6. Ausgabe ein Aschengehalt von 10% noch als zulässig erklärt. Die österreichische Pharmakopöe begnügt sich mit der Feststellung, daß der Aschengehalt »möglichst« gering sein soll, verlangt aber ausdrücklich Fichtenholzkohle.

Als Schwefelsäure wurde chemisch reine Säure von der Dichte 1.83 verwendet.

3. Reaktionsverlauf, Reproduzierbarkeit der Reaktion, Zeit—Temperatur-Diagramm, Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte.

Um den Einfluß der angewandten Mengen auf den Reaktionsverlauf festzustellen, weiters um die Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes zu erweisen, wurden Parallelversuche mit je 50 g Holzkohle und 580 g Schwefelsäure (1 L Retorte) einerseits und 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure (600 cm Retorte) andererseits, angestellt. Auch die Bilanz der festen und flüssigen Reaktionsprodukte wurde in

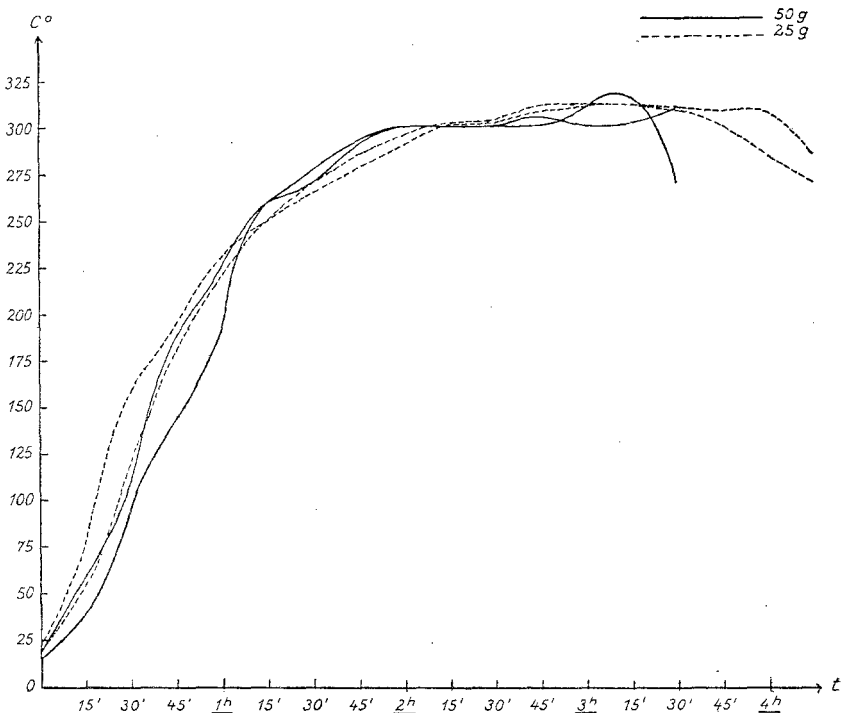


Fig. 2. Diagramm I.

beiden Fällen durchgearbeitet. Es ergab sich kein prinzipieller die Fehlergrenzen übersteigender Unterschied. Zur Verfolgung der Bilanz der gasförmigen Produkte wurde dann aus ökonomischen und Genauigkeitsgründen immer nur mit der kleinen Menge (25 g Kohle) gearbeitet.

Über den zeitlichen Reaktionsverlauf orientiert am besten obiges Zeit—Temperatur-Diagramm, bei dem die ganz ausgezogenen Kurven Versuche mit je 50 g Kohle, die gestrichelten solche mit nur 25 g bezeichnen.

Man sieht also, daß die Zeit—Temperaturverhältnisse nur wenig schwanken und auch bei variierten Mengenverhältnissen gut reproduzierbar sind.

