ETH zürich

ETH Library

Die Aminierung von aliphatischen Alkoholen mit Ammoniumsalzen

Doctoral Thesis

Author(s):
Walter, Rudolf

Publication date:
1949

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090935

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Die Aminierung von aliphatischen Alkoholen mit Ammoniumsalzen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER
WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN
WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

RUDOLF WALTER
Dipl. Ingenieur-Chemiker
von Mümliswil (Kt. Solothurn)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

BUCHDRUCKEREI GASSMANN AG. SOLOTHURN 1949

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine Anregungen und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 9

II. Literaturbesprechung 11

III. Grundlagen der Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumchlorid 15

IV. Material des Reaktionsgefässes 16
1. Theoretische Betrachtungen und Vorversuche 16
2. Quarzröhren als Reaktionsgefäss 19
3. Versuchsanordnung und Versuchsmethodik 20

V. Druckmessung 22
1. Methode und Anordnung 22
2. Messung und Messgenauigkeit 25
3. Resultate 27

VI. Aufarbeitung und Analysenmethoden 30
1. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 30
2. Gewinnung und Bestimmung der gasförmigen Produkte 31
3. Analysenmethoden 31
a) Bestimmung des unverbrauchten Alkohols 31
b) Bestimmung der Amine 32
c) Bestimmung des Durchschnittsäquivalentgewichtes 34

VII. Neue Aminbestimmungsmethode 35
1. Ausarbeitung 36
2. Gang der Analyse 37
3. Reagenzien 37
4. Testversuche 37
a) Ausgangsstoffe 37
b) Ergebnisse 38
5. Beeinflussung der Titration 40
a) Einfluss des Wassers 40
b) Einfluss von Ammoniak 40
c) Einfluss der sekundären und tertiären Amine 40
6. Zusammenfassung 41

VIII. Eigenschaften der Aethylaminchlorhydrate 42

IX. Versuche zur Aminierung von aliphatischen Alkoholen mit Ammoniumsalzen 43
1. Vorversuche 43
2. Zersetzungsprodukte 45

3. Versuchsresultate 46
a) Einfluss der Temperatur 46
b) Einfluss des Verhältnisses zwischen Alkohol und Ammoniumsalz. . . . 47
c) Einfluss der Versuchsdauer. 48
d) Einfluss des Zusatzes von Wasser 48
4. Versuche zur Deutung des Reaktionsmechanismus 49
5. Aminierung von n-Propyl- und n-Butylalkohol mit Ammoniumchlorid . . 51

X. Ueber die Entstehung der Zersetzungsprodukte 53
1. Thermische Zersetzung 54
a) Aethylaminchlorhydrat 55
b) Butylaminchlorhydrat 56
2. Pyrogene Kondensation von Aethylen 57

XI. Verhalten von Tantal in der Reaktionsmischung 59
1. Korrosionsversuche mit Tantal 60
2. Korrosionsversuche mit Ferrotantal 61

XII. Zusammenfassung. 62

XIII. Literaturübersicht 64

I. Einleitung

Vor 100 Jahren, 1848, synthetisierte *Wurtz* das erste aliphatische Amin. Noch bis 1925 wurde den niedern aliphatischen Aminen geringe Bedeutung zugeschrieben. Erst seit ungefähr 1930 sind diese Basen im Handel erhältlich. Von diesem Zeitpunkt an nahmen der Verbrauch und die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen sehr rasch zu.

Die besonderen Eigenschaften, durch die die Amine gekennzeichnet sind, liegen in deren grossen Lösungsvermögen, in ihrer hohen Emulsionskraft, in der Oellöslichkeit, in ihrer Basizität, in der Leichtigkeit, mit der sie mit vielen organischen Verbindungen reagieren, und in der Erhöhung der Plastizität, z. B. von Ton. Die niedern Alkylamine finden demnach Verwendung als Zwischenprodukte, als Lösungs-, Schaum-, Emulgier-, Netz- und Dispersionsmittel. Ferner werden sie gebraucht als Insekticide und Baktericide, zum Sterilisieren, als Acceleratoren, Inhibitoren und Kälteflüssigkeiten. Die Anwendungsgebiete werden sich ständig erweitern und sind bei weitem noch nicht vollständig erforscht.

Aus allen Aufstellungen über die Verwendungsmöglichkeiten geht hervor, dass von den drei Aminarten, den primären, sekundären und tertiären Aminen, die erstern die wichtigsten sind. Hingegen findet man in letzter Zeit Hinweise, dass auch die sekundären Amine bevorzugt werden (1).

Mit dem Aufschwung, den die Aminverwertung in den letzten Jahren genommen hat, stiegen auch die Anforderungen an die Amine und deren Herstellungsverfahren. Die älteren Verfahren zur Darstellung von Aminen aus Alkoholen gingen nicht von Ammoniak, sondern von den Ammoniumsalzen aus. Mit der Entwicklung der katalytischen Methoden wurde die Untersuchung der direkten Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak eingeleitet und die Mehrzahl der Arbeiten über die Aminierung von Alkoholen ist diesem Syntheseweg gefolgt. Die technische Bedeutung dieser Prozesse ist erheblich, wenn auch ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Aminen erhalten wird. Mit dehydratisierenden Katalysatoren fällt zudem ein relativ grosser Anteil an Olefinen an.

Eine einheitlichere Reaktion mit merklich gesteigerter Bildung von primärem Amin scheint erreichbar zu sein, wenn die Reaktion in mehreren Stufen ausgeführt wird. Der Alkohol wird zunächst zum Aldehyd dehydriert, der sich mit Ammoniak zum Imin umsetzt, das dann mit Wasserstoff zum Amin hydriert werden kann.

In Weiterentwicklung der speziellen Verfahren von primären Aminen hat man sich in jüngster Zeit, wie die nachfolgende Literaturbesprechung zeigt, wieder den Verfahren ausgehend von Alkoholen und Ammoniumsalzen zugewandt. Vorliegende Arbeit soll die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen, insbesondere von Aethylalkohol mit Ammoniumchlorid, auf ihre Probleme und Möglichkeiten untersuchen.

II. Literaturbesprechung

Als erster liess *Berthelot* (2) Methylalkohol und Salmiak bei 300° C miteinander reagieren. *Weith* (3) schloss aus seinen Versuchen, dass bei einem gewissen Ueberschuss von Methylalkohol die Umwandlung des Ammoniumchlorides vollständig war. Der Verfasser erhitzte einen Ansatz von 2 g Ammoniumchlorid und 12 ccm abs. Alkohol während 10 Stunden im Bombenrohr auf 280—285° C. Als meist vertretene Reaktionsprodukte wurden Tetramethylammoniumchlorid und tertiäres Methylaminhydrochlorid gefunden, während primäres und sekundäres Aminhydrochlorid nicht sicher nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich zu späteren Arbeiten ist es bemerkenswert, dass die Reaktionsteilnehmer ohne Lösungsmittel umgesetzt wurden, und dass beim Oeffnen des zugeschmolzenen Glasrohres Methyläther entwich.

Beim Erhitzen von Methylalkohol und Chlorzinkammoniak ($ZnCl_2 . 2NH_3$) im geschlossenen Rohr auf 200—220° C während 16 Stunden fanden *Merz* und *Gasiorowski* (4) erhebliche Mengen von Methylderivaten des Ammoniaks neben Olefinen, die durch Wasserabspaltung entstanden waren. Auch andere Alkohole gaben beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak Mono-, Di- und Trialkylamine. Indessen musste gewöhnlich auf 250—260° C erhitzt werden, wobei im allgemeinen 50—75 % des angewandten Alkohols zu Aminen reagierten. Die wasserentziehende Wirkung des Chlorzinkammoniaks war von wesentlichem Einflusse, da ohne dessen Zusatz nur schlechte Ausbeuten erhalten wurden. *Turner* und *Howald* (5) prüften unter Verwendung von Zinkchlorid als Dehydrator Reaktionsbedingungen, wie Zeit, Temperatur, Ansatzverhältnisse usw., bei der Umsetzung von Methylalkohol mit Ammoniak oder Ammoniumchlorid. Ohne Dehydrator bildeten sich beim Erhitzen auf 303° C Methylamine in Gegenwart von Ammoniumchlorid in besserer Ausbeute als mit Ammoniak. Sowohl durch Zusatz von Zinkchlorid, als auch durch Steigerung der Temperatur, der Reaktionsdauer und der Menge Ammoniumchlorid gegenüber Methylalkohol, verbesserte sich die Ausbeute.

Der Austausch alkoholischen Hydroxyls gegen Aminogruppen mit Ammoniak unter Zusatz von Metallchloriden, aber auch mit Ammoniumchlorid allein, liess sich bei 50—60 at Druck und Temperaturen von 350 bis 360° C durchführen. Besonders gute Ausbeuten haben die Verfasser *Morgan* und *Pratt* (6) bei aromatischen Basen erhalten.

Nach einem Patent von *Linckh* (7) wurde gefunden, dass in sehr guter Ausbeute Methylamine erhalten werden können, wenn Methylalkohol und

Ammoniak oder Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumchlorid, im geschlossenen Gefässe in Gegenwart der Oxyde, Chloride oder Sulfate des Kupfers oder Eisens auf höhere Temperaturen, zweckmässig nicht über 370° C erhitzt werden. Besonders wirksam waren die genannten Katalysatoren, wenn bei Gegenwart freier Säuren, wie Salz-, Fluss-, Schwefel- oder Borsäure, oder von basischen Salzen, z. B. Natriumsulfit oder andern Alkalisalzen gearbeitet wurde. Durch Aenderung der Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe und auch durch Zugabe von Wasser liess sich, ebenso wie durch die Wahl der passenden Temperatur, das auftretende Mengenverhältnis der drei Methylamine zueinander weitgehend beeinflussen. Der Wasserzusatz und die Anwendung relativ hoher Temperaturen steigerten im allgemeinen die Ausbeute an Monomethylamin. *Mayor* (8) führte in seiner Uebersicht zur Darstellung von Aminen durch Ammonolyse aus, dass man auf Grund der starken Dissoziation von Ammoniumchlorid bei hohen Temperaturen Methylamine aus Methanol in wässeriger Lösung darstellen könne. Ein Schwermetallchlorid diente als Katalysator. Die Patentinhaber *Reddie* und *Bottoms* (9) stellten Alkylamine durch Umsatz von Alkoholen mit nicht mehr als sechs Kohlenstoffatomen und einem Ammoniumhalogenid in Anwesenheit von Wasser und einem Halogenid von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer her.

Einen interessanten Beitrag zur Herstellung von hauptsächlich primären Aminen aus Alkohol und Ammoniumsalzen lieferte die Patentschrift von *Mack* und *Nicodemi* (10). Beschrieben wurde darin ein Verfahren zur Ueberführung sekundärer und tertiärer Amine in niedere Substitutionsstufen mit Ammoniak, in Gegenwart von Salzen starker Säuren, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat oder Natriumchlorid. Unter Druck wurden z. B. 56,4 g 39prozentiges Dimethylamin und 238 g 25prozentiges Ammoniak, sowie 26,8 g Ammoniumchlorid 1 Stunde auf 340° C erhitzt. Die Ausbeute ergab 56,6 % Monomethylamin, 35,8 % Dimethylamin und 7,6 % Trimethylamin. Zweckmässig wurde mit Lösungsmitteln wie Wasser oder Phenol gearbeitet.

Ein nach dem Verfahren von *Oxley* und *Thomas* (11) hergestelltes Produkt sollte im Wesentlichen frei von entsprechenden Di- und Triaminen sein. Monoäthylamin auf Aethylalkohol berechnet, wurde in 80—90prozentiger Ausbeute erhalten. Das Ausgangsprodukt bestand aus 1 Mol Alkohol, 8 Molen Ammoniumchlorid und 32 Molen Wasser und wurde auf 350° C erhitzt, wobei der Druck 150–170 at erreichte. Neben Ammoniumchlorid wurde als zu verwendendes Ammoniumsalz das Acetat erwähnt.

Um einen übersichtlichen Vergleich zu erhalten, sind die einzelnen Methoden zur Darstellung von Aminen aus den entsprechenden Alkoholen mit Ammoniumsalzen in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen

Autor	Ansatz M = Mole T = Teile			Katalysator	Druck at	Temp. °C	Vers. Dauer h	Ausbeute an Aminen %			
	Alkohol	NH_4Cl	H_2O					Mono-	Di-	Tri-	Alkyl
Merz (4)	—	—	0	Chlorzink-ammoniak	—	250	16	Total = 50-75			Methyl
Turner und *Howald* (5)	2,17 M	1 M	—	0	—	218	5	2,8	0,55	—	Methyl
	0,49 M	1 M	—	1,5 M $ZnCl_2$	—	218	5	16,7	0,37	—	,,
	5,11 M	1 M	—	1,5 M $ZnCl_2$	—	218	5	22,0	2,0	0,5	,,
	10,1 M	1 M	—	1,5 M $ZnCl_2$	—	303	5	37,9	3,2	1,6	,,
	14,4 M	1 M	—	0	—	303	5	5,0	0,7	—	,,
	13,6 M	1 M	—	0,75 M $ZnCl_2$	—	303	5	10,9	0,9	0,25	,,
	12,0 M	1 M	—	1,5 M $ZnCl_2$	—	303	8	55,0	7,5	1,86	,,
Morgan und *Pratt* (6)	300 T	200 T	—	—	165	320-340	3	—	—	—	Aethyl
Linckh (7)	100 T	54 T	—	5 T $FeCl_2$ Hydrat	93	370	8	30,2	19,8		Methyl
	100 T	54 T	—	5 T $FeCl_2$ Hydrat 15 T conc. HCl	130	370	8	0,7	97,5		,,
	70 T	54 T	—	5 T CuCl 15 T conc. HCl	73	370	8	44,2	14,5	41,3	,,
	70 T	54 T	—	7 T $FeSO_4$ 15 T 8%ige H_2SO_3	60	370	8	20,1	78,2	1,7	,,
	70 T	54 T	20 T	5 T $FeCl_2$ Hydrat 10 T $Na_2S + H_2S$	50	370	—	5,9	92	2,1	,,
	50 T	60 T $CO(NH_2)_2$		10 T NaCl 5 T $FeCl_2$	107	370	—	15,0	33	52	,,
Reddie (9)	—	—	—	Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-Halogenide 0,1—15 %	—	275-300	1,2	—	—	—	
Bottoms (9)	2 M	1 M	+ +	Halogenide von Metallen mit Ordnungs-Zahl 24—29	—	—	—	—	—	—	Aethyl
Oxley und *Thomas* (11)	1 M	8 M	32 M	—	150-170	350	6	80-90	2-5	—	Aethyl

Aus diesem Ueberblick ergibt sich, dass sowohl ein Dehydrator wie Zinkchlorid, als auch irgendwelche Katalysatoren, eventuell in Verbindung mit freien Säuren, zur Darstellung vorwiegend primärer Amine aus Ammoniumchlorid und Alkoholen eine gewisse Wirkung haben. Ein überwiegender Effekt wird aber durch das Arbeiten mit einem grossen Ueberschuss des Ammoniumchlorides, angewandt in wässeriger Lösung, erzielt.

III. Grundlagen der Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumchlorid

Die Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe geht infolge der Reaktionsträgheit der $(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-)$-Bindung schwierig vor sich; leichter ersetzbar für den Austausch mit Aminogruppen ist im allgemeinen das Halogen in Alkylhalogeniden. Durch Erhitzen auf hohe Temperaturen dissoziiert das Ammoniumsalz, die Säure verestert den Alkohol, und das Ammoniak reagiert sekundär mit dem intermediär gebildeten Ester. Im Falle von Ammoniumchlorid und Aethylalkohol bildet sich Aethylchlorid, das dann auf das Ammoniak als Alkylierungsmittel einwirkt. Angenommen wird, dass der erste Zustand eine Additionsverbindung zwischen dem Ammoniak und dem Alkylchlorid darstellt. Vermutet wird weiter, dass während der intramolekularen Umwandlung des Additions-Komplexes zur stabileren Verbindung ein Wechsel zwischen kovalenter und elektrovalenter Bindung stattfindet:

$$RCl + NH_3 = R(NH_3)Cl = RNH_3^+ . Cl'$$

Bei der Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen wurden nur einzelne Teile des ganzen Umsatzsystemes sicher erfasst. Bekannt ist, dass Ammoniak mit steigender Temperatur eine verminderte Fähigkeit zur Bildung von ionogenem Ammoniumhydroxyd besitzt. Das pH von wässeriger Ammoniaklösung fällt mit steigender Temperatur. Dieser Abfall wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid noch wesentlich beschleunigt (12).

Betrachtet man Ammoniumchlorid für sich, so ist dieses, auch im wässerigen System, bei 290° C weitgehend thermisch in Ammoniak und Chlorwasserstoff, und nicht elektrolytisch, gespalten. Ammoniak und Chlorwasserstoff können nunmehr als einzelne Komponenten reagieren, worauf die Ammonolyse von Alkohol und Ammoniumchlorid beruht.

Die bei dieser Umsetzung zu Aminen anwesenden äusserst korrosionskräftigen Komponenten, Säure (Salzsäure), Ammoniak und nicht zuletzt das Wasser, bereiten bei den erforderlichen hohen Temperaturen und Drucken grosse Schwierigkeiten bei der Wahl des Gefässmaterials. Die auftretenden Produkte sind alle saure Verbindungen (Protonenspender). Bei 25° C ist das pH der molaren Lösung einer solchen Verbindung für Ammoniumchlorid 4,7 und für Aethylammoniumchlorid 6,0.

IV. Material des Reaktionsgefässes

1. Theoretische Betrachtungen und Vorversuche

Der heftige Angriff der Reaktionsmischung auf das Gefässmaterial ist nicht allein der Salzsäure zuzuschreiben. *Rabald* (13) zitierte in seinem Aufsatz „Einiges über die Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegenüber Salzsäure" einen Bericht von *Hofmann*, *Hartmann* und *Nagel* (14). Diese beobachteten, dass Dämpfe von Ammoniumchlorid, die bei 280 bis 330° C bei 1 at ungefähr zu 63—67 % in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert sind, Eisen ungleich stärker angriffen als Salzsäure allein in der Konzentration wie sie dem Dissoziationsverhältnis entsprach, obwohl eigentlich anzunehmen wäre, dass die Gegenwart von Ammoniak die Einwirkung verringern würde. Trockenes Ammoniumchlorid wirkte als solches spezifisch und weit stärker auf Metalle als die trockene Salzsäure selbst. Der Angriff derselben Menge Salzsäure in Form von trockenem Ammoniumchlorid bei 250—350° C war bei Eisen etwa 5 mal, bei Nickel und Silber 40 mal und bei Kupfer 100 mal so stark als mit Salzsäure im freien Zustande. Es wurde angenommen, dass der stärkere Angriff durch die Adsorption des Komplexes Ammoniak/Salzsäure veranlasst wurde. Als Reaktion kommt eine Substitution in Frage, bei der das Metall Wasserstoff aus dem Ammoniumkomplex verdrängt.

