

Zur Kenntnis der Darstellung des Kohlenoxydes

Von

A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

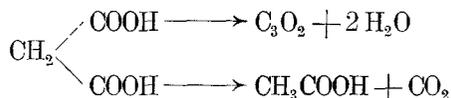
(Eingegangen am 4. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Um das physikalisch-chemische Verhalten des Kohlenoxydes zu untersuchen, ist eine große Reinheit des Gases notwendig. Diese ist nach den bisher angegebenen Methoden nicht gewährleistet. Wie notwendig eine genaue Durcharbeitung war, zeigen die folgenden Ausführungen.

Für die Darstellung von reinem Kohlenoxyd in größerem Maßstabe kommen bisher zwei Methoden in Betracht: die thermische Zersetzung von Diazetylweinsäureanhydrid nach E. OTT¹, und die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonsäure nach O. DIELS und G. MEYERHEIM². Die Darstellung von H. STAUDINGER und H. KLEVER³ aus Dibrommalonylchlorid mittels Zink in Äther- oder Essigesterlösung ist einfach, liefert aber nur Kohlenoxyd in Lösung, aus der es nur schwer oder gar nicht in Gasform zu erhalten ist.

a) Malonsäure.

Nach dem Vorgang von O. DIELS wird Kohlenoxyd erhalten durch Erwärmen der Malonsäure mit der zehnfachen Menge Phosphorpentoxyd auf 140—150° C, wobei nach zwei Richtungen die Reaktion sich entwickelt:



Unter strenger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen gelingt es, 12% Kohlenoxyd zu erhalten. Es war naheliegend, zu

¹ E. OTT, Ber. dtsch. chem. Ges. **47** (1914) 2388; K. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1927) 2126.

² O. DIELS und G. MEYERHEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 355.

³ H. STAUDINGER und H. KLEVER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 906, 4461.

versuchen, die Ausbeute zu verbessern. A. STOCK und H. STOLZENBERG⁴ gelang es durch Anwendung ihrer Hochvakuumtechnik, die Ausbeute auf 20% zu erhöhen. Es liegt nämlich am Schluß der Darstellung ein Gemisch von viel Kohlendioxyd und wenig Kohlensuboxyd vor. O. DIELS ließ das flüchtigere Kohlendioxyd zuerst verdampfen, was natürlich Verluste bedingt, während die vorgenannte Technik der fraktionierten Sublimation bessere Ausbeuten liefert. Zahlreiche Versuche, die von uns gemacht worden sind, die Ausbeute noch weiter zu erhöhen, sind alle vergebens gewesen.

Unsere Apparatur, die wir bei der Gewinnung des Kohlensuboxydes aus Malonsäure verwendeten, hat nur geringfügige Änderungen gegen die von Stock angegebene erfahren. Vor dem großen Kalkturm (Inhalt 800 cm^3) schalten wir einen kleineren, der nur mit Glaswolle gefüllt ist, um den Phosphorpentoxystaub zurückzuhalten, der im Kalkturm stark zersetzend auf das Kohlensuboxyd wirkt. Nach dem Turm schalten wir ein kleines Ausfriergefäß (Temperatur der flüssigen Luft) und dann einen kleinen, mit Glaswolle und reinem Kalk gefüllten Turm. Dann erst wird das Gas in die Fraktionierungsapparatur eintreten gelassen. Hier erfolgt dann die Reinigung durch fraktionierte Sublimation. Die Angabe von Stock und STOLZENBERG ist dahin zu erweitern, daß die Fraktionierung der Menge, die man aus 20 g Malonsäure erhält, in dreiviertel Stunden sich nicht beenden läßt. Man erhält in dieser Zeit wohl ein Kohlensuboxyd mit wenig Kohlendioxyd, welches demnach nicht rein ist. Solange Kohlendioxyd als feste Phase vorliegt, geht deren Entfernung innerhalb der von Stock und STOLZENBERG angegebenen Zeit vor sich. Während dieser Fraktionierung ist die Temperatur im Bereich von -120 bis -110° C zu halten. Ist die feste Phase *verschwunden*, so ist es notwendig, mit der Temperatur auf *mindestens* -125 bis -130° C herunterzugehen, da eine vollständige Trennung nur in diesem Bereich allein möglich ist⁵. Die Zeitdauer, während welcher diese letzte Befreiung des Kohlensuboxydes vom Kohlendioxyd erfolgt, beträgt etwa 15 Stunden.

Auf diese Art gereinigtes Gas ist nach den Ergebnissen der chemischen Analyse⁵ rein, es enthält nur noch etwa 0.1% Kohlendioxyd.