In der Retorte spielten sich dabei folgende Vorgänge ab:

Anfangs waren die Retortenwände wegen des Kohlenstaubes, der an ihnen haftete, undurchsichtig. Nach einer Stunde begannen sie sich allmählich zu klären. Der Retorteninhalte verwandelte sich langsam in eine schwarze, anfangs dünnflüssige, später immer zäher werdende Flüssigkeit und begann in der dritten Stunde lebhaft zu spritzen. Die Gasentwicklung wurde jetzt am heftigsten und an den Wänden des Retortenhalses traten bereits die ersten Krystalle von Pyromellithsäureanhydrid auf. Bei Beginn der vierten Stunde entstanden starke, weiße Nebel von Schwefeltrioxyd, der Retorteninhalte wurde langsam fest. Sobald diese Erscheinungen sich zeigten, wurde ohne Drahtnetz weiterdestilliert. Der Belag von Pyromellithsäureanhydrid im Retortenhalse und Luftkühler wurde immer stärker, die Gasentwicklung ließ allmählich nach. Sobald in den drei Absorptionskolben keine Gasblasen mehr aufstiegen, was am Ende der vierten Stunde der Fall war, wurde die Destillation abgebrochen.

Zur Bestimmung der in den einzelnen Reaktionsphasen auftretenden Destillate wurde nach der ersten, zweiten und dritten Stunde der erste an den Kühler angeschlossene Weithalskolben jedesmal ausgewechselt und das flüssige Destillat untersucht. Es bestand im wesentlichen aus Schwefelsäure, die besonders in der letzten Fraktion infolge aufgelöster Pyromellithsäure stark gelb gefärbt war. In dem Augenblick, wo die weißen Schwefeltrioxyddämpfe auftraten, wurde innerhalb des 750 cm^3 -Kolbens eine kleine Eprouvette dem Vorstoß vorgelegt, die es gestattete, die Pyromellithsäure, die in diesem Augenblick am stärksten überdestillierte, getrennt aufzufangen. Von jeder einzelnen Fraktion des Destillates wurde Gewicht und Dichte bestimmt. Das Ergebnis zweier mit je 50 g Holzkohle und 580 g Schwefelsäure ausgeführter Versuchsreihen war folgendes:

I. Versuch			II. Versuch		
Fraktion	Destillat	Dichte	Fraktion	Destillat	Dichte
I.....	100 g H ₂ SO ₄	$d = 1.2$	I.....	95 g H ₂ SO ₄	$d = 1.2$
II.....	30 g H ₂ SO ₄	$d = 1.3$	II.....	50 g H ₂ SO ₄	$d = 1.29$
III.....	70 g H ₂ SO ₄	$d = 1.65$	III.....	60 g H ₂ SO ₄	$d = 1.64$
IV.....	1 g Pyromellithsäure		IV.....	1 g Pyromellithsäure	
Summe.....	200 g H ₂ SO ₄	$d = 1.4$	Summe.....	205 g H ₂ SO ₄	$d = 1.4$

Die Eprouvette enthielt jedesmal zirka 1 g Pyromellithsäure in gelben Krystallen.

Der nach der Destillation als fester Kuchen in der Retorte zurückbleibende Rückstand wurde gewogen und analysiert.

Der Rückstand wog

beim I. Versuch	18 g,
» II. »	19 g.

Der in heißem Wasser lösliche Bestandteil des Retortenrückstandes war mineralische Asche und betrug 36.75%.

Die qualitative Analyse dieser Asche ergab im wesentlichen:

SO_4 , K, Na, Ca und Spuren von Al.

Die Verbrennung des nicht mit heißem Wasser behandelten Retortenrückstandes lieferte folgendes Resultat:

C	30·22 ⁰ / ₁₀₀
H	0·79 ⁰ / ₁₀₀
O + N	10·75 ⁰ / ₁₀₀
Asche und S	58·24 ⁰ / ₁₀₀

Nachdem nun derart die Abhängigkeit der destillierten Schwefelsäuremengen von der Zeit und die Menge und Zusammensetzung des in der Retorte verbleibenden Rückstandes annähernd festgestellt war, wurde sowohl bei einer 50 g-Charge wie auch bei einer solchen von 25 g der in Form von Schwefelsäure überdestillierte Schwefel gravimetrisch bestimmt. Wenn man die geringe, im Retortenrückstand verbliebene Schwefelmenge vernachlässigt, so ergibt sich folgendes Bild (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die 25 g-Charge und fällt die Übereinstimmung sofort in die Augen).

In der Retorte wurden angewandt:

580 (290) g H_2SO_4 entsprechend 190 (95) g S	
im Destillat gefunden (gravimetrisch)	31 (15) g S
bleiben also für gasförmig austretende Produkte	159 (80) g S
das sind umgerechnet auf SO_2	318 (160) g SO_2

Dies bedeutet, daß also bei Versuchen mit 25 g Kohle etwa $55\frac{1}{2}$ l SO_2 zu erwarten wären.