Im zweiten Teil ihres Berichtes führen *Hofmann* und *Hartmann* aus, das Ammoniumchlorid reagiere keinesfalls als solches, sondern stets in Form seiner Dissoziationsprodukte Ammoniak und Salzsäure.

In Gegenwart von Wasser verändert sich die Einwirkung noch mehr. Liegt die Temperatur unter dem Taupunkt des Wassers (370° C), so wirkt die wässerige Lösung ein und die meisten Metalle und Legierungen werden heftiger angegriffen (15).

Auch an andern ammoniakaffinen Metallen wird Salmiakdampf stark sorbiert, desgleichen an Glas, was sekundär zu starker Verätzung der Glaswände führt, wobei Ammoniak und Wasser austreten. Nach *Weygand* (16) greift Ammoniak bei höheren Temperaturen die Glaswände rapid an.

Auf solchen Adsorptionserscheinungen beruhen wohl zum Teil die widersprechenden Angaben einschlägiger Literatur über Dichte und Dissoziationzustand des Ammoniumchloriddampfes.

Untersuchungen mit feinverteiltem Gold, das aus der Goldchloridlösung mit Hydroxylaminchlorhydrat gefällt wurde, ergaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 300° C an dem sublimierten Salmiak einen

hellgelben Anflug, der Gold-Reaktion zeigte. Sofern nicht noch sehr kleine Mengen Goldchlorid im angewandten Gold eingeschlossen waren, wies dieser Nachweis auf spurenweise Chlorierung des Goldes hin.

Wie die folgenden Dissoziationsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur, entnommen aus *Bodenstein* und *Geiger* (17), zeigen, braucht der Zerfall des Chlorwasserstoffes in Wasserstoff und Chlor kaum berücksichtigt zu werden:

Temperatur °C	Zerfall %
30	$6{,}6 \cdot 10^{-15}$
300	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$
1000	0,002 (0,0014)

Im Folgenden werden die bis anhin verwendeten Gefässmaterialien besprochen.

Weith (3), sowie *Merz* und *Gasiorowski* (4) arbeiteten nur bei 280 bzw. 220° C und konnten bei diesen Temperaturen die Reaktion in einem zugeschmolzenen Glasrohr durchführen. *Turner* und *Howald* (5) versuchten anfänglich Glasbomben, die aber wegen mangelnder Festigkeit und wegen des Angriffes durch die Basen nicht genügten. Befriedigende Resultate erhielten die gleichen Autoren mit Stahlbomben von besonderer Stärke (10 mm). Ein Ende derselben war zugeschweisst, das andere mit Kupferdichtung und Stahldeckel verschliessbar. Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen 300° C.

Groggins und *Stirton* (12) liessen flüssiges Ammoniak und Alkohol in einem zugeschmolzenen Pyrexglasrohr reagieren, das vollständig in ein Petroleumbad eingetaucht war. Bis 180° C wurde Pyrex nicht angegriffen. Wässeriges Ammoniak griff Glas stark an. Um die Korrosion durch Säuren zu vermindern, aminierte *Mayor* (8) nach einem amerikanischen Patent (18) im Beisein einer Base, die stabilere Salze zu bilden vermochte als jene des Ammoniumions. Als geeignete Basen kamen Pyridin, Naphthylamin und Chinolin zur Anwendung.

Nach *Everhart* (19) war Nickel-Chrom-Molybdän-Stahl gegen Ammoniumchlorid beständig; bis zu welcher Temperaturgrenze wurde aber nicht angegeben.

Die in der Zeitschrift für Metallkunde von *Schutz* und *Rohn* (20) beschriebenen Versuche zeigten, dass Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen, verglichen mit eventuell noch in Frage kommenden Legierungen wie Monelmetall, Aterit, Silicium-Eisenguss-Legierungen, den Mineralsäuren gegenüber am beständigsten waren. Nach dem gleichen Bericht sollte der Krupp'sche V6A-Stahl den Angriff von Salzsäure aushalten.

Mack und *Nicodemi* (10) liessen Dimethylamin mit 25prozentigem Ammoniak und Ammoniumchlorid bei 340° C in einem Hochdruckstahl-Autoklav miteinander reagieren.

Aus unsern Vorversuchen mit Ammoniumchlorid, Aethylalkohol und Wasser, in einer offenen Glasbirne durchgeführt, die in einen Autoklaven eingestellt wurde, ergab sich, dass die Reaktionsdrucke bei einem Ansatz von

23,0 g (4/8 Mol) Aethylalkohol
33,5 g (5/8 Mol) Ammoniumchlorid
72,0 g Wasser,

bei 350° C und bei einem freien Volumen von 700 ccm 100—120 at betrugen. Der Stahlautoklav mit Kupfer-Dichtungsring hielt bis 300° C dicht, und die Wände wurden mässig angegriffen; jedoch fand bei dieser Temperatur kein Umsatz zwischen dem Alkohol und dem Ammoniumchlorid statt.

Um die unerwünschte Korrosion auf die zunächst verfügbaren Gefässmaterialien aus Metall-Legierungen auszuschalten, wurde versucht, die Reaktion in Glasbombenröhren auszuführen. Die Schwierigkeit, die sich aus der ungenügenden Festigkeit dieser Glasröhren ergab, wurde durch Kompensation des Innendruckes mittels eines stärkeren Aussendruckes überwunden. Versuche, bei denen ein leeres zugeschmolzenes Bombenrohr in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Autoklaven gelegt und zusätzlich 100 at Stickstoffdruck aufgepresst und langsam auf 350° C erhitzt wurde, zeigten, dass das Bombenrohr einem Aussendruck von 425 at standhielt. Auf diese Art sollten demnach die Versuche durchgeführt werden können. Trotz der Verwendung von speziell dickem Rotstrich- und Pyrexglas war aber der chemische Angriff auf das Glas derart, dass das Bombenrohr auf der Längsseite aufgerissen wurde. Es entstanden nur zwei bis drei Bruchstücke, und lange Glasspäne konnten abgetrennt werden. Die Glasinnenseite war rauh, stark weiss geätzt, und es waren haarfeine Vertiefungen wahrnehmbar.

Um die Beeinträchtigung der Korrosionsbeanspruchung durch die Anwesenheit des hochgespannten Wasserdampfes auszuschliessen, wurde dem Beschickungsgut kein Wasser beigefügt und absoluter Alkohol verwendet. Das Wasser im Autoklavenmantel, das das Glasrohr vor lokaler Ueberhitzung schützen und als Dampf zur Erreichung eines möglichst hohen Druckes dienen sollte, wurde weggelassen und das Rohr in mehrere Schichten Asbestpapier eingehüllt.

Bei diesem Versuch widerstand das Glasgefäss 350° C und 320 at Aussendruck. Diese Reaktionsbedingungen wurden 3 Stunden aufrecht erhalten. Wohl konnte so die Druckbeständigkeit des Glasrohres erreicht werden. Für die gewünschte Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Wasser war aber die chemische Widerstandsfähigkeit nicht genügend.

Auch ein mit hochsäurefestem Email ausgekleideter Spezial-Kleinautoklav genügte nicht gegen die Korrosionswirkung.

2. Quarzröhren als Reaktionsgefäss

Auf der Basis von Quarzgut als Werkstoff wurde ein Reaktionsgefäss zu entwickeln versucht, das die durch den Charakter der Reaktion gestellten Anforderungen erfüllte.

Quarz eignet sich als „wasserbeständiges" Glas bei den in Betracht kommenden Temperaturen von 300—350° C bezüglich Korrosionsfestigkeit gut. Die Korrosionskraft von 33prozentiger Salzsäure beträgt 0,700 g/m² in 24 Stunden. (21, 22) Durch Verschmelzen der Röhrenoberfläche wurde eine glasharte Schicht erzielt, die gasdichter und auch spannungsfreier war.

Hirschberg (23) gab die Temperatur, bei der Quarz für Wasserstoff durchlässig wurde, mit 1000° C, für Stickstoff erst mit 1300° C an.

Abhängig von ihrer Grösse und Wandung halten Quarzrohre nach *Dieterici* Dampfdrucke bis 100 at bei 300° C aus. Dieses Beispiel galt bei Rohren mit 10 mm lichtem Durchmesser und 0,7 mm Wandung.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit verlangte Reihenversuche. Quarzrohr konnte somit erst verwendet werden, nachdem es gelungen war, den Verschleiss pro Versuch auf ein Minimum zu reduzieren.

Bei den ersten Versuchen trug das Quarzrohr einen Flanschverschluss, der mit verschraubten Metallblättchen festgehalten wurde, sonst aber durch den Stickstoffdruck im Autoklavenmantel dicht halten sollte. Dieser Verschluss erwies sich als ungenügend.

Eine positive Lösung der gestellten Aufgabe wird in den folgenden Punkten gezeigt.

Fig. 1 zeigt das 52—55 ccm fassende Quarzrohr, in welchem die Aminierung durchgeführt wurde, mit den Dimensionen. Es war unterteilt in das eigentliche Rohr und die Kapillare, die das bequeme Schliessen und Oeffnen ermöglichte.

Zum Füllen wurde auf die Kapillare des senkrecht eingespannten Gefässes mit einem kurzen Gummischlauchstück ein passender Trichter aufgesetzt, durch den die feste Füllsubstanz fein gepulvert aufgegeben wurde. Durch Auf- und Abbewegen eines durch den Trichter in die Kapillare bis in das Rohr gesteckten sehr dünnen Drahtes wurde ein Verstopfen vermieden und zudem ein rascheres Einfüllen der Salze ermöglicht.

Die flüssigen Reaktionsteilnehmer, der Alkohol, dessen genaue Menge von besonderer Bedeutung war, und das Wasser, flossen durch eine zu einer langen, dünnen Kapillare ausgezogenen und durch die Quarzrohrkapillare gesteckte Pipette ein.

Enthielt das Reaktionsgut genügend Wasser, um das Ammoniumsalz zu lösen, so war es zweckdienlicher, die vorbereitete Lösung in das Quarzrohr hineinzupipettieren.

Das Zuschmelzen der Kapillare geschah in einem Kohle-Lichtbogen (Schmelzpunkt des Quarzes 1720° C, Lichtbogentemperatur 1800° C).

Zur Entnahme der Reaktionsprodukte nach beendigtem Umsatz musste der zugeschmolzene Kopf der Kapillare vom Scheitel her mit einer nicht zu harten Carborundumscheibe aufgeschnitten werden. Damit die Kapillare bei dieser Operation weder absplitterte noch bis zu ihrem Uebergang in das eigentliche Rohr aufriss, musste sie zu der sich im Uhrzeigersinn drehenden Schmirgelscheibe in einem stumpfen Winkel angesetzt werden.

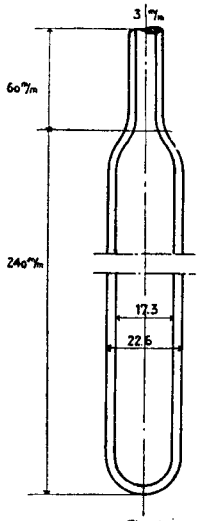


Fig. 1

Quarz-Reaktionsrohr

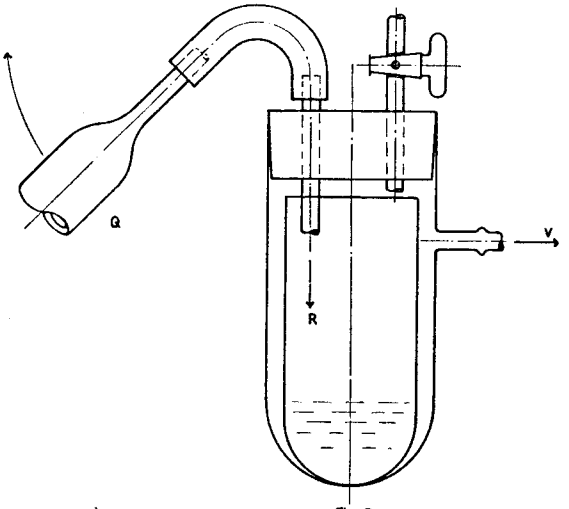


Fig. 2

Anordnung zum Entleeren des Rohres
Q Quarzrohr, V Vakuum, R Reaktionsmischung

Während des Schmirgelns war das Rohr leicht zu drehen. Die Kapillare musste in ihrer ganzen Länge festgehalten werden, damit sie nicht abbrach oder ausriss.

Das Entleeren des geöffneten Gefässes geschah durch Heraussaugen des Reaktionsgutes mittels Vakuum über einem Saugkolben, wie aus der Anordnung in Fig. 2 ersichtlich ist. Um das Gut quantitativ zu gewinnen, wurde es mit Wasser herausgelöst. Die letzten Anteile wurden durch abwechselndes Nachspülen mit wenig Chloroform und Wasser herausgeholt.

Zum Wiedergebrauch des entleerten Rohres wurde dasselbe zunächst mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, mit Wasser ausgespült und an der Wasserstrahlpumpe unter Erwärmen getrocknet und durch Eintauchen des Rohres in Wasser und Einpressen von Luft auf eventuell aufgeplatzte Gasblasen in der Rohrwandung untersucht.

3. Versuchsanordnung und Versuchsmethodik

Der bei der Reaktion im Innern des Rohres entwickelte Druck wurde, wie schon beschrieben, durch Aussendruck im Autoklaven kompensiert. Wenn Innen- und Aussendruck nicht ausbalanciert werden konnten, war es besser, den Aussendruck grösser zu halten. Als Kompensationsdruck kamen Wasserdampf (24), komprimierte Luft (25) oder Kohlensäure in Betracht.

Zur Uebertragung der Wärme und zur Erzeugung des nötigen Ueberdruckes wurde bei den vorliegenden Versuchen zunächst Wasser in den Autoklaven eingefüllt. Wegen der Korrosionsstärke des hochgespannten Wasserdampfes wurde Wasser durch Paraffinöl ersetzt. Dieses konnte bis 300° C ohne grosse Störungen verwendet werden. Bei höheren Temperaturen nahm der Dampfdruck so rasch zu, dass bei diesen Bedingungen Paraffinöl durch Dowtherm ersetzt werden musste.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Paraffinöl bei gleicher Temperatur war ein stetiges Anwachsen des Druckes zu beobachten, das seinen Grund im Cracken des Oeles an den Gefässwänden hatte.

Das zugeschmolzene, gewogene Quarzrohr wurde, in wenig Glaswolle eingehüllt, in einen Stahlautoklaven mit folgenden Dimensionen gestellt:

lichte Weite	40 mm
lichte Tiefe	390 mm
Nutzinhalt	500 ccm

Bis auf 50—100 ccm freies Volumen wurde mit Paraffinöl bzw. Dowtherm gefüllt. Der Thermoelementstutzen im Deckel des während der Reaktion schräg liegenden Autoklaven musste von Oel umgeben sein. Kupfer bildete das Dichtungsmaterial. Dreimal wurde bei Zimmertemperatur mit Stickstoff ausgespült und dann, je nach der Höhe der gewünschten Versuchstemperatur, 80—100 at Stickstoff als Druckgas aufgepresst.

Ohne spezielle Vorrichtung zum Befestigen des Reaktionsrohres konnte der Autoklav, umgeben von der Strahlungsheizung, auf seinem Gestell mit 110 Stössen per Minute geschüttelt werden, ohne dass das Quarzrohr beschädigt wurde. Dank seiner Schwere und des Schutzes durch die Glaswolle führte es die gleichen Bewegungen wie der Autoklav aus.

An einem Manometer mit einem Messbereich von 10—800 at, das am Autoklavendeckel befestigt war, konnte der Aussendruck abgelesen werden.

Zur Heizung diente ein Widerstandsofen, der mit 220 Volt Wechselstrom geheizt wurde. Die Regulierung der Heizung erfolgte über einen Schaltschützen, der durch ein Kontaktmillivoltmeter gesteuert wurde. Die Anheizzeit betrug stets 3 Stunden.

Nach dem Erkalten des Autoklaven über Nacht wurde der Stickstoffdruck durch das Ventil langsam abgelassen, der Autoklav geöffnet und das Reaktionsrohr nach äusserlicher Reinigung und nach einer Kontrollwägung in einen Stahlschutzmantel gestellt. Dieses Sicherheitsgefäss enthielt zur Kondensation der noch gasförmigen Produkte im Reaktionsrohr eine Kohlensäure-Aceton-Kältemischung, weil ein Druck sich beim Oeffnen unangenehm auswirken und durch Herauspressen der Reaktionsprodukte zu Verlusten führen konnte.

Als weiteres Problem stellte sich die Frage, wie die bei der Reaktion im Quarzrohr auftretenden Drucke gemessen werden konnten, welche dann durch den Aussendruck im Autoklaven kompensiert werden mussten. Diese Druckbestimmung war natürlich auch wichtig für die Kenntnis des Reaktionsverlaufes.

V. Druckmessung

Nachfolgend wird eine Messeinrichtung beschrieben, die gestattet, Drucke von hochkorrosiven Substanzen zu bestimmen. Es folgt eine Erläuterung dieses Verfahrens sowie Angaben über den Aufbau und die Messanordnung. Der Gang der Messung wird geschildert und auf die dabei zu beachtenden Vorsichtsmassnahmen hingewiesen.

Zum Schluss werden die Ergebnisse der Druckmessungen des Systems Ammoniumchlorid-Aethanol-Wasser-Aminchlorhydrate angeführt. Neben diesem hauptsächlich bearbeiteten System werden auch Ammoniumchlorid-Methanol-Wasser, Ammoniumchlorid-Propanol-Wasser und Ammoniumsulfat-Aethanol-Wasser untersucht.

In den meisten Fällen, in denen bei chemischen Versuchen Druckmessungen durchgeführt werden müssen, genügt ein Manometer hergebrachter Konstruktion. Wenn aber korrodierende Substanzen vorliegen, die das Manometer angreifen und die Messresultate fälschen können, ist dieses ungenügend.

Wie bereits im Kapitel „Gefässmaterial" dargelegt wurde, hat man es in dieser Arbeit mit dem äusserst scharf korrodierenden Gemisch von Salzsäure, Ammoniak und Wasserdampf zu tun; die üblichen Verfahren zur Druckbestimmung konnten also nicht verwendet werden. Die Mischung musste in ein Gefäss, das nicht angegriffen wurde, eingeschlossen und der Druck des Systems indirekt gemessen werden.