Abgemessen: 11.84 cm^3 (bei 0° C und 760 mm Hg).

Gef.: $0.012\text{ cm}^3\text{ CO}_2$

⁴ A. STOCK und H. STOLZENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **50** (1917) 498.

⁵ A. KLEMENEC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, Mh. Chem. **65** (1935) 405, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 95.

Die gemessene Tension ($\log p, 1/\sqrt{T}$) des verflüssigten Gases zeigt im Bereich von -50° bis zum Siedepunkt eine Neigung, welche nicht vollständig mit den Messungen von A. STOCK und H. STOLZENBERG⁴ und M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS⁶ übereinstimmt. Wir werden später Genaueres darüber mitteilen.

Das Suboxyd, welches auf diese Weise erhalten wird, ist im allgemeinen ziemlich haltbar, wenn außer der anzustrebenden höchsten Reinheit auch der Aufbewahrung des Gases Beachtung geschenkt wird. Das Gefäß muß sehr sauber, vollkommen trocken sein, das Glas möglichst alkalifest⁷. Das Gefäß soll vor Füllung tagelang im Hochvakuum, womöglich unter Erwärmung, stehen. Das Gas darf unter einem Druck von nicht viel über 20 *mm* Hg im allgemeinen aufbewahrt werden. Man verwendet Kolben vom Inhalt 25—35 *l*, um größere Gasmengen zur Verfügung zu haben. Gefettete Hähne sind unbedingt zu vermeiden, da Fett enorme Mengen von Kohlensuboxyd zerstört. Nur Quecksilberventile nach A. STOCK sind verlässlich. Durch diese Vorsichtsmaßregeln kann man die Polymerisation nur weitgehend verzögern, nicht aufhalten. Im allgemeinen tritt nach Wochen eine allmählich zu beobachtende Druckabnahme ein, es bilden sich, wenn das Gefäß nicht vollkommen sauber war, Polymerisationszentren im Gefäße, und das Gas ist dann rettungslos verloren. Man kann die Lebensdauer des Gases in diesem Fall etwas verlängern, wenn man dasselbe sofort in ein neues Gefäß überführt. Jedenfalls findet man, daß es möglich ist, ein nahezu reines Gas herzustellen, dem eine gewisse, bisher nicht erreichte Beständigkeit zukommt. Vermutlich ist die begrenzte Haltbarkeit des Gases auf gewisse, schwer zu entfernende, in Spuren vorhandene Beimengungen zurückzuführen (flüchtige Phosphorverbindungen).

b) Diazetylweinsäureanhydrid.

In der thermischen Zersetzung dieses Produktes hat man nach E. OTT⁸ einen anderen Weg, Kohlensuboxyd herzustellen und, wie gleich bemerkt sei, ist dies der scheinbar bessere. Die Darstellung des Diazetylweinsäureanhydrides erfolgt nach A. WOHL und C. OESTERLIN⁹.

⁴ M. J. EDWARDS und J. M. WILLIAMS, J. chem. Soc. London (1927) 855

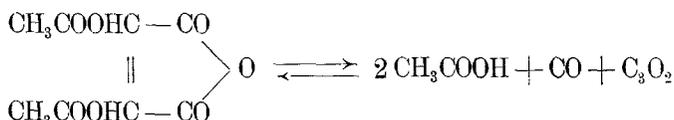
⁷ In Quarzgefäßen hält sich das Gas am besten.

⁸ E. OTT und K. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1926) 2126; O. DIELS R. BECKMANN und G. TÖNNIES, Liebigs Ann. Chem. **439** (1924) 76; K. A. KOBE und M. H. REYERSON, J. physik. Chem. **35** (1931) 3025.

⁹ A. WOHL und C. OESTERLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 1144.

Das Diazetylweinsäureanhydrid ist nicht ohne weiteres ganz rein nach dem angegebenen Vorgang zu erhalten, es riecht nach Essigsäure und zeigt demzufolge auch keinen scharfen Schmelzpunkt; auch die in der Literatur angegebene Reinigung durch Sublimation im Kohlendioxydstrom gibt kein ganz reines Produkt, stets ist freie Essigsäure nachweisbar. Interessanterweise kommt man zu einem vollständig reinen Produkt, wenn man die Sublimation im *Kohlenmonoxydstrom* durchführt, die erhaltenen Kristalle sind trocken, knirschen beim Zerreiben und zeigen den scharfen Schmelzpunkt 137·5°.