4. Untersuchung der bei der Reaktion auftretenden Gase.

Durch Alkali absorbierbare Gase, Gasrest.

Um die bei dem Reaktionsverlaufe der Pyromellithsäurebildung auftretenden Gase quantitativ zu untersuchen, wurde zunächst während der ganzen Reaktionsdauer in Intervallen von 15 Minuten ermittelt, einen wie großen Prozentsatz des gebildeten Gases die sauren, durch Kalilauge absorbierbaren Bestandteile ausmachten. Zu diesem Zweck wurde in der vorangehend beschriebenen Apparatur (siehe Figur auf p. 378) die Reaktion zwischen 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure in Gang gebracht und nach je 15 Minuten, vom Beginn an gerechnet, bei der erwähnten T-Rohrabzweigung der Apparatur mittels einer Hempel'schen Gaspipette 100 cm^3 Gasgemisch entnommen. Dieses Gas wurde in eine mit Kalilauge von der Konzentration 1 : 1 gefüllte Gaspipete hinübergedrückt, dort zur völligen Absorption des CO_2 und SO_2 gebracht und der hierauf verbleibende Gasrest durch Zurückdrängen in die Gasbürette gemessen.

Folgendes Diagramm gewährt einen Überblick über die hiebei festgestellten Verhältnisse.

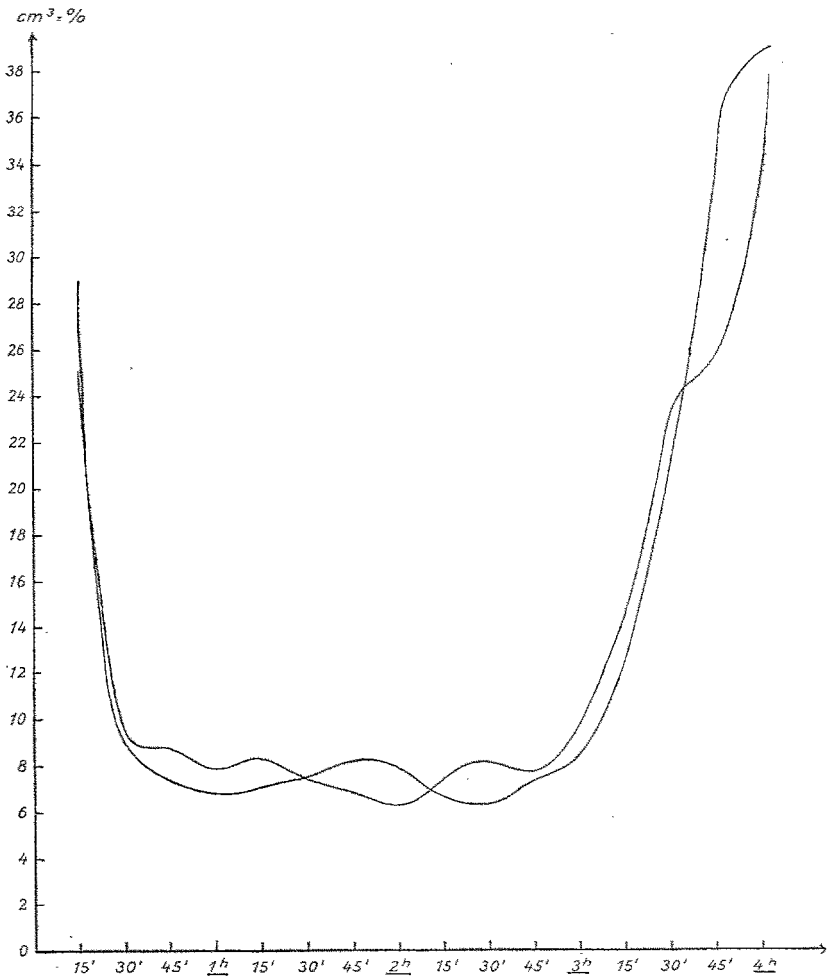


Fig. 3. Diagramm II.