Von den andern Druckbestimmungsmethoden, neben derjenigen mit dem Rohrfedermanometer, sind wenige praktisch und nicht ohne weiteres für die hier vorliegende Aufgabe verwendbar. In einer Untersuchung über Perchlorsäure und andere Säuremischungen, ausgeführt von *Gordon*, *Schlecht* und *Wichers* (26), fand eine von *Tuckerman* vorgeschlagene Druckmess-Methode praktische Anwendung. Auf dieses, speziell für das Arbeiten mit hochkorrosiv wirkenden Substanzen ausgearbeitete Prinzip wurde auch hier zurückgegriffen.

1. Methode und Anordnung

Es ist bekannt, dass die beiden Enden eines U-förmigen, verschlossenen Rohres sich spreizen, wenn in dessen Innenraum ein Druck steigt, der grösser ist als der Aussendruck. Die beiden Enden entfernen sich entsprechend der Zunahme des Innendruckes. Durch Erhöhen des Aussendruckes nähern sich die beiden Schenkelenden, und bei Gleichheit des Aussen- und Innendruckes nehmen sie wieder die Ausgangsstellung ein.

Das zu untersuchende System der Reaktionsteilnehmer wurde in das U-Rohr eingeschlossen. Der Innendruck entstand beim Erhitzen. Der Aussendruck wurde mit komprimiertem Gas erzeugt und an einem Bourdon-Manometer gemessen.

Eine Einrichtung registrierte die Anfangsstellung des U-Rohres, bei welcher der leicht messbare Aussendruck gleich dem Druck im Innern des Rohres und damit auch gleich dem gesuchten Druck des zu untersuchenden Systems war.

An den Schenkelenden des U-Rohres wurde je eine Kontaktstelle stabil angebracht, die in einen elektrischen Stromkreis über einen Akkumulator und ein Milliampèremeter geschaltet waren.

Waren Innen- und Aussendruck gleich, so berührten sich die beiden Kontakte; es floss ein durch einen Ausschlag des Ampèremeters deutlich sichtbar gemachter Strom. War der Innendruck dagegen grösser, so wurden die beiden Kontaktstellen auseinander gepresst, und der Stromkreis war unterbrochen. Beim Ansteigen des Aussendruckes auf die Grösse des Innendruckes wurde der Stromkreis wieder geschlossen.

Die vollständige Anordnung zeigen Fig. 3 und 4.

Entscheidend für die Wahl des Gefässmaterials war dessen Elastizität. Besonders geeignet hatte sich ein Rotstrich-Hartglas. Bei zeitlich länger dauernden Versuchen, die Wasser im Füllgut enthielten, konnte Quarzgut mit Erfolg verwendet werden.

Um die Empfindlichkeit des U-förmigen Reaktionsrohres beim Druckwechsel zu steigern, wurde die in Fig. 3 dargestellte neue Form gewählt. Der Bogen zog sich so weit, bis die Schenkel parallel zueinander, so nahe wie möglich an der Mittelwand des Traggestelles nach vorn liefen. Dadurch kamen die Kontaktstellen senkrecht zueinander zu stehen. Zu unterst war der Boden abgeflacht. Wollte man den Nutzinhalt vergrössern und das Rohr gegen Druckwechsel noch empfindlicher gestalten, so könnte der Bogen noch einmal spiralartig herum- und erst dann in den zweiten Schenkel eingeführt werden.

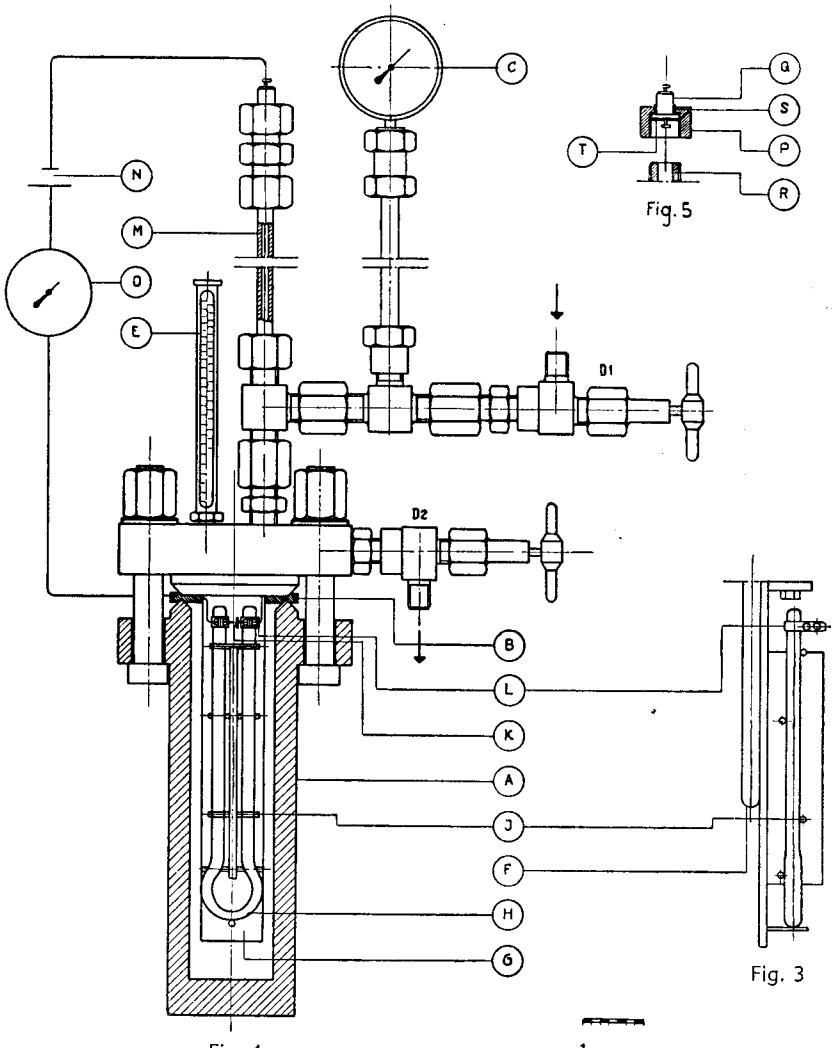
Das eine Schenkelende trug einen runden Boden, das andere verjüngte sich zu einer Kapillare, durch die eingefüllt und die dann zugeschmolzen wurde. Der Rauminhalt wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt (14—17 ccm).

Der benutzte Laboratoriums-Autoklav hatte einen Durchmesser von 6 cm, eine Länge von 27 cm und einen Nutzinhalt von 800 ccm.

Mit Hilfe eines Winkeleisens, am Autoklavendeckel angeschraubt und am Thermometerstutzen entlang geführt, war ein Tragtisch für das U-Rohr eingebaut worden. Dieser hatte einerseits die Aufgabe, das U-Rohr zu tragen und in einer unverrückbaren Lage zu halten und anderseits bei den Verschiebungen, die beim Oeffnen und Schliessen des Autoklaven, sowie bei dessen Transport vorkamen, dem Rohr genügend Schutz zu bieten. Das Glasrohr wurde von zwei nahe den Enden der Mittelwand des Tisches mit Emailkitt befestigten Quarzröhrchen (Durchmesser 2 mm) getragen und konnte sich praktisch reibungslos auf deren glattpolierten Oberfläche bewegen. Drei weitere, zweckdienlich angeordnete Quarzröhrchen sorgten dafür, dass das U-Rohr in der für die Messung notwendigen Lage blieb.

Die als Kontaktstellen dienenden Stahlbriden wurden mit Glimmerfolien als Unterlagen an den äussersten Enden der U-Rohrschenkel befestigt. Jede dieser Briden trug in gleicher Höhe ein verstellbares Schräubchen. Auf das eine, welches konisch ausgezogen war, wurde eine Platinspitze gelötet; das andere war als Gegenstück mit einem 4×4 mm grossen Eisenblech, auf das ein Platinblech aufgeschweisst worden war, ausgerüstet. Mit den Schräubchen konnte man den Abstand der beiden Platinkontakte zweckmässig gegeneinander einstellen.

Die eine Ableitung der Kontaktstelle wurde mit der Masse des Autoklaven verbunden, d. h. an den Kupferring hartgelötet, ausserhalb des Autoklaven in gleicher Weise abgenommen und über das Milliampèremeter mit der Batterie verbunden. Schwieriger war die druckfeste, elektrisch gegen die Masse isolierte und hitzebeständige Einführung der zweiten Leitung des Stromkreises an die Kontaktstelle.



Druckmessung

Fig. 3 und 4

A = Autoklav
B = Kupfer-Dichtungsring
C = Federmanometer
D_1 = Einlassventil
D_2 = Ablassventil
E = Thermometer
F = Thermometerstutzen
G = Tragtisch
H = U-Rohr
I = Quarzröhrchen
K = Kontaktstelle
L = Briden
M = Verlängerungsrohr
N = Akkumulator
O = Milliampèremeter

Fig. 5

P = Kappe
Q = Einsetzteil
R = Einschraubteil
S = Fiber
T = Dichtungsfläche

Diese Drahteinführung wurde aus der heissen Zone unmittelbar am Deckel des Autoklaven mittels eines ca. 25 cm langen Rohres herausgenommen, wodurch sich Dichtung und Isolation beträchtlich vereinfachten, da sie nunmehr bei Normaltemperatur vorgenommen werden konnten. Die Detail-Fig. 5 zeigt die Art der Abdichtung. Das Dichtungs- und Isolationsmaterial bestand aus Fiber. Der Draht wurde geradlinig von der Kontaktstelle durch den Deckel des Autoklaven und durch das Verlängerungsrohr gezogen, mit Sillimanitröhrchen umgeben und so gegen die Wandungen isoliert.

Der Draht wurde mit eine Schraube an ein T-förmiges, volles Einsetzstück gehängt und in gleicher Weise am entgegengesetzten Ende wieder abgenommen. Dieses Einsatzstück steckte in einer Kappe mit Loch und war von dieser und damit auch von der Masse allseitig mit Fiberplatten isoliert. Für Dichtung zwischen Einsetzstück und Einschraubteil sorgte eine mit einem Loch versehene Fiberscheibe.

Der Aussendruck wurde mit komprimiertem Stickstoff- oder Kohlenmonoxyd-Gas erzeugt. Um gleichzeitig Druck aufpressen und Druck ablassen zu können, war der Autoklavendeckel mit zwei Ventilen versehen.

Die Messgenauigkeit hing hauptsächlich von der Feinablesungsmöglichkeit des Bourdon-Manometers ab. Es wurde ein auf 2 at eingestelltes Feinmessmanometer mit einem Messbereich von 200 at verwendet, das durch eine Kapillare mit dem Autoklaven verbunden war. Der Autoklav lag horizontal in einem Widerstandsofen, der an einem Gestell befestigt war.

Von ausschlaggebender Bedeutung war die richtige Temperaturmessung. Der Stutzen, in den je nach Temperaturhöhe und Versuchsdauer ein Winkel-, ein Stickstoffthermometer oder ein Thermoelement eingeführt wurde, reichte bis in die Mitte des Autoklavenkörpers und damit in die Mitte des U-Rohres.

Die Differenz zwischen der wirklichen Temperatur und der gemessenen wurde durch Kontrollversuche ermittelt. Ein Thermoelement, in einem Quarzrohr steckend, wurde an Stelle des U-Rohres auf den Tragtisch gebunden. Die Schmelzstelle des Elementes lag dicht über dem Quecksilberknopf des Thermometers im Stutzen. Nach der gleichen Art, wie die Isolierung und Dichtung bei den Druckmessversuchen für einen Draht konstruiert worden war, wurden hier beide Drähte des Thermoelementes isoliert aus dem Autoklaven geführt. Auf den verschlossenen, in dem Ofen liegenden Autoklaven wurde Druck von der ungefähren Grösse desjenigen gepresst, wie er bei den Versuchen der Druckmessung auch auftrat. Es wurde langsam erhitzt und die Thermokraft an einem Millivoltmeter gemessen.

Ein Vorversuch, bei dem der Autoklav verschraubt, aber, da das Thermoelement durch eine mit Asbestschnur verstopfte Oeffnung des Deckels geführt wurde, nicht vollständig geschlossen und nur unter Normaldruck war, zeigte, dass die im Stutzen mit dem Thermometer gemessene Temperatur gegenüber der mit dem Thermoelement gemessenen bei 200° C um 10°, bei 300° C um 25—30° höher lag.

War der Autoklav aber bei 100 bis 150 at Gasdruck vollständig verschlossen und wurde langsam aufgeheizt, so entsprachen bis 200° C die beiden gemessenen Temperaturen einander gut. Bei 300° C war die Ablesung im Stutzen 5—10° zu hoch. Dieser Fehler glich sich bei längerem Verweilen auf der Reaktionstemperatur wieder aus. Eine weitere Kontrolle der Temperaturmessung ergab der in dem Abschnitt „Messgenauigkeit" beschriebene Testversuch mit Benzol.

2. Messung und Messgenauigkeit

Zur Nullpunkt-Einstellung wurden die Kontaktstellen an dem aufmontierten Glasrohr so eingestellt, dass ihr Abstand sehr gering war. Auf den ausgerüsteten Autoklaven wurde bei Zimmertemperatur vorsichtig Druck aufgepresst, bis die Berührung der Kontakte durch den Ausschlag des Zeigers des Ampèremeters ersichtlich wurde. Dann wurde der

Druck soweit abgelassen, bis der Zeiger auf Null abfiel. Wieder wurde Druck aufgepresst, und zwar weniger als das erste Mal, bis zum Zeigerausschlag, langsam abgelassen und so durch wiederholtes Einstellen derjenige Druck bestimmt, bei dem eben Kontakt vorhanden war. Dieser Druck, der meistens zwischen 10 und 20 at lag, bildete den Nullpunkt der Messung.

Nach einer vollständigen Druckmessung wurde dieser Punkt bei Zimmertemperatur wieder bestimmt. War kein bei 20° C gasförmiges Produkt entstanden und hatten sich die Kontaktstellen nicht verschoben, so musste sich der Nullpunkt an der gleichen Stelle befinden.

Nach der Nullpunkt-Bestimmung wurde aufgeheizt und Druck in kleinen Sprüngen, zu Beginn 2—3 at, über 100° C 5 at aufgepresst. Das Ampèremeter zeigte dabei ca. 1—1,5 Milliampère an. Im Moment, bei dem der Zeiger des Strominstrumentes auf Null fiel, wurde die Temperatur abgelesen. Wieder wurden 5 at Druck aufgepresst, die Stromunterbrechung abgewartet, usw.

Beim Abkühlen wurde mit dem Reduzieren des Aussendruckes so lange zugewartet, bis der Zeigerausschlag auf 7,5—15 Milliampère angestiegen war. Dann wurde der Aussendruck so stark vermindert, bis der Zeiger auf Null fiel, worauf Druck und Temperatur abgelesen wurden.

Um zu prüfen, ob die erforderliche Messgenauigkeit mit dieser Anlage erreicht werden konnte, wurde ein Versuch mit Benzol ausgeführt. Die erhaltenen Werte wurden mit den von *Gornowski, Amick* und *Hixson* (27) angegebenen verglichen. Wie Tabelle 2 zeigt, ist die Uebereinstimmung für den vorliegenden Zweck hinreichend.

Tabelle 2. Testversuch mit Benzol

2 ccm reines Benzol in einem konstanten Volumen von 14,5 ccm

Temperatur	Druck at		Druckdifferenz
°C	bestimmt	nach Literatur	at
130	—	3,7	
140	—	4,7	
145	3	—	
150	5	5,7	— 0,7
160	7	6,9	+ 0,1
170	—	8,4	
180	10	10,0	± 0
190	11,9	11,9	± 0
220	20,5	19,2	+ 1,3
240	—	25,6	
245	28	—	
250	—	29,4	
270	38,5	38,3	+ 0,2
280	42	43,3	— 1,3
289,5	—	48,6	
290	45	—	

3. Resultate

In den Figuren 6 und 7 sind die gemessenen Drucke für die verschiedenen Systeme aufgetragen.

Kurve A in Fig. 6 zeigt die bei einem konstanten Volumen von 17,5 ccm aufgenommene Temperatur-Druck-Kurve für das System Ammoniumchlorid-Aethylalkohl ohne Wasser; 2,675 g (1/20 Mol) Ammoniumchlorid und 2,3 g (1/20 Mol) Aethylalkohol (99,5prozentig) wurden angesetzt.

Kurve B in Fig. 6 stellt den Verlauf des Druckes im System Ammoniumchlorid-Aethylalkohol mit Wasser dar. Bei dieser Messung wurde bei einem konstanten Volumen von 16,6 ccm das Rohr ungefähr zur Hälfte mit 3,57 g (2/30 Mol) Ammoniumchlorid, 1,53 g (1/30 Mol) Aethylalkohol und 4,5 g Wasser gefüllt.

Durch Erhitzen von 4,40 g (1/30 Mol) Ammoniumsulfat, 1,53 g (1/30 Mol) Aethylalkohol und 4,5 g Wasser in einem konstanten Volumen von 16,6 ccm wurde Kurve C in Fig. 6 erhalten.

Im Verlauf dieser Temperatur-Druck-Kurven ist der jeweils steile Anstieg des Druckes im Temperaturbereich zwischen 290—300° C auffällig.

Wird anstelle von Ammoniumchlorid Ammoniumsulfat zur Messung verwendet, so ergibt ein Vergleich für das Sulfat eine steilere Druckzunahme. Der Aethylalkohol wird in stärkerem Masse in Aethylen und Wasser und auch in Kohle gespalten.

Sehr wichtig ist die Druckmessung nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur, da aus dem noch vorhandenen Druck auf die Menge gebildeter, bei Zimmertemperatur gasförmiger Produkte geschlossen werden kann.

Bei den Aminierungsversuchen mit Ammoniumchlorid und Propyl- oder Butylalkohol werden, verglichen mit der Aethylenbildung bei den Reaktionen zwischen Ammoniumchlorid und Aethylalkohol, viel mehr Olefine und mehr flüssige Polymerisationsprodukte erhalten.

