

Die stark sensibilisierende Wirkung leicht dissozierender Zinksalze würde vollständig der Wirkung von überschüssigem Silbernitrat im Falle des Bromsilbers entsprechen. Die positiv geladenen Zinkionen der Salze werden von den negativ geladenen Schwefelionen an der Oberfläche des Zinksulfidgitters adsorbiert und erleichtern als Elektronenakzeptoren den Übergang der Elektronen vom Schwefel zum Zinkion. Das ausgeschiedene, die Schwärzung verursachende Zink würde also in diesem Fall größtenteils gar nicht der Verbindung ZnS , sondern den oberflächlich adsorbierten Zinkionen entstammen.

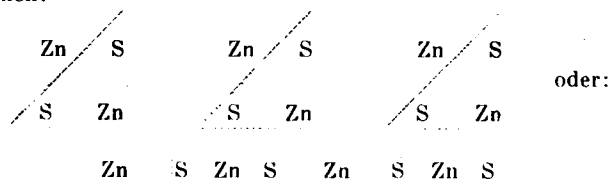
Die Annahme einer Adsorption von Zinkionen an der Oberfläche des Schwefelzinks steht im Einklang mit der folgenden, von F. Paneth aufgestellten Adsorptionsregel⁴³⁾: „Von einem Ionen-gitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist.“ Die Bindung der Zinkionen, die dem Gitterverband angegliedert oder einverleibt werden, wird man der Wirkung der allgemein für Atomgitter zuerst von F. Haber angenommenen, aus der Oberfläche herausragenden Teilvalenzen zuschreiben müssen. Es ist übrigens bekannt, daß das Zinkion, obwohl es stets ausschließlich als zweiwertiges Kation auftritt, zur Betätigung von Nebenvalenzen hochgradig befähigt ist⁴⁴⁾.

Dagegen dürfte die obenerwähnte zweite Erklärung, daß Silbernitrat chemisch als „Bromakzeptor“ wirke, auf das Zinksulfid nicht übertragbar sein. Denn eine chemische Reaktion etwa nach der Gleichung:



wird man jedenfalls nicht ohne weiteres, ehe nicht experimentelle Beweise dafür vorliegen, annehmen dürfen.

Bekanntlich ist gefälltes Zinksulfid vor dem Glühen und ferner geglähtes Zinksulfid nach dem Mörsern nicht lichtempfindlich. Auch diese Erscheinungen lassen sich vielleicht mit Hilfe der Kristallgittertheorie erklären. Man kann annehmen — die röntgenographischen Untersuchungen sprechen dafür (siehe oben) —, daß das gefällte Schwefelzink zunächst amorph oder äußerst feinkristallinischen Charakter hat⁴⁵⁾ und erst beim Glühen in den deutlich kristallinen Zustand übergeht. Die regelmäßige, gerichtete Struktur des Kristallgitters, die gewisse innere Spannungen bedingt und andererseits die reagierenden Ionen in eine geordnete regelmäßige Lage zueinander zwingt, erscheint dann als Vorbedingung für den leichten Austausch der Elektronen und für die Akzeptorwirkung des Zinksulfids gegenüber dem freiwerdenden Schwefel, die sich beispielsweise nach folgender Gleichung abspielen kann: $2\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnS}_2 + \text{Zn}$. Diese Anschauung ließe sich etwa folgendermaßen schematisch verdeutlichen:



Die Strukturveränderung des Zinksulfids beim Glühen würde also z. B. die Bildung eines Zinkdisulfids infolge der nahen räumlichen Anordnung der hierfür nötigen Atome begünstigen.

Das Erlöschen der Lichtempfindlichkeit des geglähten Zinksulfids durch die Wirkung des Mörserns würde sich dann so erklären, daß hierbei eine Zertrümmerung der gerichteten Gitterstruktur und ein Zerreißen der rhythmisch aufgebauten Atomkette eintritt, wodurch der nahe Zusammenhang der reaktionsfähigen Atome zerstört wird. Ein Stabilerwerden des Systems ist die Folge⁴⁶⁾.

b) Der Entschwärzungsvorgang.

Im Licht geschwärmte Lithopone hellt im Dunkeln nur bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf und gleichzeitiger Anwesenheit des Luftsauerstoffes oder eines oxydierend wirkenden Agens wieder auf. Die natürlichste Er-

⁴³⁾ Vgl.: K. Fajans und K. von Beckerath, Ztschr. f. physik. Chem. 27, 481 [1921].

⁴⁴⁾ Vgl.: Abegg's Handbuch der anorgan. Chem. Bd. II, 2, S. 316 [1905].

⁴⁵⁾ Nach Glixelli, Ztschr. f. anorg. Chem. 55, 299 [1907], ist das aus sauren oder alkalischen Lösungen gefällte Zinksulfid vollkommen amorph (bei 2000facher Vergrößerung im Polarisationsmikroskop) und enthält das Wasser nicht chemisch gebunden, sondern nur adsorbiert im Sinne van Bemmelen's.

⁴⁶⁾ Auch bezüglich der Phosphoreszenzfähigkeit des Zinksulfids wird in einer neueren Arbeit der kristallinen Struktur des Präparats eine maßgebende Rolle zugeschrieben; vgl.: A. A. Guntz, Über phosphoreszierendes Schwefelzink, Chemiker-Ztg. 46, 1169 [1922].

klärung ist daher die, daß der photochemische Vorgang nicht reversibel ist⁴⁷⁾, sondern daß die Entschwärzung durch einen Oxydationsprozeß herbeigeführt wird, und am nächsten liegt dann die Annahme, daß das ausgeschiedene Zink zu weißem Zinkoxyd oxydiert wird oder in basisches Zinkcarbonat übergeht. In der Tat gehört ja Zink zu den elektronegativsten, unedelsten Schwermetallen, das sich auch im kompakten Zustande beim bloßen Liegen an der Luft mit einer Schicht von basischen Carbonaten überzieht. Auch ist es von vornherein wahrscheinlich, daß Zink in der überaus feinen Verteilung als „Zinkmohr“ besonders leicht oxydierbar sein wird.

Andererseits sprechen gegen die Hypothese von Leonard, daß bei der Entschwärzung eine vollkommene Rückbildung des ursprünglichen Zustandes, d. h. eine Wiedervereinigung der „freigewordenen oder gelockerten“ Atome stattfindet, verschiedene Gründe, die bereits oben dargelegt worden sind.