Die Anfangswerte sind durch in der Apparatur noch vorhandene Luftreste stark verzerrt und kommt daher der Kurvenverlauf der ersten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde nicht in Betracht. Von dieser Unstimmigkeit abgesehen, bemerkt man einen zunächst sehr hohen Gehalt an absorbierbaren Bestandteilen, während von Temperaturen über 300° an der Gasrest bis zum Ende der Reaktion eine beträchtliche Zunahme erfährt. Über die Bedeutung dieses Gasrestes wird später gesprochen werden. In der Bestimmung der Gesamtabsorption liegt ein Weg vor, die Summe des Gehaltes an Schwefeloxyden und

Kohlendioxyd zu bestimmen. Die Übereinstimmung, beziehungsweise Abweichung der einzelnen Kurven, die getrennten Versuchen entsprechen, gibt ein Bild, wie weit der Reaktionsverlauf unter den gegebenen Verhältnissen reproduzierbar ist.

Bilanz des Schwefeldioxydes und Trioxydes.

Nachdem durch die bisherigen Versuche das Verhältnis von sauren, durch Lauge absorbierbaren Gasen zu den nicht absorbierbaren festgestellt war, gingen wir daran, das Schwefeldioxyd (eventuell auch Schwefeltrioxyd) gesondert von der Kohlensäure zu bestimmen.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: In Intervallen von 15 Minuten wurde im Verlaufe der Oxydation mit Hilfe einer Gasbürette (siehe Beschreibung der Apparatur) eine entsprechende Gasmenge (80 cm^3) entnommen, in ein Zehnkugelrohr, das mit 50 cm^3 0.1 norm. Jodlösung beschickt war, hineingepreßt und zur Absorption gebracht. Die überschüssige Jodlösung wurde mit Thiosulfat zurücktitriert.

Um aber einerseits eine Kontrolle zu haben, andererseits festzustellen, ob nicht doch etwa mit dem Schwefeldioxyd größere Mengen Trioxyd mitgerissen würden, wurde auch auf eine gravimetrische Bestimmung der Schwefeloxyde ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) als Sulfat hingearbeitet. Dies geschah in der Weise, daß wieder an einigen Stellen des Reaktionsverlaufes (nach 30, 60, 90, 135, 180 und 225 Minuten) Gasproben (je 100 cm^3) entnommen und in zwei Wasserflaschen getrieben wurden, die mit ammoniakalischer Wasserstoff-superoxydlösung gefüllt waren. Jede Flasche enthielt etwa 10 cm^3 25% Ammoniak und 1 cm^3 Perhydrol. Nach dem Verkochen des

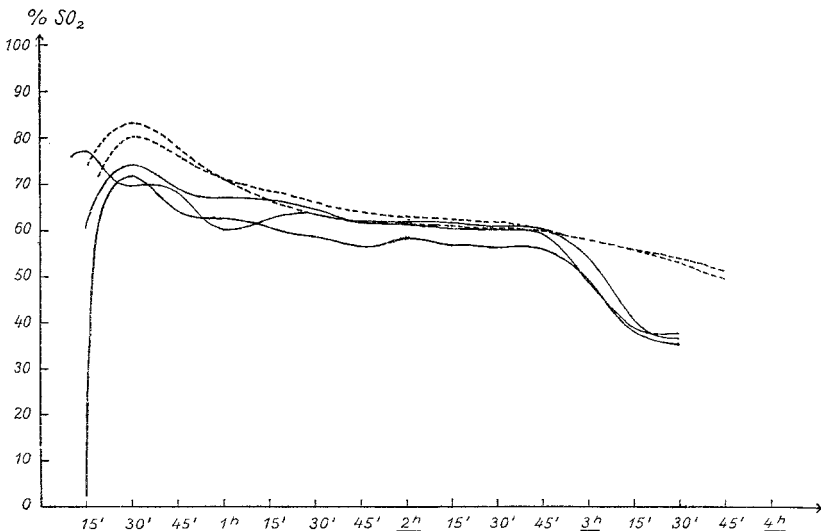


Fig. 4. Diagramm III.

Wasserstoffsuperoxydes wurde die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Über die derart gewonnenen Resultate orientiert vorhergehendes Diagramm.

Hiebei bedeuten die ganz ausgezogenen Kurven die jodometrisch gemessenen SO_2 -Werte, die gestrichelten die gravimetrisch bestimmten Werte.

Wie deutlich zu erkennen, fallen die gravimetrisch ermittelten, ebenfalls auf SO_2 gerechneten Kurven nicht wesentlich höher aus, wie die jodometrisch gemessenen, woraus erkenntlich ist, daß SO_3 nur in unwesentlichen Mengen vorhanden ist.