Bei der Druckmessung des Systems Ammoniumchlorid-n-Propylalkohol und Wasser wurden bei einem Volumen von 14,37 ccm 3,57 g (2/30 Mol) Ammoniumchlorid, 2,0 g (1/30 Mol) n-Propylalkohol und 4,5 g Wasser angesetzt. Bei dieser Messung wurde das Anheizen nach einer bestimmten Zeit unterbrochen. Durch Abkühlenlassen wurde untersucht, ob die Temperatur-Druck-Kurve noch mit derjenigen beim Aufheizen übereinstimmte oder ob eine Zersetzung aufgetreten war. In dem Diagramm Fig. 7 sind die so erhaltenen Resultate zusammengestellt und aus dem Verlauf der Kurve ist das stetige Anwachsen von Propylen und damit eine Zersetzung unverkennbar. Nach dem auf 325° C erhitzt worden war, verlief die beim Abkühlen erhaltene Kurve nahezu in der des

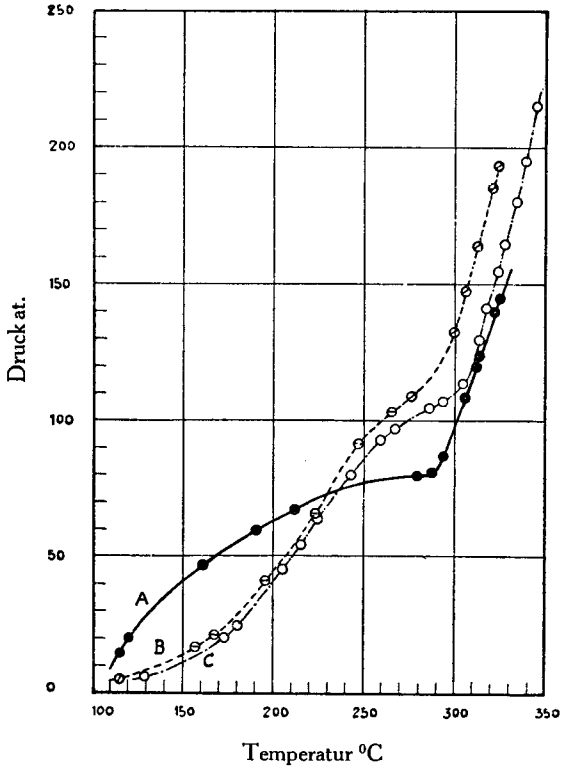


Fig. 6
Temperatur — Druck — Kurven bei konstantem Volumen
A: Ammoniumchlorid-Aethylalkohol
B: Ammoniumchlorid-Aethylalkohol-Wasser
C: Ammoniumsulfat-Aethylalkohol-Wasser

Anheizens, was bedeutete, dass bei dieser Temperatur der Zersetzungsvorgang beendet war. Somit entsprachen der Enddruck und das Gasvolumen, das beim Oeffnen des U-Rohres aufgefangen und analysiert wurde, der theoretischen Menge Propylen, die sich aus dem Alkohol bilden konnte.

Mit trockenem, durch wiederholtes Sublimieren gereinigtem Ammoniumchlorid wurde eine Temperatur-Druck-Messung vorbereitet. Die vorliegende Druckbestimmungsmethode bewährte sich aber für die Messung von kleinen Drucken nicht so gut wie für grössere Drucke. Bezogen auf den bei 280° C ermittelten Nullpunkt stieg der Druck beim Erhitzen

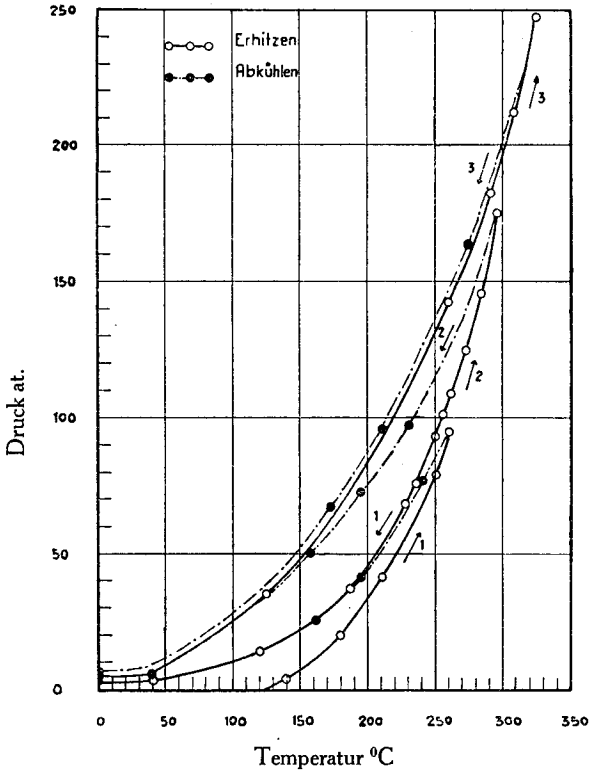


Fig. 7
Temperatur — Druck — Kurven bei konstantem Volumen
System: Ammoniumchlorid-Propylalkohol-Wasser

auf	300° C	um	3	at
„	320° C	„	4,3	at
„	350° C	„	6	at
„	375° C	„	11	at.

Diese hier wiedergegebenen Daten können nur Anhaltspunkte bedeuten. Beobachtet wurde bei diesen Messungen, dass die gesamte Menge Ammoniumchlorid an den obern Teilen der U-Rohrschenkel zu finden waren, die sich rascher abkühlten als die untern Partien des U-Rohres. Demnach war alles Salz sublimiert.

VI. Aufarbeitung und Analysenmethoden

1. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

Die wässerige Lösung, die das gesammelte Reaktionsgut enthielt, wurde mit Salzsäure kongosauer gestellt, auf dem Dampfbad eingedampft und der Rückstand am Vakuum vollständig getrocknet. Im Destillat, das vorsichtig in einem Schlangenkühler kondensiert wurde, befand sich der unverbrauchte Alkohol.

Der Rückstand bestand aus weissen und gelbbraunen Salzkrusten. Zur quantitativen Trennung des Ammoniumchlorids von den Aminchlorhydraten wurde unter sorgfältigem Wasserausschluss mit trockenem Chloroform im Soxhletapparat extrahiert, bis sich nichts mehr herauslöste und eine Bestimmung des Chlorgehaltes im Rückstand auf reines Ammoniumchlorid hinwies. Als Extraktionszeiten wurden 12—24, oft sogar mehr Stunden benötigt. Durch Verwendung von Methylenchlorid statt Chloroform wurde versucht, diese langwierigen Extraktionen abzukürzen. Methylenchlorid verhielt sich im Hinblick auf die Extraktionsfähigkeit besser als Tetrachlorkohlenstoff, aber schlechter als Chloroform.

Wesentlich rascher erreichte man ein Herauslösen der schwerlöslichen Aminchlorhydrate aus dem Ammoniumchlorid, wenn das feingepulverte Salzgemisch in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler ungefähr 2—3 Stunden mit siedendem Chloroform behandelt wurde.

Egly und *Smith* (1) umgingen das Trocknen der Reaktionsprodukte durch Abdestillieren des Wassers zusammen mit Butylalkohol als azeotropes Gemisch. Unter Berücksichtigung und Korrektur der geringen Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Butylalkohol wurden die Aminchlorhydrate durch Extrahieren mit diesem Alkohol aus dem Salzgemisch abgetrennt.

Die Chloroformlösung der Chlorhydrate war gelbbraun. Während der Extraktion schieden sich im Extrakt die Chlorhydrate je nach Konzentration und Temperatur im Kolben als braunes Oel oder als weisse bis gelbe Kristalle ab. Diese wurden abgenutscht und getrocknet. Die Mutterlauge wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, aus dem die Aminchlorhydrate auskristallisierten. Der Kristallisationsvorgang wurde durch Abkühlen auf —10° C während längerer Zeit vervollständigt. Nach dem Abnutschen der in den ersten Fraktionen als lange Nadeln und Spiesse anfallenden reinweissen Kristalle wurde die Mutterlauge weiter eingeengt usw. Die folgenden Kristallfraktionen waren zerfliessliche Blättchen. Zuletzt blieb ein

braunes Oel, das schwer zur Kristallisation gebracht werden konnte; die daraus resultierende Substanz war sehr zerfliesslich und meist dunkelbraun gefärbt.

2. Gewinnung und Bestimmung der gasförmigen Produkte

Durch das Arbeiten mit dem abgeschlossenen Quarzrohrgefäss war keine Möglichkeit vorhanden, die bei der Reaktion entstandenen Gase direkt zu gewinnen und zu bestimmen, da sie beim Oeffnen des Rohres an der Schmirgelscheibe verloren gingen. Ihre Menge konnte nur indirekt errechnet werden. Daher war es von Interesse, bei den Versuchen der Druckbestimmung und bei einigen speziell dazu ausgeführten, das Gefäss derart zu öffnen, dass die Gase aufgefangen, gemessen und analytisch bestimmt werden konnten.

Zu diesem Zweck wurde eine Einrichtung geschaffen, bei der das Glasrohr, durch ein Drahtgeflecht gehalten, möglichst hoch in einem umgekehrt in einer pneumatischen Wanne stehenden Messzylinder von 1—2 Liter Inhalt hing, der als Eudiometer diente. Um die zu öffnende Glasrohrkapillare war ein Widerstandsdraht in mehreren Windungen gewickelt. Am isolierten Kupferdraht befestigte Kupferlitzen umgaben seine Enden. Die zwei Kupferdrähte führten durch den Messzylinder und die Wanne hinaus und über einen Schiebewiderstand an eine 24 V Gleichstromquelle. Durch ein bis an den Boden des Messzylinders hinaufreichendes Glasrohr, das durch einen Dreiweghahn abwechselnd mit der Wasserstrahlpumpe oder mit der Stickstoffbombe verbunden werden konnte, wurde das Wasser bis zu der Heizdrahtwicklung in den Messzylinder gezogen. Dann wurde Stickstoff eingeblasen, die Luft verdrängt und beides wiederholt, bis im Eudiometer eine indifferente Stickstoffatmosphäre vorhanden war. Das Sperrwasser stand unmittelbar unter der Glühdrahtspirale, so dass das Stickstoffvolumen am Messzylinder bequem abgelesen werden konnte. Die an den Heizdraht angelegte Spannung versetzte den Draht ins Glühen. Durch vorsichtiges Verschieben des Regulierwiderstandes wurde der Draht stärker erhitzt, das Glas erweichte, und die im Rohr enthaltenen Gase entwichen unter Verdrängung eines entsprechenden Volumens Wasser, das an der graduierten Wand des Standzylinders abgelesen werden konnte. Aus dem Messzylinder wurde das Gas in eine Gasmaus gesogen und zur Analyse in einen Orsatapparat gebracht.

War der Druck zu klein, um das erweichte Glas zu sprengen, wurde warmes Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet oder der Strom ausgeschaltet, das Wasserniveau langsam bis an die erhitzte Stelle hochgesaugt und die Höhe abgelesen. Durch dieses Abschrecken sprang das Rohr, das Gas entwich allmählich aus dem Glasspalt, ohne dass der flüssige Rohrinhalt durch das plötzliche Entlasten herausgespritzt wurde.

3. Analysenmethoden

a) Bestimmung des unverbrauchten Alkohols

Um für Serienuntersuchungen brauchbar zu sein, musste sich die Methode zur Bestimmung des unverbrauchten Alkohols durch einfache und schnelle Ausführbarkeit auszeichnen. Der Alkohol fiel als stark verdünnte, wässerige Lösung an.

Bei der gewählten Methode wurde der Alkohol mit Bichromat-Schwefelsäure oxydiert. Die dazu benötigte Menge Bichromat wurde durch Rücktitration des unverbrauchten Bichromates auf jodometrischem Wege bestimmt.

Da sich bei der Oxydation des Alkohols Acetaldehyd bildete, der wegen seines tiefen Siedepunktes der Totaloxydation zur Essigsäure leicht entgehen konnte, wurde die Oxydation in einem Messkolben ausgeführt.

Bei der Rücktitration des Bichromates entstanden im Laufe der Reaktion in zunehmendem Masse smaragdgrüne Chrom(III)-Ionen. Durch das ausgeschiedene Jod färbte sich die Lösung dunkelbraunrot. Um die Erkennbarkeit des Titrationsendpunktes deutlicher zu gestalten, wurde in einer stark verdünnten Lösung titriert.

Durch Vorversuche wurden die Faktoren, die bei dieser Alkoholbestimmung massgebend waren, untersucht. Daraus resultierte folgende Arbeitsmethode:

In einer Vorprobe wurde zu einem aliquoten Teil der Alkohol-Wasser-Probe in einem 250 ccm Messkolben soviel 0,1 n Bichromatlösung zugegeben, bis die Farbe bestehen blieb. Zur Hauptprobe wurde diese Menge Bichromat mit einer zusätzlichen Menge von 5 ccm zugegeben; 20 ccm conc. Schwefelsäure liefen den Wänden des leicht geneigten Kolbens entlang ein. Der Kolben wurde verschlossen und in rasche Rotationsbewegung versetzt. Nach 5 Minuten wurde der Kolben-Inhalt in eine Porzellanschale, die 20 ccm 20prozentige Kaliumjodid-Lösung enthielt, gegossen, mit 500 ccm Wasser verdünnt und unter Stärkezusatz mit Thiosulfat titriert.

Der Verbrauch von 1 ccm Bichromat entsprach 0,00115 g Aethylalkohol.

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 3\ C_2H_5OH + 8\ H_2SO_4 =$$
$$2\ K_2SO_4 + 2\ Cr_2\ (SO_4)_3 + 3\ CH_3COOH + 11\ H_2O$$

b) Bestimmung der Amine

Die verschiedenen Methoden zur Trennung und Bestimmung der Amine wurden in mehreren Arbeiten (28) eingehend besprochen. Die neuere Literatur brachte folgende Ergänzungen zu diesem Abschnitt.

Watt und *Otto* (29) gaben nach ihren Vergleichen als schnellste und zuverlässigste Methode eine Kombination und Erweiterung des *Hinsberg*-Prozesses an, der Benzolsulfochlorid als Unterscheidungsreagens für die drei Basen benützt. Der grosse Zeitaufwand, den die Auszüge der Benzolsulfonylderivate verlangen, und die Bestimmungen des Stickstoffs nach *Kjeldahl* in jeder Fraktion zur Ermittlung des Amingehaltes dürften sich aber nur lohnen, wenn die drei Amine in einem unbekannten Gemisch nachgewiesen werden müssen.

Benoit und *Norris* (30) untersuchten die Wirkung von Formaldehyd auf Ammoniak und die drei Methylamine und die sich daraus ergebenden Wege zur Trennung und Bestimmung der Amine neben Ammoniak. Die Addition von Formaldehyd zu Lösungen von Ammoniumchlorid hielt bei Zimmertemperatur das Ammoniak vollständig fest (Hexamethylentetramin). Auf Trimethylamin hatte Formaldehyd keinen Einfluss. Mono- und Dimethylamin gingen nichtflüchtige Verbindungen ein.

Die Methode von *Hierneis* (31), nach der zum Teil in der vorliegenden Arbeit analysiert wurde, verwertete direkt die anfallenden Chlorhydrate der Amine als Ausgangstoffe zur Analyse. Der getrocknete Rückstand der eingedampften Chloroformlösung wurde zur Ermittlung des Durchschnittsäquivalentgewichtes M der Aminchlorhydratmischung gebraucht, die durch Titration mit 0,1 n Silbernitratlösung erfolgte.

$$M = \frac{\text{g Einwaage} \,.\, 10\,000}{\text{ccm } 0{,}1 \text{ n } AgNO_3\text{-Lösung}}$$

Eine indirekte Analyse eines Systems von mehr als zwei unbekannten Komponenten ist nur durchführbar, wenn es möglich ist, eine der Komponenten zu bestimmen und damit zu einem binären Gemisch zu gelangen. *Hierneis* bestimmte die Komponente „Primäres Amin" nach der Methode von *van Slyke* durch Messen des bei der Umsetzung mit salpetriger Säure freiwerdenden Stickstoffvolumens. Die sekundären Amine werden mit salpetriger Säure in die Nitrosamine verwandelt, während die tertiären aliphatischen Amine mit salpetriger Säure sehr langsam oder gar nicht reagieren.

Nach Kenntnis des Durchschnittsäquivalentgewichtes und des Gehaltes an primärem Amin kann die Auswertung rechnerisch oder graphisch vorgenommen werden. Für die rechnerische Auswertung eines Gemisches von Aethylaminchlorhydraten sind die nötigen Symbole in der nachfolgenden Zusammenstellung erklärt.

Verbindung	Molenbruch	Mol-%	Aequivalent-Gewichte	Differenz der Aequivalent-Gewichte
$C_2H_5NH_2 \,.\, HCl$	x	X	81,5 = P	28,0
$(C_2H_5)_2NH \,.\, HCl$	y	Y	109,5 = S	28,0
$(C_2H_5)_3N \,.\, HCl$	z	Z	137,5 = T	
Durchschnittsäquivalent-Gewicht			M	

Bekannt sind das Durchschnittsäquivalentgewicht M und der Anteil an primärem Aminhydrochlorid in X Mol-%.

Die Berechnungsformel für den Gehalt des tertiären Aethylaminhydrochlorides leitete *Hierneis* aus folgenden Gleichungen ab:

$$(1)\ x + y + z = 1$$
$$(2)\ Px + Sy + Tz = M$$
$$(3)\ (T\text{-}S) = (S\text{-}P) = 28{,}0$$

y wurde nach Gleichung (1) aufgelöst und in (2) eingesetzt. (2) wurde nach x und z geordnet, (T-S) = (S-P) durch 28,0 ersetzt und die so umgeformte Gleichung (2) nach z aufgelöst:

$$z = \frac{M - S}{28} + x$$

Erweiterung mit 100 führt zum Molprozentgehalt an Triäthylaminhydrochlorid:

$$Z = \frac{100\,(M - 109{,}5)}{28{,}0} + X$$

Der Gehalt an Diäthylaminhydrochlorid ergibt sich daraus zu:

$$Y = 100 - (X + Z)$$

c) Bestimmung des Durchschnittsäquivalentgewichtes

Das Chlorid wurde nach *Volhard* (32) titriert, indem ein aliquoter Teil Chlorhydratlösung mit einer bekannten Menge überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und der Ueberschuss an Silbernitrat mit Kaliumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisenammoniumalaun als Indikator zurücktitriert wurde.

Die Bedingungen, die eine grosse Genauigkeit der Titration garantieren, wurden von *Rothenmund* und *Burgstaller* (33) ermittelt. Das Verfahren, das auch bei dieser Arbeit zu Hilfe gezogen wurde, beschleunigt das Zusammenballen des Niederschlages durch Schütteln der Silberchloridmilch mit Aether. Durch dieses Hilfsmittel wurde die Korngrösse des Silberchlorides vermehrt und dessen Löslichkeit herabgesetzt. Ebenso wurde durch Verringerung der Oberfläche die Lösungsgeschwindigkeit vermindert.