Im übrigen müssen weitere Versuche auch in dieser Frage die letzte Klärung bringen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[A. 109.]

Zur partiellen Verbrennung von Methan.

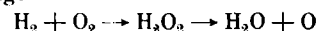
Von E. BERL und H. FISCHER.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

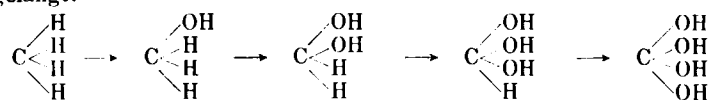
(Eingeg. 8./3. 1923.)

Eines der Probleme, deren Lösung mit Spannung erwartet wird, ist die Überführung von Methan in Formaldehyd. Man hat hierzu zwei Wege eingeschlagen. Einmal versuchte man durch Chlorierung, unter tunlichster Vermeidung von unerwünschten Chlorierungsstufen, Methylenchlorid herzustellen und dieses zu Formaldehyd zu verseifen¹⁾. Der zweite Weg sollte durch direkte Oxydation von Methan zum Formaldehyd führen.

Armstrong²⁾ hat hierfür ein einfaches Oxydationsschema angegeben. Er nimmt an, daß nur der atomare Sauerstoff oxydierend wirkt, wie er bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff gemäß der Gleichung:



frei wird. Im Falle der Methanverbrennung nimmt Armstrong an, daß sich bei jeder neuen Oxydationsstufe ein Sauerstoffatom zwischen das Kohlenstoff- und je ein Wasserstoffatom im ursprünglichen Methanmolekül schiebt, wodurch man zu folgendem Oxydationsschema gelangt:



Methan Methylalkohol Formaldehyd Ameisensäure Kohlensäure

Auffallend ist, daß bisher von den Zwischenstufen der Methanverbrennung nur Formaldehyd erfaßt wurde. Methylalkohol und Ameisensäure wurden hierbei nicht sicher nachgewiesen. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, an Hand physikalisch-chemischer Überlegungen diese Tatsache aufzuklären. Unter der Voraussetzung, daß bei der Methanverbrennung ein Gemisch von Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure entsteht, ist dem Sauerstoff Gelegenheit gegeben, auf jeden der genannten Stoffe einzuwirken. Es finden demnach folgende Teilreaktionen statt:

1. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + 2 \cdot 29730 \text{ cal}$
2. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot 20640 \text{ „}$
3. $2\text{HCOH} + \text{O}_2 = 2\text{HCOOH} + 2 \cdot 81540 \text{ „}$
4. $2\text{HCOOH} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot 58780 \text{ „}$
5. $\text{HCOH} = \text{CO} + \text{H}_2 + 4000 \text{ „}$

Die Wärmetönungen sind aus den Differenzen der Verbrennungswärmen von Methan, Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure errechnet. Die Näherungsformel des Nernstschen Wärmethorems gestattet die angenäherte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen. Die Formeln für die Teilvorgänge der Reaktion lauten:

$$1. \quad \log \frac{P^2_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{CH}_3 \cdot \text{OH}}} = - \frac{59460}{4,57 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 1,74$$

$$2. \quad \log \frac{P^2_{\text{CH}_3 \cdot \text{OH}} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{HCOH}} \cdot P^2_{\text{H}_2\text{O}}} = - \frac{41280}{4,57 \cdot T} - 1,75 \cdot \log T - 4,22$$

¹⁾ Siehe auch: J. O'Brien, The Journ. of Physical Chem. 1915, 113; Farben-Ztg. 20, 964 (14/15) und 24, 1786 (18/19).

²⁾ Vgl. u. a. Martin und Fuchs, Ztschr. f. Elektrochem. 27, 150 [1921] und „Rhenania“ Verein Chemischer Fabriken, Mannheim, D. R. P. 362 746.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 1088 [1903].

3. $\log \frac{P^2_{\text{HCOH}} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{HCOOH}}} = -\frac{163080}{4,57 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 2,68$
4. $\log \frac{P^3_{\text{HCOOH}} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{CO}_2} \cdot P^3_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{117560}{4,57 \cdot T} - 1,75 \cdot \log T - 4,7$

Oxydation von Methan mit Luftsauerstoff.

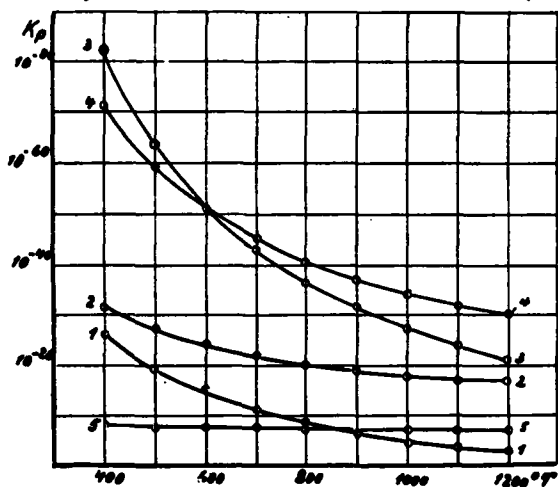


Fig. 1.

Außerdem sei noch die Zerfallsreaktion des Formaldehyd gemäß: $\text{HCOH} = \text{CO} + \text{H}_2$ thermodynamisch betrachtet. Die Näherungsformel lautet:

5. $\frac{P_{\text{HCOH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} = -\frac{4000}{4,75 \cdot T} - 1,75 \log T - 2,11$

Oxydation von Methan mit Schwefeldioxyd.

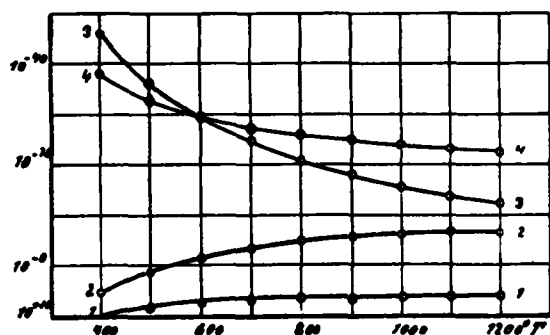


Fig. 2.