Deutlich zeigt sich aber bei allen Kurven ein Maximum am Beginn der Reaktion, infolge der Verzerrung des Bildes durch den anfangs vorhandenen Luftgehalt erst nach etwa einer halben Stunde sichtbar.

Bilanz des Kohlendioxydes.

Indirekte Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxyd.

Es wurde bisher in einer Reihe von Versuchen die Summe an $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$, in einer anderen der Gehalt an SO_2 allein bestimmt. Die Differenz von je zwei entsprechenden Werten ergibt bereits den Gehalt an Kohlendioxyd für das betreffende Zeitintervall. Dabei ist es selbstverständlich, daß die Versuchsreihen, die zur Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes herangezogen wurden, in ihrem zeitlichen wie sonstigen Verlaufe einander möglichst entsprechen müssen.

In der folgenden Tabelle sind zwei hiefür geeignete Bestimmungen der Gesamtabsorption einerseits und des SO_2 -Gehaltes andererseits einander gegenübergestellt; in einer dritten Kolonne sind die Summen und als deren Differenz von 100 der Gehalt an CO_2 angegeben.

Tabelle.

Material: 25 g Holzkohle, 290 g Schwefelsäure.

Retorteninhalt: 600 cm^3 .

	Gesamtabsorption		Jodometrie		Differenzenmethode	
	Temperatur	Gasrest	Temperatur	SO_2 0/0	Summe	CO_2 0/0
I.....	190	20·70/0	180	77·080/0	97·78	2·220/0
II.....	215	6·7	220	69·97	76·67	23·33
III.....	227	6·1	230	68·42	74·52	25·48
IV.....	246	7·4	243	66·17	73·61	26·39
V.....	254	6·3	250	63·75	70·08	29·92
VI.....	271	7·0	268	63·61	70·61	29·39
VII.....	297	8·0	294	62·16	70·16	29·84
VIII.....	308	7·2	304	61·92	69·12	30·88
IX.....	310	17·4	309	61·77	79·17	20·83
X.....	310	22·0	310	60·89	82·89	17·11
XI.....	311	25·9	310	60·32	86·12	13·88

	Gesamtabsorbtion		Jodometrie		Differenzenmethode	
	Temperatur	Gasrest	Temperatur	SO ₂ 0/0	Summe	CO ₂ 0/0
XII	307	29·50/0	309	54·380/0	83·88	16·120/0
XIII	268	32·4	270	40·72	73·12	26·88
XIV			260	36·98		

Direkte Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxyd.

Zur Kontrolle der im vorangehenden ermittelten Werte des CO₂-Gehaltes wurde in einigen Versuchsreihen der Gehalt an Kohlendioxyd gravimetrisch ermittelt.

Hiebei wurde folgendermaßen verfahren: Nachdem die Reaktion nach der ersten Stunde im vollen Gange war, wurden in drei aufeinanderfolgenden Intervallen von je einer halben Stunde dem Gasstrom je ein Liter Gas in einer Buntebürette (10 Füllungen à 100 cm³) entnommen und dieses Gas in einem Zehnkugelnrohr, das mit einer

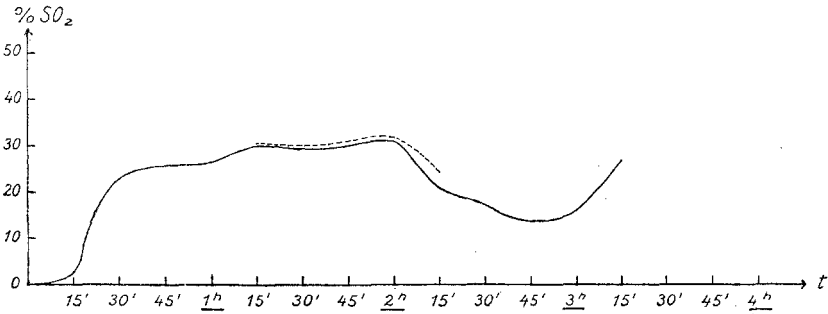


Fig. 5. Diagramm IV.

Lösung von 6 g Natriumsuperoxyd in 100 cm³ Eiswasser beschickt war, zur Absorption gebracht. Hiebei wurde sowohl das Kohlendioxyd als auch das Schwefeldioxyd quantitativ absorbiert, letzteres unter gleichzeitiger Oxydation. Die so erhaltene Lösung wurde nach der Methode von Fresenius-Classen zur Kohlensäurebestimmung verwendet.