Nachträglich wurde zur Bestimmung des Durchschnittsäquivalentgewichtes die Methode von *Mohr* (34) herangezogen, bei welcher der Umschlagspunkt genauer fixiert werden konnte. *Mohr* titrierte das Chlorid direkt mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator. Die auf Phenolphthalein farblos gestellte Chloridlösung wurde mit 2—3 ccm fünfprozentiger Kaliumchromatlösung versetzt und mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert, bis sich nach vollständigem Verbrauch des Chlorides ein roter Niederschlag von Silberchromat bildete. Durch einen Blindversuch wurde die zur Erzeugung der roten Nuance erforderliche Menge Silberlösung bestimmt.

Ein Vergleich der beiden Methoden zeigte, dass diejenige nach *Mohr* einfacher und schneller auszuführen war und genauere Werte ergab als diejenige nach *Volhard*.

VII. Neue Aminbestimmungsmethode

Im Verlauf dieser Arbeit wurde beobachtet, dass die Analyse nach *van Slyke* für die Bestimmung des Gehaltes an primärem Aethylamin-Chlorhydrat nicht immer befriedigende Resultate liefert. Die Feststellung stimmt mit verschiedenen in der Literatur gegenüber dieser Methode geäusserten Bedenken überein. Es wurde deshalb nach einem zuverlässigeren Wege gesucht, der nicht auf der Reaktion mit salpetriger Säure basierte, auf welche lange Zeit die Bestimmung der primären Amine beschränkt war.

Der von *Hierneis* vorgeschlagene Gang sollte mit der Bestimmung des Durchschnittsäquivalentgewichtes und der Berechnung beibehalten werden. Lediglich die *van Slyke*-Methode war zu ersetzen.

Aromatische Aldehyde reagieren mit primären Aminen unter Bildung der entsprechenden Schiff'schen Basen, z. B.

$$C_2H_5NH_2 + (HO)C_6H_4COH = (HO)C_6H_4CH{=}NC_2H_5 + H_2O$$

Hawkins, Smith und *Mitchell* (35) sahen in dieser Reaktion insofern eine Bestimmungsmethode für primäre Amine, als sie das gebildete Wasser in Gegenwart von Pyridin mit Karl Fischer-Reagens titrierten, nachdem der Ueberschuss an Aldehyd durch Anlagerung von Blausäure als Cyanhydrin entfernt worden war. Für diese Bestimmungsart musste der Wassergehalt des Lösungsmittels, der Reagenzien und des Versuches bestimmt werden.

Wagner, Brown und *Peters* (36) benützten aus obiger Reaktion die Tatsache, dass die entstehende Azomethinbase schwächer basisch als die unveränderten sekundären und tertiären Amine war. In nicht wässerigem System konnte daher die Azomethinbase neben dem sekundären und tertiären Amin potentiometrisch titriert werden. Die Bestimmung des primären Amins geschah indirekt, indem in einer Bestimmung die Gesamtbasen und in einer zweiten die Summe der sekundären und tertiären Amine ermittelt wurden. Die Differenz aus diesen beiden Bestimmungen lieferte den Anteil an primärem Amin. Ammoniak war in Abwesenheit von Wasser als primäres Amin zu betrachten. Wenn Ammoniak und Wasser vorhanden waren, musste jenes nach *Leone* und *Wagner, Brown* und *Peters* (36) mit der Natriumkobaltnitrit-Fällungsmethode entfernt werden. Lagen die Amine als Salze vor, so empfahlen *Wagner, Brown* und *Peters* die Freisetzung der Basen im Destillationsapparat mit überschüssiger Natronlauge und ihr Auffangen in kaltem Methanol.

Auch in den hier durchgeführten Untersuchungen waren aus einem Gemisch von Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylammoniumchlorid die einzelnen Komponenten zu ermitteln.

Vorerst wurden Analysen nach der Methode von *Wagner, Brown* und *Peters* durchgeführt. In der 25 ccm grossen Blase einer Ganzschliff-Destillationsapparatur wurden die Amine aus den eingewogenen Chlorhydraten unter Zutropfen von gesättigter Natriumhydroxydlösung durch vorsichtiges Erwärmen befreit und in 150 ccm Methanol, das auf —60° C tief gekühlt worden war, geleitet. Ein schwacher Stickstoffstrom wurde in das Destillationsgut und durch die ganze Apparatur geleitet. Am Ende wurde Methylalkohol in die Blase gegeben und destilliert.

Die Freisetzung der Amine, die Destillation, das Auffangen, sowie das nachfolgende Uebergiessen der aminhaltigen Methylalkohollösung in einen Messkolben hatten sehr vorsichtig zu geschehen. Es war eine ständige Kontrolle des zeitraubenden Vorganges nötig.

Die Anwendung dieser Bestimmungsart auf Aethylamine, die als Chlorhydrate vorlagen, ergab Resultate, die 5—10% unter dem Sollwert lagen. Verlustbringend und umständlich schien vor allem die Freisetzung der Amine aus den Salzen.

Diese Beobachtungen gaben Veranlassung zur Abänderung und Vereinfachung der Methode für den Fall, dass die Amine nicht frei, sondern in Form von Salzen vorlagen. Zudem war bei den Untersuchungen hauptsächlich ein hoher Gehalt an primärem Amin zu erwarten, und es war wünschenswert, diesen direkt zu bestimmen.

1. Ausarbeitung

Diese Aminbestimmungsmethode wurde auf die Arbeiten von *Hierneis* (wie Seite 33 ff beschrieben), von *Wagner, Brown* und *Peters* (36) sowie auf die bekannte Formoltitration von *Sörensen* (37) aufgebaut.

Benutzt wird die Tatsache, dass das primäre Amin mit Salicylaldehyd die schwache Salicylaläthylaminbase bildet. Fügt man, wie nach *Sörensen*, eine bekannte Menge Natronlauge im Ueberschuss zu der methylalkoholischen Lösung der Aminchlorhydrate und Salicylaldehyd, so setzt das primäre Amin beim Uebergang in die schwache Azomethinbase eine äquivalente Menge Salzsäure frei. Diese kann durch potentiometrische Rücktitration der Natronlauge neben der Azomethinbase im nicht wässerigen System bestimmt werden.

Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, sind die sekundären und tertiären Amine auf diese potentiometrische Titration und damit auf die Bestimmung des Gehaltes an primärem Amin ohne Einfluss. Der Aldehyd kondensiert sich ausschliesslich mit dem primären Amin.

2. Gang der Analyse

Die Einwaage an Aminchlorhydraten, die zwischen 200—500 mg (ca. 3—5 Millimole) variieren konnte, wurde in einem 250 ccm Becherglas in 100 ccm Methanol gelöst, 5 ccm Salicylaldehyd und dann 20 ccm 0,5 n methylalkoholische Natronlauge wurden zugefügt. Die Reihenfolge wurde so gewählt, damit sich das tiefsiedende primäre Amin nach dem Freisetzen sofort an den Aldehyd binden konnte. Die Farbe wurde bei schwach alkalischen Lösungen gelbgrün, in stärker alkalischen bis braunrot. Das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas blieb unter zeitweiligem Umschwenken 30 Minuten stehen.

Die potentiometrische Titration wurde unter Rühren mit einem Röhrenpotentiometer Type PHM3f (Radiometer Nielsen, Schröder, Kopenhagen), das mit einer Glas- und einer Kalomelelektrode ausgerüstet war, durchgeführt.

3. Reagenzien

Die verwendete 0,5 n Natronlauge wurde durch Lösen von Aetznatron in Methanol hergestellt.

Zur Bereitung der 0,5 n Salzsäure in Isopropylalkohol wurde ein Teil chemisch reine Salzsäure mit 23 Teilen Isopropylalkohol gemischt.

Unter den aromatischen Aldehyden erwies sich der Salicylaldehyd als besonders geeignet. Der Umschlagspunkt war bei Verwendung von Salicylaldehyd am deutlichsten. In Gegenwart von Wasser schienen die Azomethinverbindungen der meisten andern Aldehyde leichter zu hydrolysieren als die des Salicylaldehydes. Ein weiterer Vorteil im Gebrauch des Salicylaldehydes war seine Beständigkeit gegen atmosphärische Oxydation. Die Gegenwart einer Carboxylgruppe würde durch Puffern des Endproduktes die Titration beeinflussen. Auch schien Salicylaldehyd mit gewissen sekundären Aminen nicht zu reagieren, während Benzaldehyd mit denselben unter den gleichen Versuchsbedingungen in Reaktion tritt.

Vorgängig jeder Titrationsserie wurde die Salzsäure in Isopropylalkohol gegen die methylalkoholische Natronlauge potentiometrisch titriert. Der Titer der Natronlauge ergab sich aus der Titration mit wässeriger Salzsäure gegen Methylorange.

4. Testversuche

Mit definierten Mengen an reinem Monoäthyl-, Diäthyl- und Triäthylaminchlorhydrat wurden Testversuche ausgeführt. Vorerst wurde jede der drei Komponenten einzeln bestimmt, dann die erste Komponente in Mischung mit sekundärem oder tertiärem Salz und endlich alle drei Salze miteinander.

a) Ausgangsstoffe

Das zu den Testversuchen verwendete Aethylaminchlorhydrat, nach der Synthese von *Curtius* (38) gewonnen, wurde aus Chloroform mehrmals umkristallisiert. Eine gut getrocknete Probe schmolz bei 108° C und ergab bei der Analyse folgende Werte:

Ber.	C 29.43	H 9.81	N 17.20 %
Gef.	C 29.19	H 9.94	N 17.05 %

Zur Darstellung der sekundären und tertiären Salze wurden die entsprechenden, durch fraktionierte Destillation gereinigten Amine in Alkohol gelöst, dann Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung eingeleitet, am Vakuum eingedampft, getrocknet und aus Alkohol-Aether umkristallisiert. Die Schmelzpunkte betrugen 212° bzw. 245°, und die Durchschnittsäquivalentgewichte 109,0 bzw. 136,0.

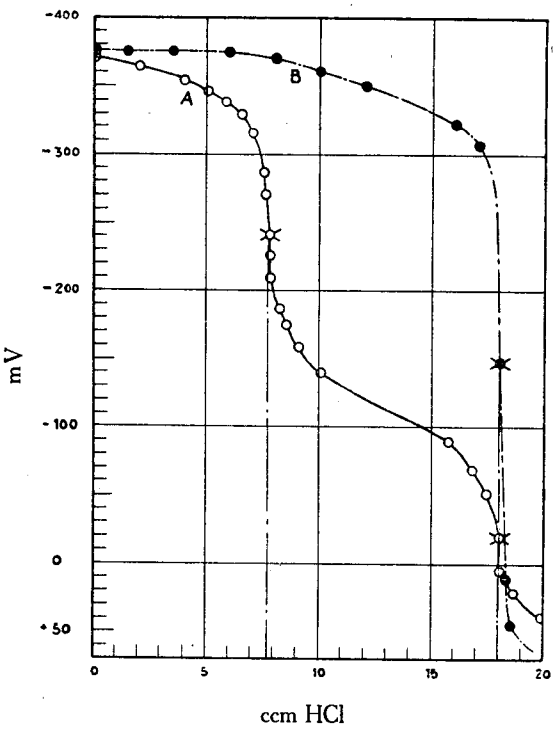


Fig. 8
A: Monoäthylamin-Chlorhydrat
B: Diäthylamin-Chlorhydrat

b) Ergebnisse

Kurve A in Fig. 8 stellt den Verlauf der potentiometrischen Rücktitration der Natronlauge dar. Der erste Wendepunkt zeigt das Ende der Rücktitration der überschüssigen Natronlauge an. Die zu diesem Punkt gehörende Menge Salzsäure kann auf der Abszisse abgelesen werden. Wird die überschüssige Natronlauge von der vorgelegten Menge subtrahiert, so erhält man den Anteil an Natronlauge, welcher der an das primäre Amin gebundenen Salzsäure entspricht. Beim zweiten Wendepunkt, bei dem die titrierte Lösung wieder farblos wurde, liegt der Neutralpunkt des ganzen Systems. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Anwendung der Methode auf bekannte Mengen.

Nach den in dieser Tabelle zusammengefassten Titrationsergebnissen mit Monoäthylammoniumchlorid wurde eine maximale Abweichung vom tatsächlichen Salzgehalt bis zu —1,3% und ein durchschnittlicher Fehler von —0,5% beobachtet.

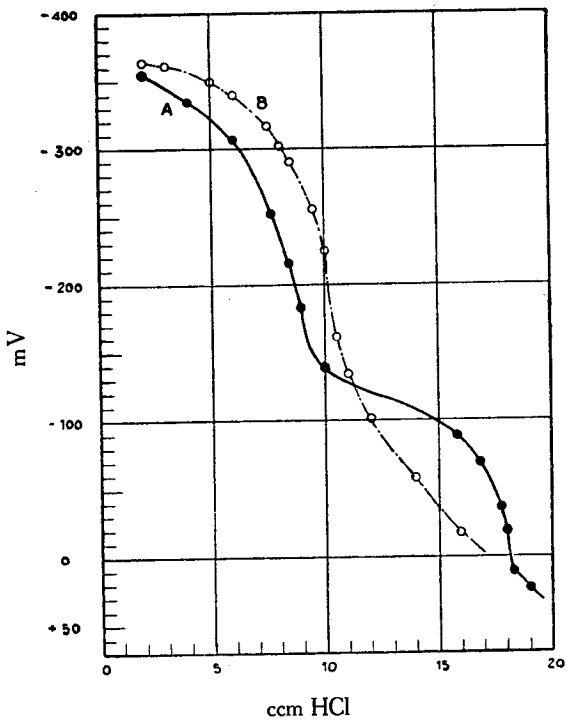


Fig. 9
Titrationskurven
A: Monoäthylamin-Chlorhydrat
Wirkung von Wasser
B: Ammoniumchlorid

Tabelle 3. Beleganalysen

Verbindung	vorgelegt		gefunden	Fehler
	Milli-Aequivalente	mg	mg	%
$C_2H_5NH_2 . HCl$	5,75	468	467	— 0,2
,,	6,45	526	523	— 0,6
,,	2,54	207	204,3	— 1,3
,,	5,0	408	408	± 0
,,	5,0	408	405,5	— 0,6
,,	5,0	408	405	— 0,7

Mittel: — 0,5

5. Beeinflussung der Titration

Eine sofortige Titration nach Zugabe der Natronlauge zeigte im Kurvenverlauf unregelmässige Potentialsprünge. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten verlief die Titration normal.

a) Einfluss des Wassers

Basen sind durch Titration mit starken Säuren in wässeriger Lösung um so weniger genau bestimmbar, je schwächer sie erscheinen, d. h. je stärker die entstehenden Salze hydrolysiert sind. Mit zunehmender Hydrolyse erhöht sich die Wasserstoffionenkonzentration schon beim Titrieren derart, dass der verbleibende, indizierende Potentialsprung immer kleiner wird. Für sehr schwache Basen lässt sich deshalb der Aequivalenzpunkt in wässeriger Lösung weder elektrometrisch noch mittels Farbindikatoren hinreichend genau feststellen.

Die störende Hydrolyse kann durch Zusätze organischer Lösungsmittel zum Wasser zurückgedrängt werden. Eine genaue Bestimmbarkeit wurde durch Ausschluss des Wassers erreicht.

Statt 100 ccm Methylalkohol wurden 80 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser als Lösungsmittel gebraucht. Die Titrationskurve verlief flacher. Bei einem Verhältnis von Alkohol zu Wasser wie 1 : 1 war die Abflachung noch grösser. Gegenüber dem Titrationsbild ohne Wasser waren die Wendepunkte nur wenig verschoben.

b) Einfluss von Ammoniak

In Fig. 9, Kurve B, ist die Titrationskurve für Ammoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung aufgezeichnet. Ammoniak reagierte wegen seiner Flüchtigkeit mit dem Salicylaldehyd nicht quantitativ. Der Wendepunkt war undeutlich. Ammoniumchlorid musste daher vor der Bestimmung des primären Amins aus den Chlorhydraten restlos entfernt werden.

c) Einfluss der sekundären und tertiären Amine

Kurve B in Fig. 8 veranschaulicht den Verlauf der Titration für sekundäres und tertiäres Aethylamin-Chlorhydrat; nur ein Wendepunkt trat auf. Die zu ihm gehörende Salzsäuremenge entsprach der gesamten vorgelegten Natronlauge. Demnach reagierten weder das sekundäre noch das tertiäre Aethylamin mit dem Aldehyd; sie sind also auf die Titration des primären Amins ohne Einfluss. Aus einem Gemisch der Chlorhydrate der drei Aminsubstitutions-Stufen können die primären somit quantitativ bestimmt werden.

6. Zusammenfassung

Zusammenfassend ergibt sich, dass es gelungen ist, eine Methode zur Bestimmung von primären Aminen in einem Gemisch von primären, sekundären und tertiären, aliphatischen Aminchlorhydraten auszuarbeiten. Die Reaktion von Salicylaldehyd mit primären Aminen, wobei die schwächer basischen Azomethinbasen entstehen, führte zur Entwicklung dieser Methode.

Geprüft wurde diese Methode hauptsächlich an Aethylaminchlorhydraten. Versuche mit Butylaminchlorhydraten wiesen darauf hin, dass die Methode auch auf höhere Aminsalze wie die des Aethylamins anwendbar ist. Ausser auf die Chlorhydrate dürfte diese Methode auch auf andere Aminsalze mit starken Säuren anwendbar sein.

Bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid wurden die Aminchlorhydrate durch Extraktion mit Chloroform abgetrennt. Um ausser dem so bestimmten primären Aminsalzanteil auch den Gehalt an sekundärem und tertiärem zu kennen, wurde nach der erklärten Rechenmethode von *Hierneis* verfahren.