Wertet man die fünf Formeln für absolute Temperaturen von 400° bis 1200° aus und trägt die gefundenen Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur graphisch auf, so kommt

Oxydation von Methan mit Schwefeltrioxyd

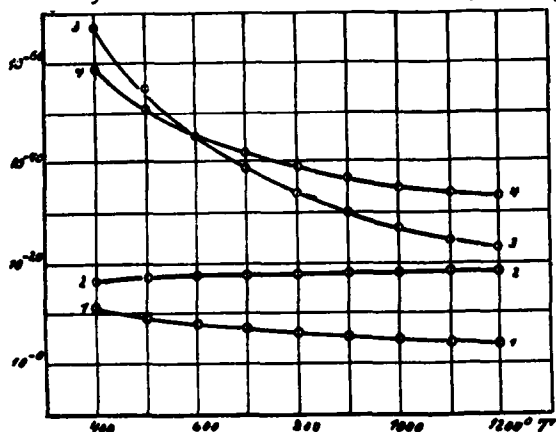


Fig. 3.

man zu vorstehendem Schaubild (Fig. 1). Die anderen Diagramme (Fig. 2, 3 und 4) veranschaulichen die Verhältnisse bei der Oxydation von Methan mit Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Ozon. Der Berechnung der Kp-Werte wurden folgende Reaktionen zugrunde gelegt:

6. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{O}_3 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{SO}_3 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$
8. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{SO}_3 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$
9. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{O}_3 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$

Diejenige Reaktion hat die größte Aussicht auf Erfolg, welche nach der Nernstschen Näherungsformel den kleinsten Kp-Wert besitzt. Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt die Teilreaktionen des Schaubildes 1, so sieht man, daß bei tiefen Temperaturen die Ameisensäurebildung an erster Stelle steht, dann folgen die Bildungsvorgänge von Kohlendioxyd, Formaldehyd und Methylalkohol. Bei höheren Temperaturen ändert sich das Bild. Bei 600° T abs. liegen die Bildungsbedingungen für Kohlendioxyd und Ameisensäure gleich, um sich bei höheren Temperaturen zugunsten von Kohlendioxyd zu verschieben. Statistisch betrachtet, liegen demnach die Bildungsbedingungen für Formaldehyd etwas ungünstiger als für Kohlendioxyd und Ameisensäure, dagegen besser als für Methylalkohol. Ferner zeigt das Schaubild 1 eine geringe Abhängigkeit des Formaldehydzerfalls von der Temperatur.

Vergleicht man die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} \rightarrow 2\text{HCOH}$ in den vier Diagrammen 1–4, so findet man mit steigender Wärmetönung der Reaktion eine Abnahme der Gleichgewichtskonstanten, somit eine Zunahme der Ausbeuten. Diese For-

Oxydation von Methan mit Ozon.

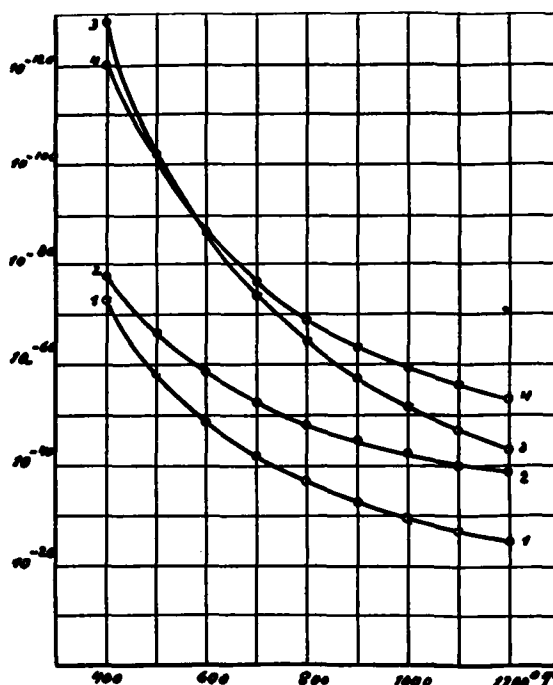


Fig. 4.

derung der Theorie steht im Einklang mit den experimentellen Befunden.

Tabelle 1.

Nr.	Oxydationsmittel	Wärmetönung der Reaktion 2	Kp bei 400° T	experimentell gefund. Ausbeute berechnet auf umgesetzten Methankohlenstoff	maximale Formaldehydkonzentration in mg/ltr. ³⁾
1. eigene	SO ₂	— 29800	14450	0,00 %	0,00
2. Ver-	SO ₃	— 360	$0,224 \cdot 10^{-16}$	0,50 %	6,00
3. suche	O ₂	+ 41280	$0,264 \cdot 10^{-31}$	1,80 %	4,20
4. Wheeler u. Blair	O ₃	+ 113880	$0,112 \cdot 10^{-78}$	5,48 %	2,20

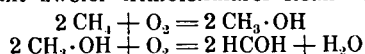
Die Unterschiede in den Kp-Werten sind für gleiche Temperaturen in den 4 Diagrammen die gleichen, was darauf zurückzuführen ist, daß bei den Reaktionen 1–4 und 6–9 zur Oxydation je 2 Atome Sauerstoff verbraucht werden.

Es scheint der Satz zu gelten: Mit steigender Wärmetönung der Reaktion steigt die Formaldehydausbeute. Um die Wärmetönung der

³⁾ Die gefundenen Formaldehydkonzentrationen verhalten sich umgekehrt wie die Ausbeuten, dies aus dem Grunde, weil die angewandte Methankonzentration und damit die erzielte Formaldehydkonzentration je Volumeneinheit bei Versuch 2 am größten, bei Versuch 4 am kleinsten ist.

Reaktion zu steigern, muß man mit endothermen Verbindungen oxydieren, am besten mit Ozon. Nach Angaben von Hauser und Herzfeld¹⁾ verlaufe diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vollständig im Sinne der Formaldehydbildung. Leider fehlen bei den Untersuchungen der genannten Autoren, wie auch bei Maquenne²⁾ quantitative Angaben über die Umsetzung. In neuester Zeit veröffentlichten Wheeler und Blair³⁾ quantitative ausgeführte Oxydationsversuche des Methans mit Ozon. Die bei dieser Untersuchung festgestellte maximale Ausbeute ist in vorstehender Tabelle 1 unter Nr. 4 eingetragen. Eine quantitative Umsetzung zu Formaldehyd, wie Hauser und Herzfeld behaupten, findet demnach nicht statt.