In einigen Fällen wurde in einem gemessenen Teil der Natriumsuperoxydlösung gravimetrisch der Schwefelgehalt ermittelt und es wurden die auf Prozente umgerechneten Werte mit den auf anderem Wege ermittelten Werten verglichen.

Leerbestimmungen zur Feststellung des Karbonatgehaltes und Schwefelgehaltes wurden angestellt, doch waren sie innerhalb der Fehlergrenze der Versuchsfehler gelegen.

Die dabei gefundenen Resultate sind in dem obigen Diagramm graphisch dargestellt.

Die ausgezogene Kurve enthält die Werte nach der Differenzmethode berechnet, die punktierte die gravimetrisch gewonnenen Werte.

Wie man sieht, zeigen die nach der Differenzmethode ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung mit den direkt gefundenen.

Im Gegensatz zu dem SO_2 -Gehalte, der am Beginn der Reaktion ein Maximum zeigt und dann stetig abnimmt, bemerkt man beim CO_2 -Gehalt erst ein langsames Ansteigen bis gegen die Mitte der Reaktionsdauer, zwischen der zweiten und dritten Stunde ein Minimum, gegen Ende der Reaktion neuerliches Ansteigen.

Untersuchung des Gasrestes und seine Identifizierung als Kohlenoxyd.

Zur genaueren Untersuchung des bei den vorangehenden quantitativen Bestimmungen bereits festgestellten Gasrestes wurde folgendermaßen verfahren:

Zunächst wurde ein größeres Quantum davon dargestellt, indem die bei der Schwefelsäureoxydation entstehenden Gase durch die drei Weithalskolben der Apparatur (siehe p. 378), die in diesem Fall mit starker Alkalilauge (Konzentration 1:2) gefüllt waren, geleitet wurden, um dann in einem bereitgestellten Gasometer aufgefangen zu werden. Bei 200° Temperatur ($\frac{1}{2}$ Stunde nach Reaktionsbeginn) in der Retorte gemessen, wurde mit dem Auffangen begonnen und dabei in diesem ein langsamer, doch kontinuierlicher Gasstrom, der sich gegen das Ende der Reaktion etwas beschleunigte, aufgefangen. Erhalten wurden, von 25 g Holzkohle und 290 g Schwefelsäure ausgehend, rund $3\frac{1}{2}$ l Gas.

Die nähere Untersuchung dieses Restgases der Kohlenoxydation ergab, daß es sich zum größten Teil aus Kohlenoxyd zusammensetzte, das, abgesehen von einem gewissen Teil noch aus der Apparatur stammenden Luft, nur geringe Reste von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, die der Absorption mit Alkalilauge entgangen waren, beigemischt enthielt.

Der Beweis, daß hier Kohlenoxyd der Untersuchung vorlag, wurde nach folgender Methode geführt:

1. Konnte festgestellt werden, daß der Gasrest leicht mit blauer Flamme zu verbrennen imstande ist.

2. Konnte, nachdem das Gas nach nochmaligem Hindurchleiten durch eine mit starker Alkalilauge beschickte Waschflasche in ein Palladiumchlorürlösung enthaltendes Gefäß geleitet wurde, der charakteristische tiefschwarze Niederschlag elementaren Paladiums als eine für Kohlenoxyd charakteristische, qualitative Reaktion festgestellt werden.

3. Wurde der Gasrest einer gasanalytischen Untersuchung unterzogen, bei der die letzten Reste des Schwefeldioxydes und der Kohlensäure durch Alkalilauge, das Kohlenoxyd durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert und bestimmt wurden. Es ergab sich dabei folgende Zusammensetzung:

100 Teile des Gasrestes enthielten:

$\text{CO}_2 + \text{SO}_2$: 4·80%	CO: 76·97%	Stickstoff: 18·23%
4·80	76·00	19·20
4·60	76·30	19·10

4. Konnte gasanalytisch unter Anwendung der Explosionspipette das Kohlenoxyd nachgewiesen werden: Zu diesem Zweck wurde eine gemessene Menge möglichst luftfrei gewonnenen Gasrestes zuerst durch Absorption über starker Kalilauge (10 Minuten schütteln) von den Resten saurer Gase befreit. Je 10 cm^3 dieses so gereinigten Gasgemisches wurden nun in der Explosionspipette mit 90 cm^3 reiner Luft gemischt und dann zur Explosion gebracht.