VIII. Eigenschaften der Aethylaminchlorhydrate

Tabelle 4. Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften der drei Aethylaminchlorhydrate und von Ammoniumchlorid (39)

Name	Aethylaminchlorhydrate			Ammoniumchlorid
	Primär	Sekundär	Tertiär	
Formel	$C_2H_5NH_2HCl$	$(C_2H_5)_2NHHCl$	$(C_2H_5)_3NHCl$	NH_4Cl
Mol.-Gew.	81,5	109,5	137,6	53,5
Schmelzpunkt °C	76—78, 80 95—96 108—109	215—217 216 223,5	253—254 245 (Subl.)	350 (Zer.) 520 340 (Subl.)
Siedepunkt °C	—	320—330	—	—
Löslichkeit g/100 g				
Wasser 25°	279,9	231,7	137,0	39,3
Chloroform 25°	0,17	32,09	17,37	0,0
Alkohol	s. l.	l.	l.	0,67/25°
Aether	n. l.	n. l.	n. l.	
Aceton	s. w. l.	w. l.	—	n. l.
Kristallform	Tafeln monoklin zerfliesslich	Blätter	dihexagonal-pyramidal (aus Alkohol)	

IX. Versuche zur Aminierung von aliphatischen Alkoholen mit Ammoniumsalzen

Es wurden die niedern aliphatischen Amine aus den entsprechenden Alkoholen und Ammoniumsalzen unter Berücksichtigung der Temperatur, der Reaktionsdauer, des Verhältnisses von Alkohol zu Ammoniumsalz und des Zusatzes von Wasser als Lösungsmittel hergestellt und der Mechanismus der Reaktion untersucht. Dabei sind hauptsächlich Versuche mit Aethylalkohol und Ammoniumchlorid ausgeführt und die verschiedenen Einflüsse anhand dieses Beispiels untersucht worden.

Das kleine Nutzvolumen des beschriebenen Quarz-Reaktionsrohres setzte der Wahl und Grösse der Ansätze von vorneherein gewisse Grenzen. Der Inhalt des zugeschmolzenen Rohres betrug nur 50 bis 55 ccm. Das Rohr konnte ohne Gefahr des Zerspringens bis zur Hälfte gefüllt werden. Dadurch konnte die Reaktionsmischung nicht immer in den zweckmässigen Verhältnissen zusammengestellt werden, sondern die Ausgangsmischung musste sich mehr nach der Grösse des Gefässes richten. Auch war der Ansatz so zu bemessen, dass nicht eine grosse Gasmenge entstehen könnte, die sich beim Oeffnen des Rohres als gefährlich erweisen würde.

Wie bereits erwähnt, konnten aus dem Quarzgefäss die gasförmigen Produkte nicht gewonnen und bestimmt, sondern nur errechnet werden. Die bei der Umsetzung entstehenden Gase mussten in besonderen Versuchsanordnungen gemessen und analysiert werden.

1. Vorversuche

In den ersten Versuchen über die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen wurde ein orientierender Zweck verfolgt. Demzufolge werden diese Versuche separat besprochen. Ausserdem wurden in den Vorversuchen die sich bildenden Nebenprodukte gefasst und identifiziert. Da sie immer dieselben blieben, und sich höchstens ihre Ausbeuten geändert hatten, wurden sie später bei den Versuchsreihen nicht mehr berücksichtigt.

1. Vorversuch

Ansatz:	g	Mol	Verhältnis
Aethylalkohol	4,6	1/10	1
Ammoniumchlorid	5,35	1/10	1
Wasser	9,0	5/10	5

Bedingungen:	Anheizdauer	3 Stunden
	Versuchsdauer	5 Stunden
	Temperatur	350° C

Reaktionsprodukte: Auf der wässerigen Lösung schwamm eine gelbe, ölige Schicht. Aus dem trockenen Salzgemisch konnten nach zwölfstündiger Extraktion mit Chloroform weisse, feinnadelige Aminchlorhydrate erhalten werden, die bei 92° C schmolzen; eine zweite Fraktion lieferte weisse Blättchen, die bei 103° C schmolzen. Die Blättchen der dritten, auch zwölf Stunden dauernden Extraktion schmolzen bei 100° C. Die Ausbeute betrug 2,25 g Aminchlorhydrate = ca. 28%. 89,5 war das Durchschnittsäquivalentgewicht des Gemisches der Aminchlorhydrate. Die bei der Bestimmung des Gehaltes an Mono-Aethylamin-Chlorhydrat nach *van Slyke* gemessene Stickstoffmenge entsprach 85,4 Mol-% = 78,1 Gew.-%. Aus diesen beiden Werten konnte der Gehalt an tertiärem Aethylaminchlorhydrat zu 13,9 Mol-% = 17,1 Gew.-% und an sekundärem zu 0,7 Mol-% = 4,1 Gew.-% berechnet werden.

2. Vorversuch

Ansatz:	g	Mol	Verhältnis
Aethylalkohol	4,6	2/20	2
Ammoniumchlorid	10,7	4/20	4
Wasser	13,5	15/20	15

Bedingungen:	Anheizdauer	3 Stunden
	Reaktionsdauer	1 Stunde
	Temperatur	325° C

Reaktionsprodukte:	g	% auf Ausgangs-Alkohol ber.	% auf umgesetzten Alkohol ber.
Unveränderter Alkohol	0,112	2,4	
Total Amin-Chlorhydrat	6,169	75,6	77,7
Aethylen (ber.)		22,0	

Die Reaktionsmischung enthielt kein braunes Oel. Die Amin-Chlorhydrate fielen in gut ausgebildeten weissen Nadeln an, hatten ein Durchschnittsäquivalentgewicht von 81,7 und einen Schmelzpunkt von 107° C. Die zur Elementaranalyse am Hochvakuum getrockneten Produkte ergaben folgende Werte:

Gef. C 29,19 H 9,94 N 17,05%

Für primäres Aethylamin-Chlorhydrat, C_2H_8NCl, lassen sich die folgenden Werte berechnen:

Ber. C 29,43 H 9,81 N 17,2%

Unter den vorliegenden Bedingungen entstand somit reines primäres Aethylamin-Chlorhydrat. Das Salz wurde nachträglich nach der Seite 37 erwähnten Analysenvorschrift bestimmt. Der Befund deutete ebenfalls auf reines Mono-Aethylamin-Chlorhydrat hin, denn zur Analyse wurden 408 mg Chlorhydrate eingewogen, und als primäres Salz konnten 409 mg bestimmt werden.

3. Vorversuch

Um die im vorhergehenden Versuch errechnete Gasmenge fassen und analysieren zu können, wurde im Glas-U-Rohr der Druckmess-Anlage unter den gleichen Bedingungen ein Parallelversuch ausgeführt. Das Glasrohr wurde nach der Seite 31 beschriebenen Methode geöffnet.

Aus dem Reaktionsrohr konnten etwa 170 ccm Gas gewonnen werden. Die im Orsatapparat durchgeführte Analyse ergab nach Abzug der vorgelegten Stickstoffmenge folgende Werte:

1,2 % Kohlensäure
97,5 % Aethylen
1,0 % Kohlenmonoxyd

Die 170 ccm Aethylen machten 22,8 % der Alkoholmenge aus. Aus den Resultaten des vorhergehenden Versuches wurde berechnet, dass sich 22,0 % des Ausgangsalkohols in Aethylen verwandelt hatten.

In diesem Versuche verteilte sich der vorgelegte Alkohol wie folgt:

	auf Ausgangs-Alkohol ber.
Unveränderter Alkohol	3,5 %
Total-Amin-Chlorhydrat	73,1 %
Aethylen gef.	22,8 %

2. Zersetzungsprodukte

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde im Reaktionsrohr neben Aethylen eine intensiv braun gefärbte, ölige Flüssigkeit erhalten. Diese löste sich in Wasser nicht, dagegen in Aether oder Chloroform sehr gut. Weder Stickstoff noch Chlor konnten in ihr nachgewiesen werden. Der Test auf ungesättigte Verbindungen mit Tetranitromethan und Brom war positiv. Amine, insbesondere Trialkylamine, vermögen Tetranitromethan auch braun zu färben. Da aber die zähflüssigen Produkte mit Aether aus der stark verdünnten salzsauren Lösung extrahiert wurden, konnten keine freien Amine den Nachweis auf Doppelbindungen fälschen. Der Geruch wies auf Polymerisationsprodukte hin.

Das Oel schien ein ausserordentlich kompliziertes Flüssigkeitsgemisch zu sein. Durch fraktionierte Destillation aus einem Hickmann-Kolben wurde versucht, einzelne Komponenten abzutrennen. Definierte Siede-

punkte existierten nicht. Während der Destillation wurde der Rückstand dunkler, und zurück blieb eine braune Schmiere.

Bei Normaldruck destillierten bei Versuchen mit C_2-Verbindungen bis 100° Badtemperatur nur wenige Tropfen über. Bei 12 mm und einer Badtemperatur von 90° C destillierte eine Fraktion zwischen 35—40° C. Eine grössere Menge ging bei einer Temperatur von 180° C bei 85—92° C über. Die Dämpfe waren schwach gelb gefärbt. In allen Fraktionen konnten mit Tetranitromethan Doppelbindungen nachgewiesen werden.

3. Versuchsresultate

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich bei der Aminierung von Aethylalkohol mit Ammoniumchlorid vornehmlich primäres Aethylamin-Chlorhydrat bildet, wurde versucht, den Verlauf dieser Synthese günstiger zu gestalten; die Zersetzung sollte möglichst unterdrückt werden. Ferner war zu untersuchen, in welchem Masse die Lenkung der Reaktion auf nur primäres Amin-Chlorhydrat möglich ist. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb die Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Aethylalkohol systematisch untersucht. Von den veränderlichen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Reaktionsdauer, Verhältnis Alkohol zu Ammoniumsalz und Menge des Wasserzusatzes, wurde in einer Versuchsreihe abwechslungsweise nur eine variiert und die andern konstant gehalten.

a) Einfluss der Temperatur

Vorversuche zeigten, dass unter 300° C kein merklicher Umsatz in Richtung der Amine festzustellen war und der grösste Teil des Aethylalkohols unverändert blieb. Ueber 300° C steigerten sich die Anforderungen an die Druckfestigkeit des Rohres und die ganze Versuchsanordnung dermassen, dass die Versuche mehrheitlich misslangen. Zudem herrschten über 350° C Zersetzungsreaktionen vor. Zur Untersuchung stand nur das kleine Gebiet von 300—375° C zur Verfügung.

Tabelle 5. Einfluss der Temperatur

Versuchsdauer 4 Stunden — Alkohol : Ammoniumchlorid : Wasser = 2 : 4 : 15

Temperatur °C	Total Amin-Chlorhydrat Ausbeute %	Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches %			Unveränderter Alkohol %	Olefine %
		Primär	Sekundär	Tertiär		
300	0	—	—	—	98	0
325	69	91	8	Spur	3	25
350	37	77	19	4	Spur	—
375	22	69	24	7	—	—

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, hat die Temperatur einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Ammonolyse. Die niedrigste Temperatur zur Bildung von Mono-Alkylaminchlorhydraten ist deshalb die beste, weil am wenigsten Zersetzungsprodukte anfallen. Wie im Folgenden noch gezeigt werden soll, erreicht bei Normaldruck und bei 315° C die Zersetzung von schon gebildetem Aethylaminchlorhydrat in Aethylen und Ammoniumchlorid den Höchstwert von 3,5%. Diese Zersetzung beginnt schon bei 260° C. Die Reaktion zwischen Aethylalkohol und Ammoniumchlorid verlangt aber eine höhere Temperatur als 300° C. Eine Zersetzung von Aethylammoniumchlorid in Aethylen und Ammoniumchlorid ist deshalb nicht zu umgehen. Eine weitere Abnahme der Ausbeute oberhalb 325° C ist, wie noch gezeigt werden soll, auf eine neue Zersetzungserscheinung zurückzuführen. Oberhalb 325° C nahm mit steigender Temperatur der Aethylengehalt auf Kosten des Aethylaminchlorhydrates zu. Oberhalb 350° C überwogen die Zersetzungsprodukte; so wurden neben gasförmigen hauptsächlich flüssige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Endprodukte erhalten, und die gebildete Gasmenge war so gross, dass sie im beschriebenen Eudiometer nicht mehr bestimmt werden konnte. Die beste Temperatur lag im Bereiche von 315—325° C.

b) Einfluss des Verhältnisses zwischen Alkohol und Ammoniumsalz

Wenn kein Ammoniumchlorid-Ueberschuss zur Anwendung gelangte, so wurde mit äquivalenten Mengen von Alkohol und Ammoniumchlorid gearbeitet.

Tabelle 6. Einfluss des Verhältnisses zwischen Aethylalkohol und Ammoniumsalz

Versuchsdauer 4 Stunden
Temperatur 325° C

Verhältnis Alkohol: Ammoniumchlorid: Wasser	Total-Amin-Chlorhydrat Ausbeute %	Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches %			Unveränderter Alkohol %	Olefine %
		Primär	Sekundär	Tertiär		
2 : 2 : 15	65	78	16	5	5	27
2 : 4 : 15	69	91	8	Spur	3	25
2 : 8 : 15	75	93	5	1	4	19

Wenn Ammoniumchlorid im Ueberschuss oder in äquivalenter Menge vorhanden war, wurde der Verlauf der Reaktion durch dieses Verhältnis weniger beeinflusst als durch die Temperatur. Die Total-Aminchlorhydrat-Bildung wurde durch Steigerung des Ammoniumchlorid-Ueber-

schusses gefördert. Die grösste Ausbeute wurde immer beim grössten zur Anwendung gelangten Ammoniumchlorid-Ueberschuss erreicht.

c) Einfluss der Versuchsdauer

Tabelle 7. Einfluss der Versuchsdauer

Temperatur 325° C
Alkohol : Ammoniumchlorid : Wasser = 2 : 4 : 15

Stunden	Total Amin-Chlorhydrat Ausbeute %	Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches %			Unverän-derter Alkohol %	Olefine %
		Primär	Sekundär	Tertiär		
1	76	100	0	0	2	21
2	68	88	10	2	2	—
4	69	91	8	Spur	3	25
5	75	84	16	Spur	Spur	26

Die Reaktionsdauer hatte unter den variablen Bedingungen den kleinsten Einfluss auf die Ausbeute. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde erreichte die Total-Aminsalz-Ausbeute ihr Maximum. Die Zusammensetzung war nach einer, zwei oder vier Stunden dieselbe. Die Versuchsdauer hatte demnach keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzungsreaktionen. Diese hingen hauptsächlich von der Höhe der Temperatur ab.

d) Einfluss des Zusatzes von Wasser

Wurde das Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so nahmen das Zersetzungsprodukt Aethylen und die daraus entstandenen polymeren Produkte zu und die Ausbeute an Aminchlorhydraten ab.

Tabelle 8. Einfluss des Zusatzes von Wasser

Versuchsdauer 4 Stunden
Temperatur 325° C

Verhältnis Alkohol: Ammoniumchlorid: Wasser	Total-Amin-Chlorhydrat Ausbeute %	Zusammensetzung des Aminchlorhydrat-Gemisches %			Unverän-derter Alkohol %	Olefine %
		Primär	Sekundär	Tertiär		
1 : 4 : 0	20	67	25	8	0	—
2 : 4 : 0	30	81	13	6	0	—
2 : 4 : 10	63	86	19	5	2	31
2 : 4 : 15	69	91	8	Spur	3	25
2 : 4 : 20	74	89	9	Spur	8	17

Bei den Versuchen ohne Wasser traten die gasförmigen Produkte in so grossen Mengen auf, dass sie nicht zu fassen waren. Zudem erschwerte die Entstehung der Polymerisationsprodukte des Aethylens genauere Aussagen über den Verlauf dieser Reaktion. Diese Resultate zeigten deutlich den Einfluss von zugemischtem Wasser. Der Wasserzusatz hatte keine nennenswerte Verschiebung in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zur Folge. Durch Erhöhung des Wassergehaltes liess sich aber die Aethylenentwicklung verhältnismässig stark zurückdrängen. Obschon Wasser, auch im grossen Ueberschuss angewandt, die Chlorhydrate vor dem Zerfall nicht vollständig zu schützen vermochte, unterdrückte es doch die Polymerisation des Aethylens und begünstigte damit die Reinheit und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Wasserdampf unter Druck angewendet vermag auch sehr stabile Körper wie Natrium- und Kaliumchlorid weitgehend zu hydrolysieren. Es bleibt deshalb nicht ausgeschlossen, dass der Wasserzusatz in dieser Aminierungsreaktion eine gewisse hydrolysierende Wirkung auf das Ammoniumchlorid hat, die sich dem Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniumsalzes überlagert. Wasserdampf käme umgekehrt auch bei der Ammoniumchloridbildung aus Ammoniak und Chlorwasserstoff und bei der Aminchlorhydratbildung aus Amin und Chlorwasserstoff als Katalysator in Betracht; denn diese Salzbildungen finden in Gegenwart von Wasserdampf leichter statt.

4. Versuche zur Deutung des Reaktionsmechanismus

Um die hauptsächliche Entstehung des Monosubstitutionsproduktes bei der vorstehenden Aminierungsart zu ergründen, wurde das Verhalten von sekundärem Aethylaminchlorhydrat und in einer weiteren Versuchsreihe dasjenige von primärem Aethylaminchlorhydrat in Gegenwart von Aethylalkohol mit und ohne Ammoniumchlorid betrachtet und zwar unter den Bedingungen, unter denen die Aminierung vor sich ging.

Die Versuche wurden mit Zusatz von Wasser während einer Stunde bei 300° C durchgeführt. Eine mit conc. Salzsäure versetzte, wässerige Diäthylaminchlorhydratlösung zerfiel dabei in viel Ammoniumchlorid, wenig primäres und unverändertes sekundäres Aminchlorhydrat, ferner in Aethylchlorid, in Olefine und deren Polymerisationsprodukte. Das Aethylchlorid wurde auf Grund der Unlöslichkeit in Wasser, der grünen Flammenfärbung und der Siedepunktbestimmung erkannt.

Ohne Zusatz von conc. Salzsäure entstand wenig Ammoniumchlorid. Das Gemisch der primären und sekundären Aminsalze enthielt 53 % unverändertes sekundäres Aethylamin- und 47 % primäres Aethylamin-Chlorhydrat. Der Nachweis auf Aethylchlorid war negativ, und Olefine konnten isoliert werden.

Ein Parallelversuch zum erstgenannten mit überschüssiger Salzsäure, bei 200° C ausgeführt, lieferte Ammoniumchlorid im Verhältnis 1:1 zur Summe der primären und sekundären Aminsalze. Das Aminsalzgemisch enthielt zu 18% primäres Aminchlorhydrat. Im Vergleich zum ersten, bei 300° C ausgeführten Versuch entstand in diesem die doppelte Menge Aethylchlorid.