Die mittels des Nernstschen Theorems angestellten Betrachtungen haben nur dann volle Gültigkeit, wenn es sich um tatsächlich erreichte Gleichgewichte handelt. Will man aus dem Theorem auf praktisch Erreichbares schließen, so muß man auch die kinetische Seite der Methanverbrennung betrachten. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aus thermischen Daten rechnerisch noch nicht erfassen lassen, wird man die Thomsensche⁴⁾ Regel zu Hilfe nehmen können, die besagt, daß Reaktionen mit kleinen Wärmetönungen die größeren Geschwindigkeiten besitzen. Ordnet man die Teilreaktionen 1—5 nach fallenden Wärmetönungen, so besäße der Vorgang nach Reaktionsgleichung 3 die geringste Geschwindigkeit. Es folgen dann die Reaktionsvorgänge nach 4, 1, 2, am raschesten verläuft der Formaldehydzerfall nach 5. Besteht diese Regel zu Recht, so ist auch einzusehen, warum bei der Methanverbrennung als Zwischenprodukt nur Formaldehyd und nicht auch Methylalkohol erhalten wird. Methylalkohol, als das Entstehungsprodukt der langsameren Reaktion, wird, sobald er gebildet, durch die schneller verlaufende Reaktion 2 zu Formaldehyd oxydiert. Das Fehlen von Methylalkohol in den Verbrennungsprodukten des Methans läßt sich noch folgendermaßen erklären. Nach Armstrong (l. c.) ist Formaldehyd das Produkt zweier trimolekularer Reaktionen gemäß:



und

Man kann sich aber den Formaldehyd auch nach einer einzigen, den Methylalkohol nicht einbegreifenden, bimolekularen Reaktion entstanden

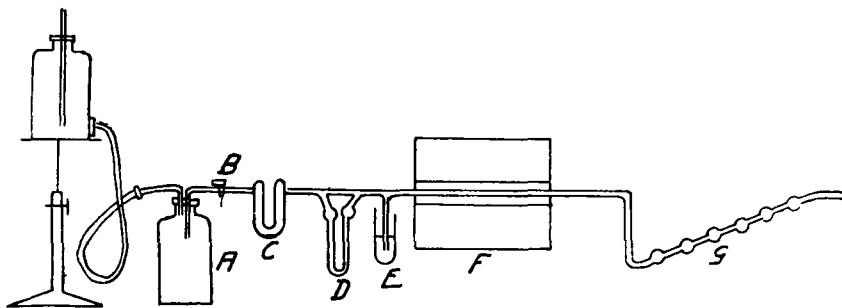
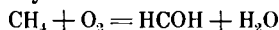


Fig. 5.

denken, bei der eine Oxydation durch molekularen Sauerstoff erfolgt gemäß:



Die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen einer bimolekularen Reaktion ist weitaus größer als für das einer trimolekularen⁵⁾. Demgemäß würde Methan direkt unter Überspringen der Methylalkoholzwischenstufe zu Formaldehyd oxydiert werden. Der Formaldehyd dagegen zerfällt infolge großer Geschwindigkeit der Reaktion 5 rascher in Kohlenoxyd und Wasserstoff, als er gemäß der kleineren Geschwindigkeit der Reaktionen 3 und 4 weiter zu Ameisensäure und Kohlendioxyd oxydiert wird. Diese Forderung der Theorie steht im vollen Einklang mit den experimentellen Befunden, denn fast in allen Fällen, in denen Formaldehyd gefunden wurde, war auch Kohlenoxyd zugegen, während Kohlendioxyd fehlte oder nur in wesentlich geringerer Menge als Kohlenoxyd vorhanden war.

Zahlreiche Versuche, Formaldehyd durch direkte Oxydation des Methans zu erzeugen, sind bereits gemacht. Es sei erinnert an die Angaben von Bone und Wheeler⁶⁾, L. Wöhler⁷⁾, Wheeler und Blair¹¹⁾ und an die Patente von Glock, Berlin (D.R.P. 109017), Walter, Genf (D.R.P. 168291), Sauerstoff- und Stickstoff-Industrie Wien (D.R.P. 214155) und Verein für chemische

Industrie Mainz (D.R.P. 286731). Ozon als Oxydans wenden an: Maquenne¹²⁾, Otto¹³⁾, Dragman¹⁴⁾, Wheeler und Blair¹⁵⁾. Vom Äthylen gehen aus Schützenberger¹⁶⁾, Bone und Wheeler¹⁷⁾, Willstätter und Boimner¹⁸⁾ und Blair und Wheeler¹⁹⁾. Letzgenannte Forscher stellen ein Oxydationsschema auf, das vom

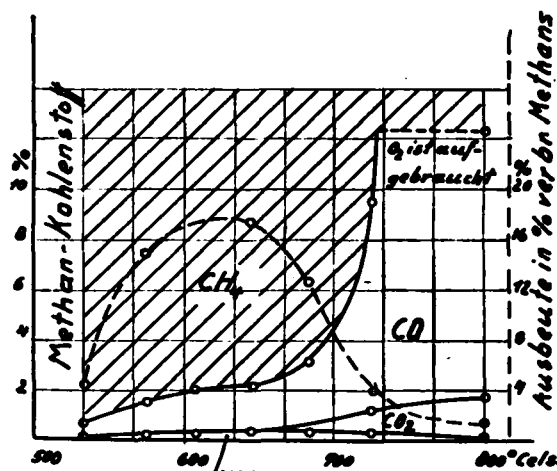


Fig. 6.

Äthylen über Vinylalkohol und Dioxyäthylen zum Formaldehyd führt. Soweit es sich um die Methanverbrennung handelt, sind die Angaben des Schrifttums über Formaldehydausbeute, Reaktionstemperatur, Sauerstoffkonzentration, sowie über das Entstehen von Methylalkohol und

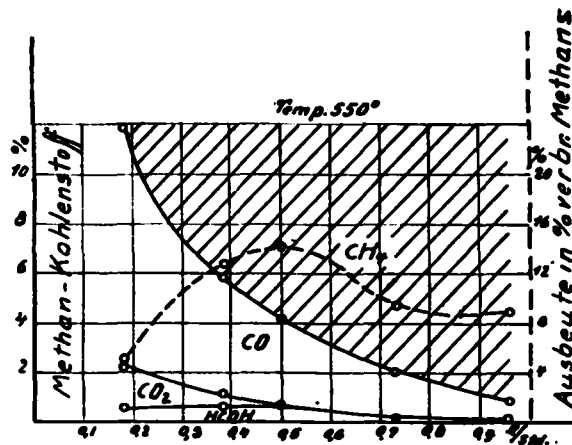


Fig. 7.