Beim Zurückmessen des in der Pipette verbleibenden Gasrestes in die Bürette ergab sich eine Kontraktion von durchschnittlich 4.55 cm^3 , während die theoretisch errechenbare 5 cm^3 hätte betragen müssen; wurde das gebildete Kohlendioxyd zur Absorption über starker Kalilauge gebracht, so konnte im Mittel $9.3\text{ cm}^3\text{ CO}_2$ statt der zu erwartenden 10 cm^3 , wenn man es mit reinem CO zu tun gehabt hätte, festgestellt werden.

Die sich bei der Gasanalyse unter Anwendung der Explosionspipette ergebenden Abweichungen von den theoretischen Werten sind auf die schon bei der Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung festgestellten Anwesenheit von wahrscheinlich aus der Luft stammenden Stickstoff zurückzuführen.

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so ergibt sich für den gesamten Reaktionsverlauf folgendes Bild, dessen kürzester Ausdruck in nachfolgenden beiden Diagrammen (V und VI) gegeben ist.

Die SO_2 -Kurve, die wohl ein Maß für die tatsächliche Oxydationswirkung (Sauerstoffverbrauch) darstellt, zeigt gleich am Beginn der Reaktion, also noch bei relativ niederen Temperaturen ein Maximum. Die ersten 15 bis 30 Minuten der Reaktion kommen nicht in Betracht, da hier das Bild durch die in der Apparatur vorhandene Luft verzerrt erscheint. Dann sinkt die SO_2 -Kurve von 100 bis 250° (15 bis 75 Minuten) erst rascher, dann langsamer und verläuft dann von der 75 bis zur 165 Minute nahezu horizontal. Erst etwa von dem Ende der dritten Stunde an macht sich ein stärkerer Abfall bemerkbar.

Ganz anders die CO_2 -Kurve: hier zeigt sich ein allmählicher Anstieg von 225 bis 300° (zweite Stunde), dann folgt bei gleichbleibender oder nur mehr wenig ansteigender Temperatur ein deutliches Minimum (dritte Stunde) und dann erhebt sich die CO_2 -Kurve wieder zur vorangegangenen Höhe, bis zum Ende der Reaktion konstant bleibend.

Der Gasrest endlich — wie gezeigt wurde, der Hauptsache nach aus CO bestehend — hält sich 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden auf der geringen Höhe von 6 bis 8% des Gesamtgasvolumens und steigt dann ständig, gegen Ende der Reaktion 30% und darüber erreichend.

Hinsichtlich der Gesamtoxydationswirkung aber zeigt sich, daß die SO_2 -Kurve, das Maß des Sauerstoffverbrauches von einem Maximum von fast 80% nach der ersten halben Stunde bis zu einem

Minimum von rund 30% absinkt, während gerade dann die CO_2 - und CO -Entwicklung ihre Maxima aufweisen.

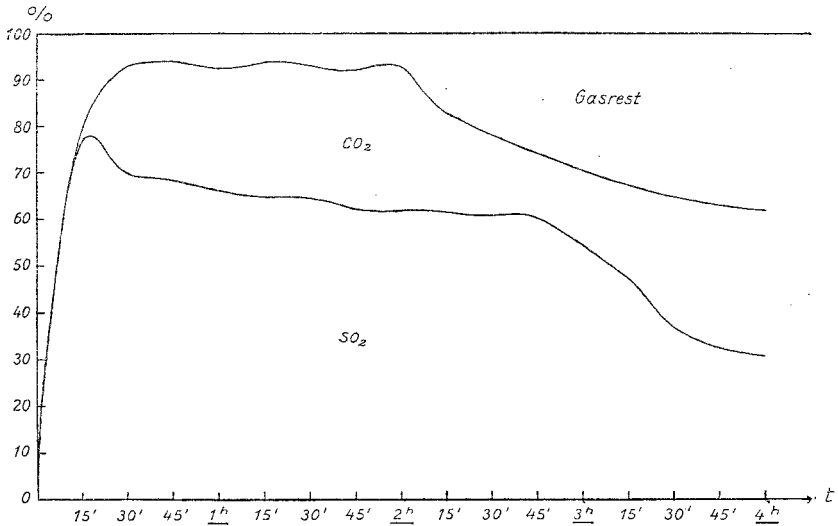


Fig. 6. Diagramm V.