Der Einfluss der Konzentration von Ammoniak bzw. von Ammoniumchlorid und von primärem Aethylamin bzw. Aethylaminchlorhydrat gegenüber Aethylchlorid bzw. Aethylalkohol sollte ermittelt werden. Aus Aethylaminchlorhydrat und Aethylalkohol, ohne Ammoniumchlorid, wurde die Entstehung von Diäthylaminchlorhydrat erwartet. Dagegen sollte die gleiche Reaktionsmischung, die zusätzlich Ammoniumchlorid in gleicher Konzentration wie Aethylaminchlorhydrat enthielt, kein sekundäres Produkt ergeben, dafür aber mehr primäres.

In beiden Fällen wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. Das vorgelegte Aethylaminchlorhydrat zerfiel beinahe quantitativ in Ammoniumchlorid und Aethylen. Das letztere polymerisierte in die dunkelbraune, ungesättigte Flüssigkeit. In den Versuchen blieb nur der geringe Anteil von 2,5% Aethylaminchlorhydrat erhalten.

Der Weiterzerfall verhinderte die beabsichtigte Untersuchung. Aus dieser Reihe zeichnete sich klar die Bedeutung des Zerfalles von Aethylaminchlorhydrat in Ammoniumchlorid und Aethylen für die Aminierungsreaktion aus Alkohol mit Ammoniumchlorid ab.

Aus den vorstehenden Versuchen scheint tatsächlich hervorzugehen, dass beim gleichzeitigen Auftreten aller drei Alkylierungsstufen des Ammoniaks eine Zugabe von Ammoniumchlorid das Gleichgewicht zugunsten des Monosubstitutionsproduktes verschiebt.

Die Alkylierung zu sekundärem und tertiärem Amin würde bedingen, dass in freies primäres Amin mittels Alkylchlorid weitere Alkylreste eingeführt werden können. Zur Entstehung von sekundärem und tertiärem Amin müsste somit freies primäres Amin vorhanden sein. Diese Forderung setzt aber ein alkalisches Medium voraus.

Soll die begleitende Bildung von Hydroxylverbindungen, RNH_2—(HOH), sekundären, tertiären Aminen und eventuell Polyaminen vermieden werden, so ist es wichtig, dass während der Ammonolyse die molare Konzentration der Salzsäure wenigstens der molaren Konzentration der monosubstituierten Aminoverbindung äquivalent ist.

Wie einleitend in den Grundlagen dieser Aminierungsart erwähnt wurde, fällt die Wasserstoffionenkonzentration von wässeriger Ammoniaklösung beim Erhitzen. Bei Temperaturen, bei denen die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumchlorid vorsichgeht, sind nicht Ammoniumionen und Hydroxylionen vorhanden, sondern Ammoniak als NH_3 ohne basische Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff seinerseits bewahrt aber bei

diesen Versuchsbedingungen seinen sauren Charakter. Bei der Aminierung ist das Medium somit sauer.

Beim Abkühlen des Systems wird die Tendenz des Ammoniaks, ionogenes Ammoniumhydroxyd zu bilden, steigen, und die Verteilung der Salzsäure von der Basizität der Aminogruppe und der Löslichkeit ihrer Salze abhängen. Die Alkylammoniumbasen sind stärker basisch als das Ammoniumhydroxyd.

Enthalten die Produkte und der freie Raum im Reaktionsrohr einen grossen Ueberschuss an gasförmigem Ammoniak, so bedeutet dies gleichwohl nicht, dass das Ammoniak die Fähigkeit besitzt, Amine aus ihren Chlorhydraten zu verdrängen.

In Mischung mit Wasser wurde das Zwischenprodukt im Reaktionsgefäss bei 300° C untersucht und dabei festgestellt, dass das Aethylchlorid nur in salzsaurem Medium beständig ist. Wie ausgeführt, weist die wässerige Lösung von Ammoniumchlorid bei 300° C saure Reaktion auf.

5. Aminierung von n-Propylalkohol und n-Butylalkohol mit Ammoniumchlorid

Wie es möglich war, aus Aethylalkohol und Ammoniumchlorid Aethylamin-Chlorhydrate zu gewinnen, sollte in gleicher Weise mit höheren Homologen des Aethylalkohols die Herstellung der entsprechenden Aminsalze versucht werden.

10,7 g (= 2/10 Mol)	Ammoniumchlorid
6,0 g (= 1/10 Mol)	n-Propylalkohol
9,0 g	Wasser

wurden im Quarzrohr während einer Stunde auf 325° C erhitzt. Nach der Reaktion war der Inhalt des Rohres mit einem braungelben Oel überdeckt, und schwarze Verkohlungsrückstände hafteten an den Gefässwandungen. Zur Aufarbeitung wurde das Rohr mit Wasser und Aether ausgespült. Die das gelbbraune Oel enthaltende Aetherschicht wurde von der Wasserlösung abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das vom Lösungsmittel befreite Oel wurde in einem Hickmann-Kolben einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 130—135° C destillierte die Hauptmenge bei 108—115° C. Einige Tropfen konnten bei einer Badtemperatur von 200° C bei 126° C und eine kleine Menge bei 136—140° C gewonnen werden. Die Bestimmung auf ungesättigte Verbindungen mit Tetranitromethan fiel in allen Fraktionen deutlich positiv aus. Der Rückstand wurde dunkelbraun und viskoser.

Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne wurde der graue Rückstand mit Chloroform extrahiert. Nur wenige braune, ölige

Tropfen, die nicht kristallisierten, konnten herausgelöst werden. Eine Durchschnittsäquivalentgewicht-Bestimmung des Rückstandes wies auf Ammoniumchlorid hin. Sein Gewicht entsprach genau der eingewogenen Menge Ammoniumchlorid.

Da am Beispiel der Aminierung des Aethylalkohols beobachtet wurde, dass in stark wasserhaltigem Medium die Zersetzung in geringerem Masse auftrat, wurde die Aminierung von Propylalkohol nochmals in verdünnterer Lösung versucht, doch mit dem gleichen negativen Resultat. Gleichartige Versuche, die bei 305° C mit und ohne Wasserzusatz durchgeführt wurden, lieferten verhältnismässig grosse Mengen Olefine und Polymerisationsprodukte. n-Butylalkohol verhielt sich bei der Behandlung mit Ammoniumchlorid ähnlich wie der Propylalkohol.

Für die nächst höheren Homologen des Aethylalkohols scheint demnach diese Art von Aminierung unter diesen Bedingungen nicht in Betracht zu kommen. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass das Ammoniumchlorid mit dem Propyl- und dem Butylalkohol reagiert hatte, dass aber die Verbindung unter den Bedingungen ihrer Entstehung wenig stabil war und wieder in Ammoniumchlorid und Olefin-Zersetzungsprodukte zerfiel. Wie im Kapitel „Druckmessung" (Seite 27) geschildert, wurde diese Zersetzung des Systems Ammoniumchlorid-Propylalkohol-Wasser im Druckrohr verfolgt. Nach dem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 325° C wurde das entstandene Gas analysiert und als reines Propylen identifiziert. Die Menge Propylen entsprach der aus dem eingewogenen Propylalkohol theoretisch maximal möglichen. Bei der Aminierung von Propylalkohol mit Ammoniumchlorid machten Propylen und die aus ihm entstandenen Polymerisationsverbindungen die Hauptmenge der Reaktionsprodukte aus.

X. Über die Entstehung der Zersetzungsprodukte

In diesem Abschnitt werden Versuche unter solchen Bedingungen behandelt, bei denen Olefine als Neben- oder Zersetzungsprodukte der Aminierung von Aethylalkohol mit Ammoniumchlorid entstehen können. Zu diesem Zwecke wird das Reaktionsgemisch zerlegt, und die einzelnen Komponenten werden getrennt betrachtet.

Die Initialtemperatur des Zerfalles von Aethylalkohol an Quarzwandungen liegt höher als 600° C. Nach *Beilstein* (40) ist Aethylchlorid im leeren Verbrennungsrohr bis 410° C grösstenteils unverändert. Ueber 500° C zerfällt es quantitativ in Aethylen und Chlorwasserstoff (41).

Zunächst wurde während einer Stunde das Verhalten von Aethylalkohol und Salzsäure bei 300° C im Glasbombenrohr untersucht. Es wurden 10 ccm einer Mischung, die 80 ccm abs. Alkohol und 80 ccm chemisch reine Salzsäure enthielt, verwendet. Das Rohr wurde wie im Abschnitt „Gewinnung und Bestimmung der Gase" beschrieben geöffnet. Nach Abzug des vorgelegten Stickstoffvolumens entwichen total 1000 ccm Gas. Davon wurden 1,2% in der Kalilauge absorbiert. Offenbar handelte es sich dabei um Chlorwasserstoff-Dämpfe. Der Rest war Aethylen. Somit wären unter diesen Bedingungen und mit diesen Konzentrationen 50% des Aethylalkohols zu Aethylen dehydratisiert worden.

Bei einem weitern Versuch wurde die Konzentration der angewandten Salzsäure herabgesetzt. 3 ccm der beschriebenen 6 n Salzsäure wurden mit 10 ccm Wasser verdünnt (= 1,4 n) und während einer Stunde bei 300° C erhitzt. Aus den vorhandenen 1,24 g Aethylalkohol wäre die Entstehung von 600 ccm Aethylen möglich gewesen. Entwickelt wurden 65 ccm oder rund 10% der theoretischen Menge.

Diese Versuche bestätigten die dehydratisierende Wirkung der Salzsäure auf Aethylalkohol bei 300° C im Glasbombenrohr.

Vergleicht man diese Versuche mit den Aminierungsversuchen inbezug auf Konzentration der Salzsäure- und Aethylen-Ausbeute, so muss Aethylen bei letzteren noch auf andere Art als durch Dehydratisierung von Alkohol mit Salzsäure entstehen. Die Zersetzung der Aethylaminchlorhydrate bildet deshalb Gegenstand weiterer Versuche.

Unter Abbaureaktion des Aethylaminchlorhydrates wird hier vor allem die thermische Zersetzung verstanden. In der Literatur ist über Vorgänge dieser Art wenig bekannt.

Hofmann (42) destillierte zur Untersuchung des Temperatur-Einflusses die Chlorhydrate. Beim Behandeln von Halogenalkylen mit Ammoniak

entsteht zuerst primäres Amin. Durch weitere Alkylierung können Salze der sekundären und tertiären Basen, möglicherweise noch der quaternären Ammoniumbasen gewonnen werden. *Hofmann* stellte nun bei der Destillation der Chlorhydrate fest, dass man in dieser Reihe auch absteigen kann, wobei die Alkylreste nacheinander als Alkylhalogenide austreten und das nächst tiefere Amin entstehen lassen. Aus dem sekundären Aminchlorhydrat entsteht primäres Amin nebst Alkylchlorid. Ueberschüssige Salzsäure neutralisiert dieses primäre Amin zum Chlorhydrat, das weiter in Ammoniak und Aethylchlorid zerfällt:

$$(C_2H_5)_2NH \,.\, HCl = C_2H_5NH_2 + C_2H_5Cl$$
$$C_2H_5NH_2 \,.\, HCl = NH_3 + C_2H_5Cl$$

Auf diese Weise spalten nach *Karrer* (43) Temperaturen von 200 bis 300° C die Chlorhydrate. Weiter beobachtete *Hofmann*, dass bei zu wenig hoher Temperatur ein Teil des Salzes ohne Veränderung wegsublimierte.

Fileti und *Piccini* (44) bemerkten bei 270° C aus dem geschmolzenen Aethylaminchlorhydrat eine Basenentwicklung, die bei „einer nur wenig unter dem Schmelzpunkt des Bleies liegenden Temperatur" regelmässiger wurde. Als Festrückstand fanden sie Ammoniumchlorid, Diäthylaminchlorhydrat und einen Rest von unzersetzt gebliebenem Monoäthylaminchlorhydrat. Die Bestimmung der Gase ergab Ammoniak, primäres und sekundäres Aethylamin, Aethylchlorid und Aethylen.

Ueber die Spaltung der freien Amine berichteten *Emmett* und *Harkness* (45), dass Methylamin, in einem Pyrexrohr ohne Katalysator auf 350° C erhitzt, beständig war. *Dorrell* (46) leitete primäres Aethylamin bei 344° C über Tonerde und berechnete aus dem Gehalt der Endgase an Aethylen bzw. an Ammoniak die Zersetzung des Amines zu 33 bzw. 65 %.

1. Thermische Zersetzung

Für die vorliegende Arbeit waren speziell die Initialtemperaturen der Olefinbildung und die entstehenden Mengen Olefine aus den Alkylamin-Chlorhydraten von Interesse. Der Uebersicht wegen wurden diese thermischen Zersetzungen unter Normaldruck verfolgt. Primäres Aethyl- und primäres Butylamin-Chlorhydrat wurden untersucht und miteinander verglichen.

Die Versuche wurden in einem horizontal aufgehängten Glasrohr ausgeführt. Damit der Zersetzungsvorgang gut beobachtet werden konnte, wurde der Heizdraht direkt auf das Rohr gewickelt, das zur Wärmeisolierung mit einem Glasrohr-Mantel umgeben wurde. Ein Stickstoff-Thermometer reichte bis in die Mitte über das Schiffchen, in welchem sich das zu untersuchende Chlorhydrat befand. Hinter dem 40 cm langen und 2 cm weiten Reaktionsraum fing ein Saugrohr die festen Teile auf. Die das Rohr ver-

lassenden Gase strichen durch eine Spiralwaschflasche, die 2 n Salzsäure enthielt, dann durch eine mit 21prozentiger Natronlauge (27° Bé) gefüllte Waschflasche. Die gebildeten Olefine wurden in einem kalibrierten Reagenzglas mit Hahn aufgefangen, welches in einer mit Wasser gefüllten Wanne stand. Als Spülgas wurde ein getrockneter Kohlendioxydstrom mit 3 Blasen/sec (0,71 ccm/sec) über das Schiffchen geleitet. Die für die Natronlauge gewählte Konzentration von 21 % erwies sich als am geeignetsten. Es sollte möglichst wenig Kohlendioxyd in das für die Olefine bestimmte Auffanggefäss gelangen, und doch durfte kein die Anlage verstopfendes Natriumcarbonat ausfallen. Die aufgefangenen Gase wurden im Orsatapparat analysiert.

a) Aethylamin-Chlorhydrat

Bei ca. 250° C begann die Sublimation. Im Inhalt des Schiffchens zeigte sich bei 270° C eine Blasenbildung.

Bei Versuchen, durchgeführt bei 260—270° C, blieb hauptsächlich Ammoniumchlorid zurück. Von 280—325° C wurde kein Rückstand festgestellt. Von 325° C an schlugen sich verkohlte Rückstände an den Wänden des Schiffchens nieder. Die Festsubstanzen aus den kälteren Enden des Reaktionsrohres und der Vorlage bestanden ungefähr zu gleichen Teilen aus sublimiertem Aminchlorhydrat und Ammoniumchlorid. Tabelle 9 gibt die Aethylenbildung bei der thermischen Zersetzung von Aethylaminchlorhydrat, berechnet auf 1/10 Mol Salz, unter Normalbedingungen wieder.

Tabelle 9. Pyrolyse von 1/10 Mol primärem Aethylaminchlorhydrat

Temperatur C°	Aethylen		
	ccm	g	%
260	11,66	$14{,}45.10^{-3}$	0,52
270	17,55	21,85	0,78
280	37,4	46,6	1,66
300	74,6	92,9	3,31
320	80,9	100,6	3,59
325	87,0	108,25	3,86
335	103,5	129,0	4,6

Aus Fig. 10 ist ersichtlich, dass die Aethylenbildung bei 260° C begann und bei 310° C das Optimum erreichte. Nach 320—325° C stieg die Menge des gebildeten Gases plötzlich stark an, und der Inhalt des Schiffchens verkohlte teilweise. Oberhalb dieser Temperatur begann offenbar neben dem Zerfall des Aminchlorhydrates in Ammoniumchlorid und Aethylen eine weitere Zersetzungsreaktion.

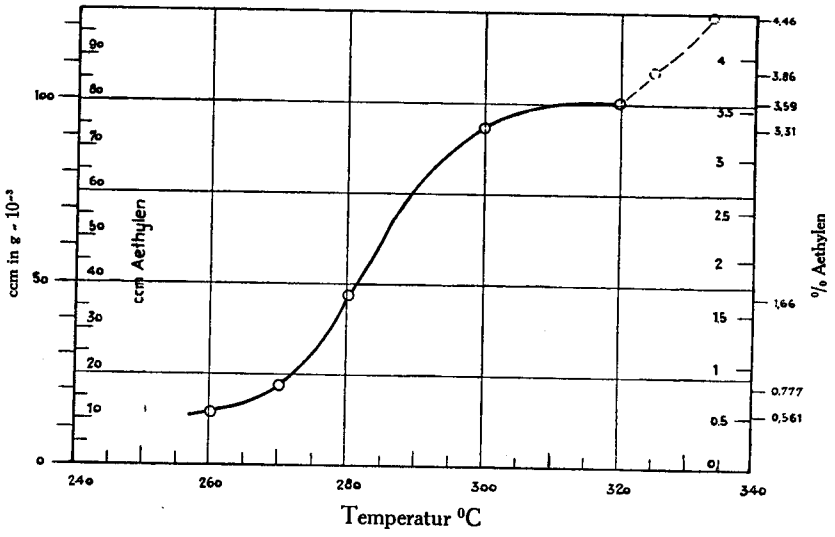


Fig. 10
Pyrolyse von 1/10 Mol Aethylaminchlorhydrat

b) Butylamin-Chlorhydrat

Die Resultate der Zersetzungsversuche für primäres n-Butylamin-Chlorhydrat veranschaulicht Tabelle 10 (Fig. 11).

Tabelle 10. Pyrolyse von 1/10 Mol primärem n-Butylaminchlorhydrat

Temperatur C°	Butylen ccm
260	28,9
270	47,8
280	92,6
300	164,5
320	172

Ein Vergleich der beiden Figuren 10 und 11 zeigt, dass sich n-Butylaminchlorhydrat mit steigender Temperatur zu Butylen zersetzt, ähnlich wie Aethylaminchlorhydrat zu Aethylen. Bei derselben Temperatur erhält man jedoch doppelt so viel Butylen wie Aethylen. Die Zersetzungen beginnen beide bei 260° C und haben bei 310° C den Höchstwert erreicht.