Ameisensäure sehr verschieden und in den meisten Fällen unrichtig. Zusammenhängende Versuchsreihen sind in der Literatur nirgends zu finden. Nachstehend tabellarisch zusammengefaßte Angaben dürften das Gesagte bestätigen.

In der vorliegenden Untersuchung wird festgestellt, inwieweit die

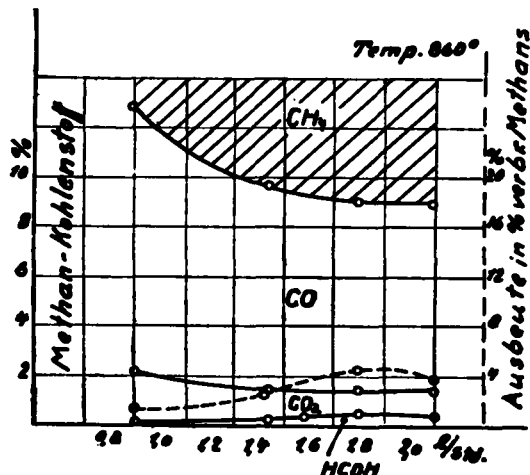


Fig. 8.

¹⁾ Ber. 45, 3515 [1912].
²⁾ Bull. Soc. Chim. (2), 37, 298 [1882]; Otto, Ann. chim. et phys. (7), 13, 1909; Dragman Journ. Chem. Soc. 89, 941 [1906].
³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 331 [1922].
⁴⁾ s. Nernst, Theor. Chem. 1921, S. 754.
⁵⁾ Vgl. Trautz, Ztschr. f. Elektrochem. 25, 4 [1919].
⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 535 [1902] und 83, 1074 [1903].
⁷⁾ In Herzog, Chem. Technol. d. organ. Verbindungen.
⁸⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 81 [1923].

¹²⁾ l. c. ¹³⁾ l. c. ¹⁴⁾ l. c. ¹⁵⁾ l. c.
¹⁶⁾ Bull. Soc. Chim. (2) 31, 482 [1879].
¹⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 1637 [1904].
¹⁸⁾ Lieb. Ann. 422, 36 [1921].
¹⁹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 303 [1922].

Tabelle 2.

Name:	Temperatur	Methan-Luft-Sauerstoff	Katalysator	Formaldehydausbeute %	Außer Formaldehyd wurden gefunden
Bone, Wheeler	450–500°	2:1	Porzellan-scherben	13 u. 22	Ameisensäure
L. Wöhler	500–550°	—	Silber, Nickel	1–2	—
Berl, Mayer*)	—	—	—	1,5	—
D.R.P. 109014	600°	5:1	Kupfer	—	Methylalkohol
D.R.P. 168291	Rotglut	1:1	ohne Kontakt	—	—
D.R.P. 214155	30–50°	—	Borke	4,66 ?	Methylalkohol
D.R.P. 286731	150–200°	1:7	Kupfer, Silber	—	Ameisensäure Methylalkohol

*) Unveröffentlichte Versuche.

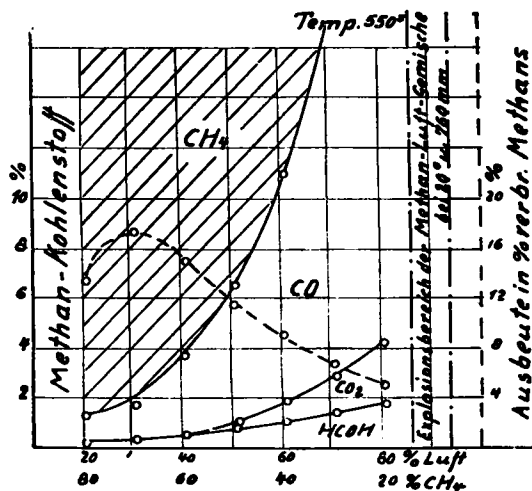


Fig. 9.

Formaldehydausbeute von Temperatur, Reaktionszeit und Sauerstoffkonzentration abhängig ist, außerdem in welcher Form und welchem prozentischen Verhältnis der in den Prozeß eingeführte Methankohlenstoff ausgebracht wird. Es werden von den drei genannten Größen: Temperatur, Zeit und Konzentration je zwei konstant gehalten, während die dritte variiert wird.

Im folgenden seien die Versuche mitgeteilt, die mit Methan, hergestellt aus Aluminiumcarbid, und Luft als Sauerstoffkomponente

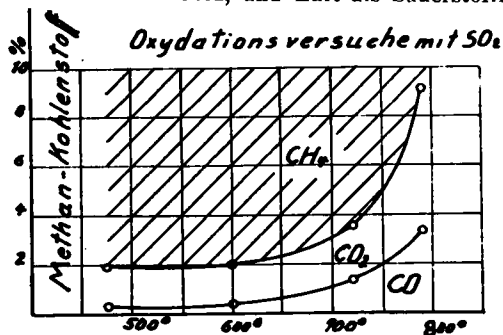


Fig. 10.

angestellt wurden. Die Versuche wurden in nebenstehender einfacher Apparatur (Fig. 5) durchgeführt. Es sei noch erwähnt, daß bei den Oxydationsversuchen mit Luft auf jegliche Kontaktmasse verzichtet wurde. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds diente die Romjinsche Jodmethode. (Ztschr. f. analyt. Chem. 36, 18 [1897]; Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden 1923, III, S. 1150.) Sie erwies sich für diese Zwecke — quantitativer Nachweis von ungefähr 4 mg Formaldehyd²⁰⁾ in starker Verdünnung — als die einzig brauchbare, wenn man von der ungenaueren colorimetrischen Bestimmung mittels Fuchsinchwefelsäure absieht (siehe hierzu Willstätter und Bommer, l. c.). Andere Methoden —

²⁰⁾ Der Formaldehyd löst sich im Verbrennungswasser und ergäbe bei den Versuchen mit maximaler Ausbeute eine etwa 6prozentige Formalinlösung im unmittelbar erhaltenen Kondensat.