An eine umkehrbare Reaktion



wollen wir nicht glauben¹⁰. Jedenfalls kann man das so leicht zersetzliche Diazetylweinsäureanhydrid bei *Gegenwart von Kohlenoxyd an Drahttemperaturen von nahezu 1000° C ohne stärkere Zersetzung vorbeiführen*. Zersetzt man in Gegenwart von Kohlendioxyd bei den im folgenden angegebenen Temperaturen, so bekommt man im Mittel 20% Kohlensuboxyd¹¹ und 60% Essigsäure. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen im Kohlenmonoxydstrom jedoch ergibt sich folgendes Bild:

Drahttemperatur	CO ₂ -Strom:		CO-Strom:		
	Grad C	Prozent C ₃ O ₂	Prozent CH ₃ COOH	Prozent C ₃ O ₂	Prozent CH ₃ COOH
500		—	—	0·2	0·4
550		—	—	0·1	0·5
630		21	54	—	—
710		—	—	9·3	0·9
810		21	60	0·2	2·0
955		—	—	0·03	2·0

Man sieht, daß bei etwa 700° C unter den experimentellen Bedingungen¹² dieser Versuche die optimale Drahttemperatur für das Suboxyd liegen dürfte. Die Temperatur ist *während* des Versuches mit einem Glühfadenpyrometer nach HOLBORN und KURLBAUM durch

¹⁰ Wohl aber kann es sich um ein *einseitiges* Gleichgewicht handeln. E. BAUR, Z. physik. Chem. **93** (1918) 240 und **157** (1931) 315; Helv. chim. Acta **17** (1934) 504.

¹¹ Bestimmt als Malonanilid.

¹² Sie sind nicht die gleichen gewesen, welche bei den endgültigen Versuchen zur Darstellung des Suboxyds eingehalten wurden.

Anvisierung des Drahtes jedesmal gemessen worden. Der Kohlenoxyd- bzw. Kohlendioxydpartialdruck beträgt etwa 0.8 Atmosphären.

Die Zersetzung ist in einer der Skizze (Fig. 1) angegebenen Anordnung durchgeführt worden, in welcher Einzelheiten genügend genau zu sehen sind.

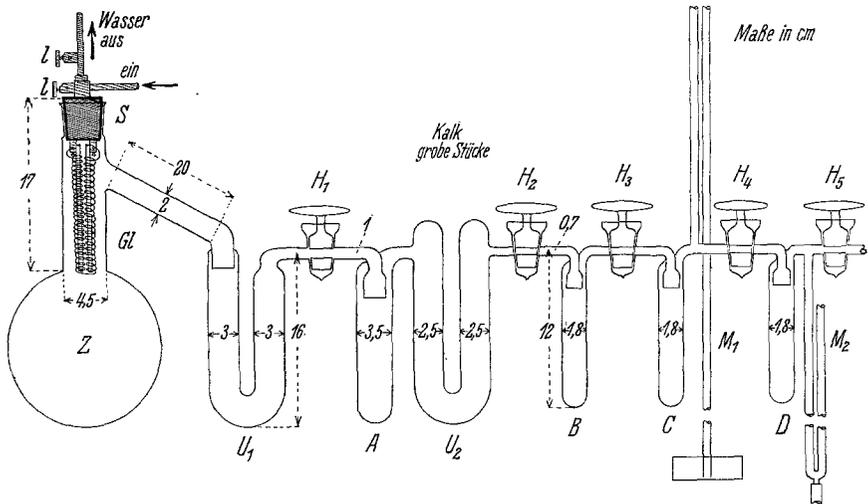


Fig. 1.

Der Zersetzungskolben Z enthält im weiten Hals einen Stahlschliff S, der durch Wasser gekühlt werden kann. Durch die isolierten Stromzuführungen *l* wird einem Cekas-Draht (Chromnickel) (1.4 m lang), der um zwei Quarzrohre gewunden ist, Strom zugeführt, welcher den Draht auf 600—700° erwärmt. Die Temperatur des Drahtes soll den angegebenen Wert haben, wenn die durchschnittliche Geschwindigkeitsstunde des darüberstreichenden Gases etwa 3 l beträgt. Diese Drahtform ist nicht ganz zweckentsprechend, da ein Teil des Diazetylweinsäureanhydrides unzersetzt überging.