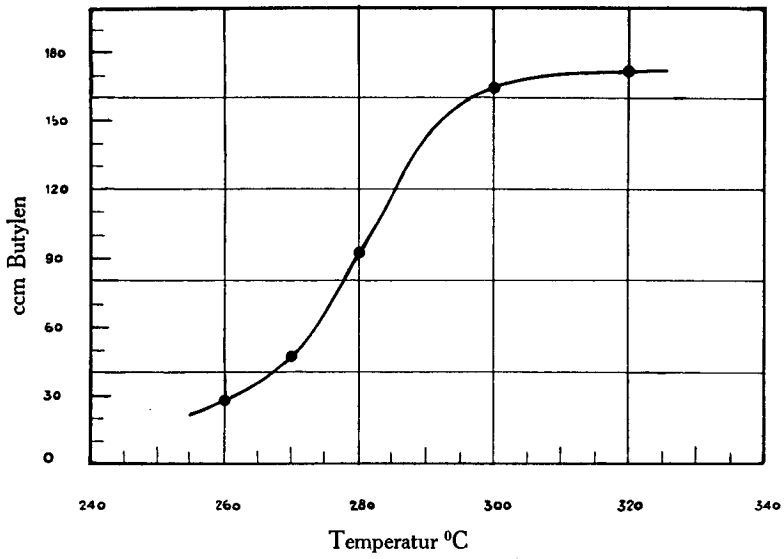


Fig. 11
Pyrolyse von 1/10 Mol n-Butylaminchlorhydrat

Dieser Befund erklärt wenigstens zum Teil die Tatsache, dass bei der Aminierung von n-Butylalkohol mit Ammoniumchlorid grössere Mengen Olefine und deren Polymerisationsprodukte erhalten wurden als bei der Aminierung von Aethylalkohol.

2. Pyrogene Kondensation von Aethylen

Aethylen polymerisiert erfahrungsgemäss von den Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe am schwersten. *Peter* und *Winzer* (47), welche unter Druck in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz arbeiteten, bemerkten bei Abwesenheit eines Katalysators bei 300° C noch keine Reaktion. Erst bei 325° C betrug die Druckabnahme 7 at/Std. Unter 300° C verlief die Polymerisation des Aethylens langsam. Ueber 300° C beschleunigte jede weitere Temperaturerhöhung die Polymerisation. Bei einer Erhöhung von 315 auf 365° C stieg die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr auf das zehnfache.

Die Energie für die Aktivierung der Doppelbindung wurde dabei in Form von Wärme geliefert. Die ersten Versuche zur Herstellung von Polyäthylen wurden bei 70 at und 300° C ausgeführt, und dabei wurde ein flüssiges Produkt gewonnen.

In den vorliegenden Versuchen dürfte es sich nicht um eine rein thermische Polymerisation handeln. Spuren von Verunreinigungen, wie Salzsäure, Luft usw., vermögen eine katalytische Wirkung auf die Polymerisation auszuüben. Umgekehrt ergibt sich aus den Versuchen die hemmende Wirkung einer grösseren Menge Wasser auf die Polymerisation.

XI. Verhalten von Tantal in der Reaktionsmischung

Für Laboratoriumsversuche erwies sich Quarzgut als geeignetes Gerätematerial. Um aber den Aminierungsprozess in grösserem Masstabe ausführen zu können, musste nach einem Werkstoff gesucht werden, welcher der Aggression der Reaktionsmischung standhalten konnte und zugleich die nötigen Festigkeitseigenschaften aufwies. Aus diesem praktischen Gesichtspunkte heraus wurden die nachfolgenden Korrosionsuntersuchungen unternommen.

Dank der aussergewöhnlich guten Beständigkeit gegenüber Säuren und wässeriger Ammoniaklösung ist in Tantal ein wertvolles Konstruktionsmaterial für den chemischen Apparatebau gefunden worden. Nach *Balke* (48) und *Kenneth Rose* (49) ist die Chemie und Technik des Tantals in den letzten Jahren stark gefördert worden. Was die Eigenschaften und die Beständigkeit gegenüber der Korrosion anbelangt, so sei hier auf die früheren Mitteilungen verwiesen (50—52). Tantal verhält sich gegenüber chemischem Angriff ungefähr wie Glas; als Nachteil weist es aber eine geringe Hitzebeständigkeit und ein grosses Gasaufnahmevermögen auf.

Heinrich und *Petzold* (50) orientieren über das Verhalten von Tantal beim Erhitzen in Gasen. Die Einwirkungsdauer betrug bei ihren Versuchen 2 Stunden. Bis 200° C war eine Gewichtszunahme in Luft, feuchtem sauerstoffreiem Stickstoff und in Wasserdampf nicht festzustellen. Bei 300° C begann Luft auf Tantal einzuwirken. Stickstoff und Wasserdampf konnten das Metall bei 300° C nicht angreifen. Versuche bei 400° C zeigten mit Luft die gleiche Gewichtszunahme von 12.10^{-6} g/cm² wie bei 300° C; für Stickstoff war keine Zunahme zu beobachten, für Wasserdampf aber betrug sie bereits $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ g/cm².

Auf Grund dieser Angaben war die Eignung von Tantal als Werkstoff für die Ausgestaltung des Gefässmaterials im Aminierungsprozess zu erwarten. Die Aminbildung zwischen Ammoniumchlorid und Alkohol verläuft, wie schon gezeigt, vorteilhaft bei 320—325° C. Nach der gegebenen Uebersicht über das Verhalten von Tantal beim Erhitzen in Gasen liegt diese Temperatur ungefähr an der Grenze, auf die das Metall erhitzt werden kann, ohne dass es Gase aufnimmt und dadurch eine Festigkeitseinbusse erleidet. Eine genaue Eignungsprüfung mit denselben Reaktionspartnern und unter denselben Bedingungen, wie sie bei der eigentlichen Reaktion auftreten, erwies sich als notwendig.

1. Korrosionsversuche mit Tantal

Durch Ermittlung der Gewichtsveränderung wurde die Geschwindigkeit des Angriffes verfolgt. Um die gleichen Verhältnisse und Bedingungen, wie sie bei unserer Aminierung auftraten, einhalten zu können, wurden die Materialproben direkt in das Quarzrohr zum Reaktionsgut gegeben. Der Ansatz im Reaktionsrohr bestand aus

21,4 g	(2/5 Mol)	Ammoniumchlorid
9,2 g	(1/5 Mol)	Aethylalkohol
20 g		Wasser

Als Materialprobe diente 99,9prozentiges Tantal in Form von Blech- oder Drahtabschnitten. Die Verunreinigungen bestanden aus Eisen und Kohlenstoff.

Das Verhalten dieser Tantalbleche im vorliegenden System Ammoniumchlorid-Alkohol-Wasser wurde bei einer Temperatur von 325° C während 2 Stunden untersucht; der Druck betrug ungefähr 150 at.

Für drei Proben wurden die folgenden Gewichtszunahmen registriert:

$$2{,}2 \cdot 10^{-4}\ g/cm^2,\ 2{,}05 \cdot 10^{-4}\ g/cm^2,\ 2{,}09 \cdot 10^{-4}\ g/cm^2$$

im Durchschnitt somit eine Zunahme von:

$$2{,}11 \cdot 10^{-4}\ g/cm^2/2\ Std.$$

Vor dem Einsetzen glänzten die platingrauen Tantalbleche. Nach dem Versuch waren sie matt, zeigten wenige gelbe Flecken und hatten eine auffällige Festigkeitseinbusse erlitten. Sie waren brüchig geworden und brachen schon beim leichten Biegen entzwei.

Drei neue Proben waren nach einer Einwirkungsdauer von 4 Stunden im Durchschnitt um $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ g/cm² schwerer. Sie waren derart brüchig geworden, dass sie schon beim Anfassen mit einer Pinzette entzweifielen. Auf den Abschnitten war ein geringfügiger grauweisser Anflug zu bemerken.

Verschiedene Abschnitte Tantaldraht von 1 mm Durchmesser und einer Länge von 50 mm wurden unter den gleichen Bedingungen dem Korrosionsversuch unterworfen. Die Gewichtszunahme nach 2 Stunden betrug im Durchschnitt $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ g/cm² und nach 4 Stunden $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ g/cm².

Der Draht wurde schmutziggraublau. Auch grünliche und rötliche Farbtöne traten auf. Die Festigkeitseinbusse war im Vergleich mit dem Blech schwächer.

2. Korrosionsversuche mit Ferrotantal

Ein Korrosionsversuch wurde unter den gleichen Bedingungen mit einem Würfel von 4 mm Kantenlänge aus Ferrotantal ausgeführt. Die Legierung enthielt 70% Tantal, 13% Niob und 17% Eisen. Nach dem Versuch erschien der Würfel blau bis tiefviolett. Diese leuchtenden Farben zeigten sich vor allem deutlich an den Vertiefungen. Die Gewichtsabnahme nach einer Stunde betrug $8 \cdot 10^{-4}$ g/cm². Mit der Lösung wurde eine kolorimetrische Eisenbestimmung mit dem Rhodanidkomplex, der mit schwefeldioxydhaltigem Aether ausgeschüttelt wurde, nach der Vorschrift *Steinhauser* und *Ginsberg* (53) durchgeführt. Die Gewichtabnahme des Ferrotantalwürfels betrug gesamthaft 0,5 mg. In der Lösung wurden 0,4 mg Eisen gefunden. Hauptsächlich wurde also das Eisen herausgelöst.

Wesentlich ungeeigneter als Tantal erwies sich die Hastelloy-Legierung B, mit 60% Nickel, 32% Molybdän und 6% Eisen.

Ein Vergleich des chemischen Angriffes von wässerigem Ammoniumchlorid bei 325° C auf die wenigen in Betracht fallenden Metalle und Legierungen zeigt, dass der Angriff bei Tantal bemerkenswert gering ist. Das Brüchigwerden dieses Metalles, als Folgeerscheinung des grossen Gasaufnahmevermögens bei 325° C, verunmöglicht aber eine praktische Verwendung.

Ein Material zu finden, das dauernd dem chemischen Angriff bei der Reaktion zwischen Alkohol und wässerigem Ammoniumchlorid bei Temperaturen über 300° C widersteht, dürfte schwer möglich sein.

XII. Zusammenfassung

1. Es wurde die die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen betreffende Literatur besprochen und auf die bei dieser Reaktion auftretenden apparativen Schwierigkeiten hingewiesen.

2. Es wurde die Korrosionswirkung von Ammoniumchlorid in wässeriger Lösung bei 300—350° C bei ca. 150 at Druck auf verschiedene Werkstoffe untersucht und dabei gefunden, dass Quarz als Gefässmaterial für die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumchlorid am besten geeignet ist.

3. Auf der Basis von Quarzgut als Reaktionsgefäss wurde eine Anlage entwickelt, die gestattet, Alkohole zwischen 300—350° C bei 150 at mit wässerigem Ammoniumchlorid zu behandeln.

4. Es wurde eine spezielle Apparatur zur Messung von Drucken hochkorrosiver Substanzen ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser Messeinrichtung wurden die Drucke der Systeme

   Ammoniumchlorid-Aethylalkohol-Wasser
   Ammoniumchlorid-Methylalkohol-Wasser
   Ammoniumchlorid-Propylalkohol-Wasser
   Ammoniumsulfat-Aethylalkohol-Wasser

   bis 350° C ermittelt.

5. Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Chlorhydrate von primären, niedrigmolekularen Alkylaminen im Gemisch mit denjenigen der sekundären und tertiären Basen entwickelt. Die Methode basiert auf der Tatsache, dass Salicylaldehyd mit primären Aminen quantitativ reagiert und Verbindungen von abnehmender Basizität bildet. Wird zu der Lösung von Aminchlorhydraten und Salicylaldehyd eine bekannte Menge Natronlauge im Ueberschuss zugefügt, so setzt das primäre Amin beim Uebergang in die schwache Azomethinbase eine äquivalente Menge Salzsäure frei. Diese kann durch potentiometrische Rücktitration der Natronlauge neben der Azomethinbase im nicht wässerigen System bestimmt werden. Nach dieser Methode konnten die Chlorhydrate von Aethylamin in Mengen von 200 bis 500 mg (ca. 3—5 Millimole) mit einem durchschnittlichen Fehler von —0,5 % bestimmt werden.

6. Der Einfluss der Temperatur, der Versuchsdauer, des Verhältnisses von Alkohol zu Ammoniumsalz und der Einfluss des Wassers auf die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniumsalzen wurden am Beispiel von Aethylalkohol und Ammoniumchlorid systematisch untersucht. Die Versuche zeigten, dass die günstigen Reaktionsbedingungen bei grossem Ammoniumsalz-Ueberschuss, Zusatz von Wasser, einer Versuchsdauer von einer Stunde und bei Temperaturen zwischen 310 und 325 ° C lagen. Beachtenswert ist der hohe Anteil an primärem Aminsalz. Nachteilig dagegen ist die Bildung von Olefin und der aus diesem entstehenden flüssigen Polymeren. Zudem scheint diese Art von Aminierung nicht auf höhere Alkohole als auf Aethylalkohol anwendbar zu sein.

7. Hinsichtlich der technischen und apparativen Auswertung stösst dieser Prozess auf Hindernisse, vor allem deswegen, weil die ungewöhnlich starke Korrosionswirkung der Durchführung grösste Schwierigkeiten entgegenstellt. Bevor dem Verfahren vom präparativen Standpunkte aus eine wesentliche Bedeutung zukommen kann, muss ein Werkstoff gefunden werden, der leicht bearbeitbar ist und gleichzeitig die Eigenschaften, die der Korrosion widerstehen, besitzt.

XIII. Literaturübersicht

1. *Egly, Smith,* Chem. Eng. Progress **44**, 387 (1948).
2. *Berthelot,* Ann. chim. et physique (3) **38**, 69 (1853).
3. *Weith,* B. **8**, 458 (1875).
4. *Merz, Gasiorowski,* B. **17**, 623 (1884). Diss. Universität Zürich.
5. *Turner, Howald,* Am. Soc. **42**, 2663 (1920).
6. *Morgan, Pratt,* J. Soc. Chem. Ind. **51** T, 283 (1932).
7. *Linckh,* I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 619754 (1933), F. P. 767771 (1934).
8. *Mayor,* Ind. Chimique **28**, 206 (1941).
9. *Reddie, Bottoms,* E. P. 477938 (1937), A. P. 2085785 (1937).
10. *Mack, Nicodemi,* I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 580517 (1933), Frdl. **20**, 339 (1933).
11. *Oxley, Thomas,* E. P. 502737 (1939), E. P. 502739 (1939), A. P. 2226635 (1941).
12. *Groggins, Stirton,* Ind. Eng. Chem. **25**, 42 (1933).
13. *Rabald,* Chem. Fabrik **11**, 293 (1938).
14. *Hofmann, Hartmann, Nagel,* B. **58**, 808, 2466 (1925).
15. *Brown, Delong, Auld,* Ind. Eng. Chem. **39**, 839 (1947).
16. *Weygand, Klein,* Handbuch d. Pflanzenanalyse S. 49.
17. *Bodenstein, Geiger,* Z. Physik. Ch. **49**, 72 (1904).
18. A. P. 2072618 (1933).
19. *Everhart,* Chem. metallurg. Engng. **39**, 88 (1932).
20. *Schutz, Rohn,* Z. Metallkunde **18**, 377, 384 (1926).
21. *Beaulieu-Marconnay, Frank,* Chem. Fabrik **9**, 299 (1939).
22. *Eucken-Jakob,* Der Chemie-Ingenieur (2) **3**, 304 (1938).
23. *Hirschberg,* Z. angew. Ch. **37**, 99 (1924).
24. *Greenberg,* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 308 (1944).
25. *Wichers, Schlecht,* NBS Tech. News Bul. **284**, 108 (1940).
26. *Gordon, Wichers, Schlecht,* NBS **33**, 462 (1944), Research Paper 1622.
27. *Gornowski, Amick, Hixson,* Ind. Eng. Chem. **39**, 1350 (1947).
28. *Baum,* Diss. E. T. H. (1943).
    Deutsch, Diss. E. T. H. (1946).
    Riva, Diss. E. T. H. (1946).
    Willi, Diss. E. T. H. (1948).
29. *Watt, Otto,* Am. Soc. **69**, 836 (1947).
30. *Benoit, Norris,* Ind. Eng. Chem. **14**, 823 (1942).
31. *Hierneis,* Die Chemie **56**, 136 (1943).
32. *Treadwell,* Lehrbuch d. analyt. Chemie, **2**, 614 (1941).
33. *Rothenmund, Burgstaller,* Z. anorg. Ch. **63**, 330 (1909).

34. *Mohr*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **20**, 68 (1948).
35. *Hawkins, Smith, Mitchell*, Am. Soc. **66**, 1662 (1944).
36. *Wagner, Brown, Peters*, Am. Soc. **69**, 2611 (1947).
37. *Kolthoff*, Massanalyse, **2**, 168.
38. *Curtius*, Helv. **12**, 227 (1929).
39. *Beilstein*, **4**, 95 ff. (1922).
Peddle, Turner, Soc. **103**, 1202 (1913).
Seidell, Solubilities of Inorg. and Org. Compounds **2**, 161, 278 (1941).
McElvain, Characterization of org. Compounds, 206 (1946).
Curtius, Hille, J. pr. (2) **64**, 410 (1901).
40. *Beilstein*, **1**, 82 (1918).
41. *Berl, Bitter*, B. **57**, 95 (1924).
42. *Hofmann*, C. r. **51**, 234 (1860).
43. *Karrer*, Lehrbuch d. org. Chemie, 130 (1938).
44. *Fileti, Piccini*, B. **12**, 1508 (1879).
45. *Emmett, Harkness*, Am. Soc. **54**, 538 (1932).
46. *Dorrell*, Soc. **127**, 2399 (1925).
47. *Peter, Winzer*, Brennstoff-Chemie **17**, 366 (1936).
48. *Balke*, Chemistry and Industry, **1948**, 83.
49. *Kenneth Rose*, Materials and Methods, **26**, 94 (1947).
50. *Heinrich, Petzold*, Chem. Fabrik **1**, 689 (1928).
51. *Bolton*, Z. El. Ch. **11**, 45 (1905).
52. *Spitzin, Kaschtanoff*, Z. anorg. Ch. **182**, 207 (1929).
53. *Steinhauser, Ginsberg*, Z. anal. Ch. **104**, 385 (1936).

Lebenslauf

Ich wurde am 18. Mai 1922 in Balsthal geboren, wo ich die Primar- und Bezirksschule besuchte. Nach Erlangung der Maturität an der Realabteilung der Kantonsschule in Solothurn im Herbst 1941 trat ich in die Chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein und erwarb 1945 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Nach einem längeren Unterbruch, bedingt durch Militärdienstleistung, führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer vorliegende Promotionsarbeit aus. Während zwei Semestern war ich Assistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der E. T. H.

Zürich, September 1948.