Obwohl wir uns der verschiedenen, unserer Untersuchung anhaftenden Schwächen vollauf bewusst sind, möchten wir doch noch einiges über die Schlüsse sagen, die sich unseres Erachtens nach ziehen lassen.

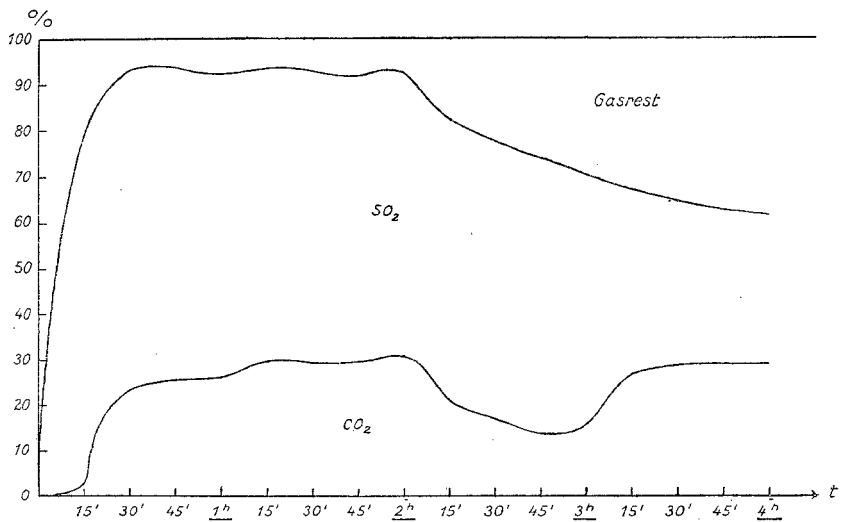


Fig. 7. Diagramm VI.

Die Holzkohle ist sicherlich ein Gemenge sehr komplizierter, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen.

Inwieweit in derselben aromatische Kerne präformiert sind, kommt für uns erst in zweiter Linie in Betracht; uns interessierte in erster Linie die Frage nach der Gewinnbarkeit von Polycarbonsäuren. Die Arbeiten von Verneuil,¹ das Patent von Read Holliday-Silberrad,² endlich die Untersuchung von H. Meyer³ und eigene Untersuchungen⁴ liefern den Nachweis, daß die Pyromellithsäure sicher nur zum Teil — wenn überhaupt — primär bei der Oxydation von Holzkohle entsteht, sondern sich zum Großteil sekundär beim Destillieren aus Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure und vielleicht auch aus anderen Polycarbonsäuren oder Ketopolycarbonsäuren bildet. Wie uns scheinen will, werden nun diese Befunde durch die vorliegenden Versuche wesentlich ergänzt. Wir sehen aus unseren Kurven, wie zuerst die Oxydationswirkung ohne größere CO₂- oder CO-Abspaltung einsetzt. Offenbar werden Ringsysteme gespalten, Seitenketten oxydiert, Substanzen dehydriert. Dann folgt das Stadium vermehrter CO-Entwicklung und verminderter CO₂-Entwicklung. Man könnte diese Kohlenoxydentwicklung auf Reaktionen, die unter Abspaltung von Kohlenoxyd vor sich gehen, zurückführen, es müßte aber auch noch an die Möglichkeit gedacht werden, ob nicht bei den in der Reaktion auftretenden Temperaturen am Kontakt schon eine Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd eingetreten sein könnte. Gegen Ende der Reaktion dem Stadium der destillierenden Pyromellithsäure zeigt sich ein Minimum an Oxydationswirkung, aber das Maximum des Zerfalles der organischen Substanz unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd.

Wir beabsichtigen unsere Versuche mit Hinblick auf bessere Isolierungsmöglichkeiten von Polycarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren auf Grund des gewonnenen Einblickes fortzuführen.

¹ Compt. rend., 118, 195 (1894); 132, 1342 (1901). Bull. soc. chim., 25, 684 (1901).

² D. R. P. Nr. 214, 252.

³ Monatshefte für Chemie, 35, 163, 475 (1914).

⁴ Ann., 428, 286 (1922).