Besser ist die in Fig. 2 dargestellte Anordnung. Auf dem aus 4 mm starken, aus Hartmessing verfertigten Schaft S sind zwei kreisförmige Platten aus Zementasbest (Eternit), *E*₁ und *E*₂, befestigt. Die Platte *E*₁ ist fix mit Hilfe der Muttern *M*₁, *M*₂, *M*₃ auf dem Schaft S montiert. Die Platte *E*₂ trägt in ihrer mittleren Bohrung eine Messingbüchse B, die von der Mutter *M*₄ festgehalten wird. *W* ist die Heizwicklung aus Platin- bzw. Cekas-Draht, deren Enden einerseits mit dem Schaft S, andererseits mit der Kontaktschraube *L* in leitender Verbindung stehen. Im kalten, ungedehnten Zustand berührt der Buchsenrand von B den auf den Schaft S aufgekeilten Anschlag *A*. Im glühenden, gedehnten Zustande wird die Wick-

lung W durch die auf dem Schaft S in ihrer Buchse B gleitend montierten Platte E_2 , die mit der Stahlfeder F verbunden ist, gespannt. Die 2.5 m lange Heizwicklung verläuft durch 1 mm starke, in die Platten gebohrte

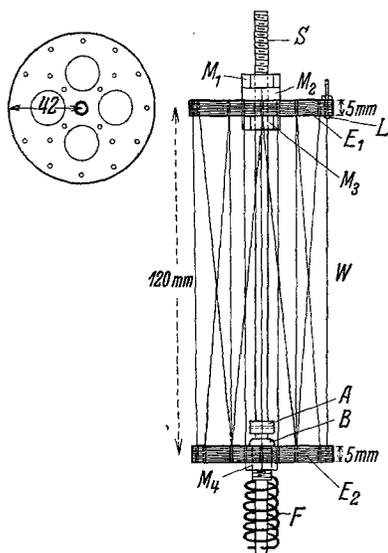


Fig. 2.

Löcher, die, wie die Figur zeigt, in drei konzentrischen Kreisen angeordnet sind. Der innerste und mittlere Kreis hat 4, der äußerste Kreis 12 Löcher. Die vier großen Bohrungen (9 mm) gestatten das Durchtreten des sich an der Heizwicklung zersetzenden Diazetylweinsäureanhydrid dampfes.

Die Beschickung des in einem Temperaturbad befindlichen Rundkolben Z erfolgt mit 70—90 g Diazetylweinsäureanhydrid¹³. Nach Entfernung der Luft aus dem System wird mit der Erhitzung des Inhaltes auf etwa 160° begonnen. Gegen das Ende der Darstellung läßt man die Temperatur bis 200° ansteigen. Während der Zersetzung wird das System ständig an der Ölpumpe gelassen, damit das unkondensierbare Kohlenoxyd entfernt werden kann. Es wurden U_1 auf — 70°, A mit flüssiger Luft gekühlt. In U_1 kondensiert sich die Essigsäure; Kohlensäure, Kohlensuboxyd und das bei der Zersetzung ebenfalls entstehende Keten werden in A ausgefroren. Dauer der Zersetzung 1—4 Stunden. Ist alles zersetzt, so wird H_1 geschlossen, A auf — 50 bis — 60° erwärmt, B mit flüssiger Luft gekühlt. Das abdestillierte Gas streicht nun über Glaswolle und Kalk und verliert

¹³ Es muß frisch hergestellt sein, alte Produkte geben merkwürdigerweise wesentlich schlechtere Ausbeuten.

die letzten Reste Essigsäure. Dann wird H_2 geschlossen und das ganze System auf Hochvakuum gebracht. Nun erfolgt die langwierige Fraktionierung des flüssig-festen Systems $CO_2-C_3O_2-CH_2CO$. Das Rohgas enthält, wie schon O. DIELS und K. HANSEN¹⁴ gefunden haben, reichliche Mengen Keten. Ist schon die Abtrennung des Kohlendioxyds eine mühsame Arbeit, so ist die des Ketens auch noch verlustreich. Das zu trennende Gemisch ist bei -125° ein quaternäres System $CO_2-C_3O_2-CH_2CO-(CH_2CO)_2$. Die Trennung der Bestandteile vom Kohlenoxyd ist auf dem vorläufig angegebenen verlustreichen Weg möglich.

Der Vorgang ist ähnlich wie oben (S. 338 u. 339), wobei jetzt neben Kohlendioxyd auch Keten übergefroren oder abgepumpt wird. *B* wird auf -125 bis 130° erwärmt¹⁵ und *C* mit flüssiger Luft gekühlt. In dieses destilliert ein Gemisch von Kohlendioxyd und Keten, so daß nach dem Auftauen neben festem Kohlendioxyd auch flüssiges Keton vorliegt. Die fraktionierte Destillation wird so lange fortgesetzt, bis der Inhalt bei der angegebenen Temperatur eine Tension von höchstens einigen Zehntel Millimetern aufweist. Der Inhalt des Fraktionierungsgefäßes ist aber noch kein reines Kohlenoxyd, die Tension bei 0° C beträgt zirka 600—650 mm Hg und ändert sich auch bei weiterem Abpumpen bei -130° nicht mehr wesentlich. Der Inhalt wird nun bei 0° ab-sieden gelassen, wobei ständig ein Absinken der Tension bis 530 mm Hg zu beobachten ist. Es bleibt schließlich ein geringer flüssiger, brauner Anteil zurück, welcher, wie gleich bemerkt sei, dimeres Keten ist. Die mehrmalige fraktionierte Destillation bei 0° C des Anteiles mit einer Tension von 580—570 mm Hg führt schließlich zu einem *reinen* Gas.