Überführen des Formaldehyds in die Sulfitverbindung oder in Hexamethylentetramin, sowie seine Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd — erwiesen sich bei der verhältnismäßig geringen Formaldehydkonzentration als unbrauchbar. Methylalkohol und Ameisensäure konnten in den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Zur übersichtlichen Darstellung der Resultate wurde folgende Darstellungsweise gewählt. Die bei der partiellen Methanverbrennung ausgebrachten Produkte: Formaldehyd, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und unverbrauchtes Methan wurden in Prozenten angewandten Methankohlenstoffs umgerechnet. Wenn also z. B. von einer Formaldehydausbeute von 1,8% die Rede ist, so ist ausgedrückt, daß 1,8% des angewandten Methankohlenstoffs in Formaldehydkohlenstoff übergeführt wurden (Spalte 5 der Tabellen 3–6). Da ferner für jeden Versuch 1 l Gasgemisch angewandt wurde, bei der Reaktion das Volumen sich nur wenig änderte, zeigt Spalte 4 der Tabellen die Formaldehydkonzentration der Abgase in Milligramm je Liter an. Sie betrug im Maximum 4,2 mg/l. Drückt man die Formaldehydausbeute in Prozenten umgesetzten Methans aus, so kommt man zu den in Spalte 6 wiedergegebenen Werten. Man erhält einen maximalen Umsatz von über 17%.

In der ersten Versuchsreihe (Tabelle 3) wurde die Temperatur variiert, Reaktionszeit und Sauerstoffkonzentration konstant gehalten. Um weit oberhalb der oberen Explosionsgrenze von Methanluftgemischen zu arbeiten, wurde ein Methan-Luftverhältnis von 1:1 gewählt. Fig. 6 zeigt die bei 500° beginnende Einwirkung von Sauerstoff auf Methan. In Tabelle 4 und 5 sind zwei Versuchsreihen zusammengestellt, bei denen bei konstant gehaltenen Temperaturen von 550° und 860° und konstant gehaltener Sauerstoffkonzentration die Reaktionszeit variiert wird. Bei 550° (vgl. Fig. 7) entstehen bei geringen Durchsatzmengen verhältnismäßig geringe Mengen von Kohlendioxyd, die bei höheren Mengen je Zeiteinheit völlig verschwinden. Bei 880° (Fig. 8) bilden sich im Gegensatz hierzu in allen Fällen nennenswerte Mengen von Kohlendioxyd nebst beträchtlichen Mengen von Kohlenoxyd.

Das Formaldehydausbringen steigt an, wenn unter Beibehalten der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 550° die Sauerstoffkonzentration erhöht wird (Tabelle 6). Nach Figur 9 werden bei einem Gemisch von 80% Luft und 20% Methan im Maximum 1,8% des angewandten Methankohlenstoffs in Formaldehydkohlenstoff übergeführt. Der wesentlichste Anteil des Methan (63,35%) bleibt als solches erhalten, der Rest wird in Kohlendioxyd und Kohlenoxyd umgewandelt. Bezüglich der Methanansnutzung liegen die Verhältnisse günstiger bei Anwendung eines Gemisches von 60% Luft und 40% Methan, wobei die Aldehydausbeute allerdings nur 1% erreicht, dafür aber 89% des angewandten Methans als solches erhalten bleiben. Es könnten demnach durch vollkommenen Umsatz des Methans, erzielbar durch Zwischenabsorption des Formaldehyds zwischen je zwei Verbrennungsvorgängen, im ersten Falle rund 5%, im zweiten rund 10% Formaldehydausbeute erzielt werden. Das Ergebnis der Versuche legt die Vermutung nahe, daß unter Bedingungen, bei welchen eben noch Methanoxydation eintritt, die Bildung von Formaldehyd bevorzugt erscheint.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5				6
Temperatur	Liter je Stunde	mg CH ₄ angew.	mg HCOH gef.	Von 100% angew. Methan-Kohlenstoff wurden ausgebracht in Form von:				Formaldehydausbeute in % umges. Methans
Grad				CH ₄	CO ₂	CO	HCOH	
540	0,95	220	0,3	99,2	—	0,71	0,07	8,75
590	0,85	210	0,98	98,43	—	1,33	0,24	15,3
630	0,94	259	1,65	97,78	—	1,88	0,34	15,3
675	0,87	262	1,95	97,75	—	1,86	0,48	17,7
720	0,93	311	2,4	96,78	—	2,81	0,41	12,7
770	0,88	259	1,8	90,35	1,05	8,23	0,37	3,84
860	0,89	262	0,75	87,25	1,9	10,70	0,15	1,18

Tabelle 4.

1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur	Liter je Stunde	mg CH ₄ angew.	mg HCOH gef.	CH ₄	CO ₂	CO	HCOH
540	0,96	220	0,3	99,23	—	0,70	0,07
550	0,73	285	1,05	97,90	—	1,95	0,20
550	0,50	280	3,08	95,81	—	3,60	0,59
550	0,38	280	3,45	94,61	0,43	3,75	0,66
550	0,18	282	3,38	87,00	1,61	10,75	0,64

Tabelle 5.

1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur	Liter je Stunde	mg CH ₄ angew.	mg HCOH gef.	CH ₄	CO ₂	CO	HCOH
860	0,89	262	0,75	87,25	1,90	10,70	0,15
860	1,44	243	1,05	90,44	1,13	8,20	0,23
860	1,58	254	1,65	—	—	—	0,35
860	1,80	254	1,95	90,97	1,02	7,60	0,41
860	2,00	282	1,73	91,10	0,97	7,60	0,33

Tabelle 6.