Die Analyse wurde in der beschriebenen Weise¹⁶ ausgeführt.

1. Abgemessen: 5.42 cm^3 bei 0° C und 760 mm Hg.
Gef.: $CO_2\ 0.006\text{ cm}^3$, $C_3O_2\ 5.42\text{ cm}^3$.
2. Abgemessen: 6.26 cm^3 bei 0° C und 760 mm Hg.
Gef.: $CO_2\ 0.005\text{ cm}^3$, $C_3O_2\ 6.25\text{ cm}^3$.

Demnach ist das Gas vollkommen ketenfrei und enthält höchstens etwa 0.1% Kohlendioxyd. Ein Ketengehalt würde sich durch einen Fehlbetrag an titrierter Malonsäure *sehr* deutlich ausprägen.

Günstiger jedoch arbeitet man wie folgt: Man pumpt bei -95° das Keten ab und kontrolliert den Fortschritt der Reinigung durch

¹⁴ O. DIELS und K. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2555.

¹⁵ A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, Mh. Chem. **65** (1935) 405. bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 95.

¹⁶ A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER, l.c.

Beobachtung der Tension bei 0° C. Bei diesem Vorgang bemerkt man *keine* Bildung von dimerem Keten mehr, wonach sich ergibt, daß bei der angegebenen Temperatur eine sehr weitgehende, aber noch nicht vollständige Befreiung von Keten erfolgt. Bei dieser Arbeit ist der Verlust an Kohlensuboxyd sehr gering, und die Tension, die man hier erhalten kann, beträgt 590 *mm* Hg bei 0° C. Mit einem Verlust von etwa 90% Suboxyd läßt sich dieses Gas bei 0° C durch Abpumpen von den letzten Resten Keten befreien.

Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die Abkürzung der Zersetzungsdauer für die Ausbeuten an Suboxyd sich nur günstig auswirkt.

Ausgegangen von 100 *g* Diazetylweinsäureanhydrid:

	Dauer der Zersetzung	Rohgas	CO ₂	C ₂ O ₂	CH ₂ CO	
1.	75 Minuten	6500 <i>cm</i> ³	8%	83%	9%	bezogen auf
2.	2 Stunden	—	55%	19%	26%	Rohgas

Bemerkung: Die Gasprobe zu 1. wurde, ohne auszufrieren, direkt aus dem Gasraum gezogen; in 2. wurde die Gasprobe zur Analyse bei Gegenwart der flüssigen Phase entnommen.

Bei Versuch 1 beträgt die Ausbeute an Suboxyd, welches im Rohgas enthalten ist, bezogen auf Diazetylweinsäureanhydrid, 63%, an reinstem Gas 7%.

Die Tension dieses reinen Gases beträgt bei 0° C 573.5 *mm* Hg (korr.).

Bemerkung: Die Analyse der Gasmischung, die aus Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Keten besteht, erfolgt nach dem von A. KLEMENC, R. WECHSBERG und G. WAGNER¹⁷ angegebenen Vorgang. Nachdem bekannt ist¹⁸, daß sich Keten mit Wasser nur zu Essigsäure umsetzt, bietet seine quantitative Ermittlung keine Schwierigkeit. Man titriert in der wässerigen Lösung (l. c. 17, S. 406) Essigsäure plus Malonsäure, aus dem abgemessenen Volumen der Gasmischung und dem Kohlendioxydgehalt folgt die Zusammensetzung der Gasmischung.

Das sorgfältig gereinigte Gas ist sehr haltbar. Es scheint ein Kohlensuboxyd, aus Diazetylweinsäureanhydrid hergestellt, falls es frei von Keten ist, stabiler zu sein als ein solches aus Malonsäure. Es ist zum Beispiel eine Gasprobe ein Jahr lang bei einem Druck von 120 *mm* Hg unverändert gestanden, andere Proben bei niedrigeren Drucken erwiesen sich als noch stabiler.

¹⁷ l. c.

¹⁸ H. STAUDINGER und H. K. KLEVER, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 (1908) 594.