1 Proz. Luft im Reak- tions- ge- misch	2 Liter je Stunde	3 mg CH ₄ angew.	4 mg HCOH gef.	5 Von 100% angew. Methan- Kohlenstoff wurden aus- gebracht in Form von:				6 Form- aldehyd- ausbeute in % umges. Methans
				CH ₄	CO ₂	CO	HCOH	
20	2,10	451	1,43	98,74	—	1,09	0,17	13,5
30	2,07	396	2,25	98,27	—	1,43	0,30	17,3
40	2,08	340	3,68	96,12	—	3,30	0,58	14,9
50	2,00	284	4,13	98,28	0,30	5,65	0,77	11,5
60	2,18	227	4,20	88,99	0,87	9,15	0,99	8,99
70	2,18	168	4,13	79,90	1,58	17,20	1,32	6,57
80	2,07	111	3,75	63,35	2,45	32,40	1,80	4,92
95	2,07	027	—	—	26,00	73,40	—	—

Im folgenden sind Versuche mitgeteilt, Methan mit gebundenem Sauerstoff in Form von Oxyden des Schwefels und Stickstoffs zu oxydieren²¹⁾. Die Versuche, Methan mit Schwefeldioxyd zu oxydieren, sind bezüglich Formaldehydbildung ergebnislos verlaufen. Tabelle 7 und Fig. 10 zeigen in der Hauptsache bevorzugte Kohlendioxydbildung.

Tabelle 7.

Kontakt	Temperatur Grad	Von 100% angewandtem Methan-Kohlenstoff wurden ausgebracht in Form von:		
		CO ₂	CO	CH ₄
SiO ₂	475	1,57	0,26	98,17
"	600	1,58	0,76	97,66
"	720	2,18	1,46	96,36
"	790	5,75	3,42	90,83

Erfolgreicher waren die Versuche mit Schwefeltrioxyd (Tabelle 8 und Figur 11). Zunächst konnte auch hier kein Formaldehyd erhalten werden. Diese Versuche zeigten im Gegensatz zu jenen mit Schwefeldioxyd eine bevorzugte Bildung von Kohlenoxyd analog den Oxy-

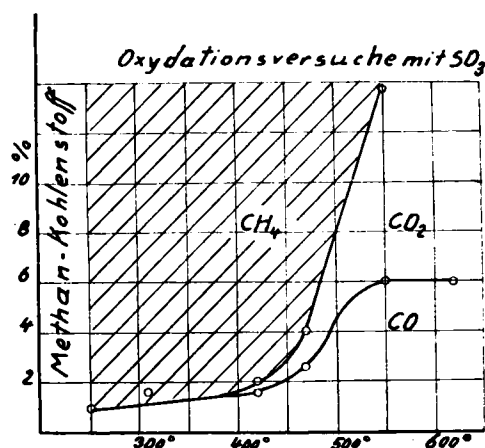


Fig. 11.

dationsversuchen mit Luft. Kohlenoxyd ist nach Gleichung 5 als Spaltprodukt bereits gebildeten Formaldehyds anzusprechen, während Kohlendioxyd vielleicht sekundär aus Ameisensäure entsteht.

Tabelle 8.

Kontakt	Temperatur Grad	Von 100% angewandtem Methan- Kohlenstoff wurden ausgebracht in Form von:			Das SO ₃ wird umgewandelt in:
		CO ₂	CO	CH ₄	
SiO ₂	250	—	1,05	98,95	SO ₃ und SO ₂
"	310	—	1,58	98,42	
"	420	0,37	1,68	97,95	
"	470	1,47	2,59	95,94	
"	550	13,65	5,94	80,41	SO ₃ , SO ₂ , blauer Schwefel
"	620	31,40	5,92	62,68	
"	790	18,10	0,78	—	SO ₂ , S, H ₂ S

Durch Variieren der drei Größen: Temperatur, Reaktionszeit und Schwefeltrioxydkonzentration wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen ein möglichst geringer Formaldehydzerfall statthat (Tabellen 9—11).

²¹⁾ Lange nach Abschluß der Versuche erschien natürlich ohne Angabe von Versuchsergebnissen eine kurze Veröffentlichung von Carlisle und Bibb, C. C. 1922, IV, 942, A. P. 1392886, die den gleichen Gegenstand betrifft.

und Fig. 12—14). Diese ergaben bei 600° und 0,6 Sekunden Kontaktzeit eine maximale Ausbeute von 0,5% Formaldehyd (Tabelle 9). Als Kontakt diente kolloidale Kieselsäure. Die Reaktion ist in weit-

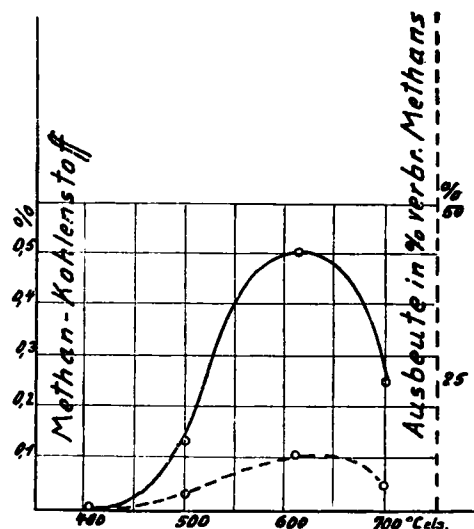
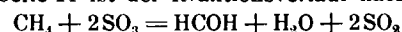


Fig. 12.

gehendem Maße von der Schwefeltrioxydtennung abhängig. Im ersten Versuch der Tabelle 11 ist der Reaktionsverlauf nach



ohne Nebenreaktion — Bildung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd — realisiert. Es ist hier ein quantitativer Umsatz von Methan zu

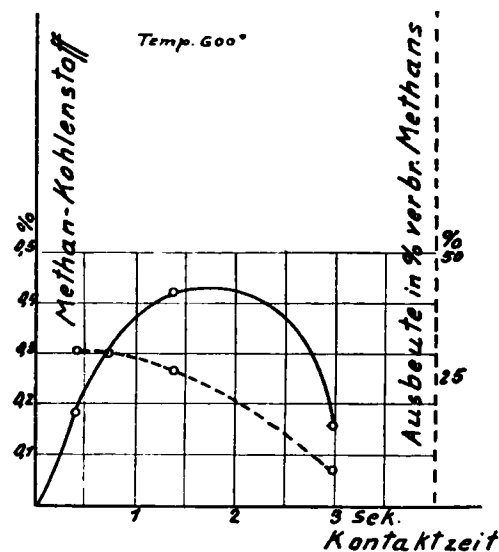


Fig. 13.

Formaldehyd erfolgt. In weiteren drei Versuchen wurde ein weißes, festes Kondensat erhalten, das sich als polymerer Formaldehyd erwies.

Tabelle 9. Temperatur variabel.

Temperatur	Kontaktzeit in Sekunden	Gramm CH ₄ angew.	Mol CH ₄ Mol SO ₃	Prozente HCOH Ausbeute	Ausbeute in Prozenten oxydierten Methans
295°	0,87	0,640	11,05	0,07	1,55
405°	0,74	0,640	11,05	0,00	0,00
500°	0,66	0,627	10,80	0,13	2,76
610°	0,58	0,623	10,75	0,51	11,05
700°	0,53	0,627	10,80	0,26	4,97

Tabelle 10. Kontaktzeit variabel.

Temperatur	Kontaktzeit in Sekunden	Gramm CH ₄ angew.	Mol CH ₄ Mol SO ₃	Prozente HCOH Ausbeute	Ausbeute in Prozenten oxydierten Methans
595°	2,99	0,613	20,95	0,16	6,52
605°	1,41	0,613	31,20	0,42	26,00
590°	0,74	0,613	40,40	0,29	23,15
595°	0,45	0,628	83,50	0,18	29,80

Tabelle 11. Schwefeltrioxydtennung variabel.

Temperatur	Kontaktzeit in Sekunden	Gramm CH ₄ angew.	Mol CH ₄ Mol SO ₃	Prozente HCOH Ausbeute	Ausbeute in Prozenten oxydierten Methans
595°	0,56	0,640	1000,0	0,05	100,00
590°	0,57	0,633	661,7	0,15	96,00
590°	0,59	0,629	114,0	0,19	6,00
585°	0,65	0,626	9,96	0,13	1,54
585°	0,85	0,626	2,11	0,00	0,00

Die Versuche sind schwierig reproduzierbar zu gestalten, d. h. unter gleichen Bedingungen gleiche Ausbeute zu erzielen.

Die Annahme, der Formaldehyd würde im Entstehungszustande mit dem vorhandenen oder durch Reduktion entstandenen Schwefeldioxyd eine Sulfidverbindung eingehen oder mit beigemischem Ammoniak die Bildung von Hexamethylentetramin (vgl. E. P. 156136 von Plauson) ergeben und dadurch weitgehend dem Zerfall oder der weiteren Oxydation entzogen werden, erwies sich als unrichtig. Ähnliche Beobachtungen machten Blair und Wheeler (l. c.). Einmal wurde Methan in der üblichen Weise mit Luftsauerstoff oxydiert (Tabelle 12, Versuch Nr. 1), dann in Gegenwart von Ammoniak (Versuch Nr. 2 und 3).

Tabelle 12.

Nr.	Temperatur	l/Stund.	% CH ₄ im Gemisch	Abgas enthält	Gramm HCOH	Prozent HCOH
1	550°	1,54	20	{ 0,6 CO ₂ 3,76 CO }	0,00354	1,74
2	550°	1,50	{ 20 mit NH ₃ }	{ 0,10 CO ₂ 1,69 CO }	—	—
3	550°	1,50	{ 20 mit NH ₃ }	{ 0,10 CO ₂ 1,50 CO }	—	—

Die quantitative Bestimmung von Hexamethylentetramin nach Stüwe (Lunge-Berl, Chem.-Techn. Untersuchungs-Methoden 1923, III, S. 1123) verlief negativ. Im kälteren Teil der Reaktionsröhre schied sich ein rotbrauner fester Körper aus, in den noch kälteren

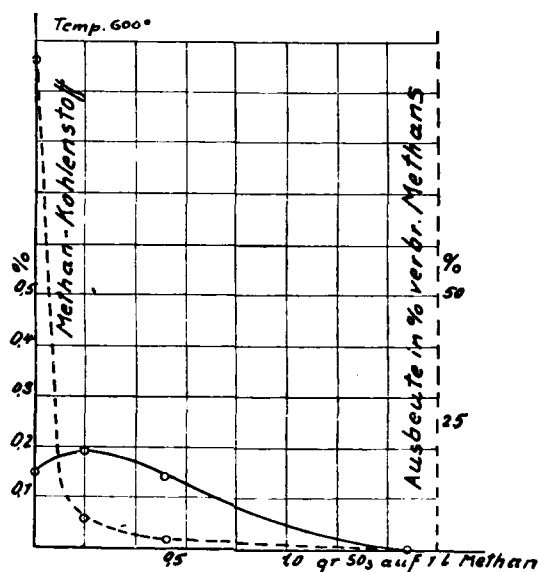


Fig. 14.

Zonen kondensierte sich eine hellgelbe Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Die gleichen Produkte wurden erhalten, wenn man Hexamethylentetramin im Methanstrom erhitzte. Schon bei 400° setzte Bildung eines flüssigen Kondensats ein, die bei der bei den vorstehenden Versuchen angewandten Minimaltemperatur von 550° nennenswert wurde. Die Flüssigkeit erwies sich als Monomethylamin. Formaldehyd war in geringen Mengen vorhanden. Hexamethylentetramin fehlte vollkommen. Das Zurückgehen des Kohlendioxyd- und des Kohlenoxydgehaltes der Abgase nach Tabelle 12 weist auf eine primäre Bindung des entstandenen Aldehyds durch Ammoniak hin.

Methylalkoholdampf übt ebensowenig wie Ammoniak eine besondere Schutzwirkung auf den primär gebildeten Formaldehyd aus. Wenn die technische Formaldehyderzeugung aus Methylalkohol verhältnismäßig sehr gute Ausbeuten (bis etwa 70%)²²⁾ ergibt, so ist dies dem Umstande der niedrig zu haltenden Verbrennungstemperatur (etwa 450°) im Gegensatz zu der bei der direkten Methanverbrennung anwendbaren tiefsten Temperatur (etwa 550°) zu danken. Es fehlt bislang an Kontaktstoffen, die die Methanverbrennung zu Formaldehyd bei Temperaturen der Methylalkoholverbrennung mit technisch ausreichend großer Geschwindigkeit bewirken würden. Deren Auffindung bedeutet die technische Lösung des Methan-Formaldehydproblems.

²²⁾ Die in der Technik der Formaldehyderzeugung erzielten Ausbeuten sind ganz gewiß nicht die dem Gleichgewicht entsprechenden. Berechnet man die Kp-Werte auf Grund der z. B. von Orloff („Formaldehyd“) wiedergegebenen Ausbeuteziffern, so ergeben sich wesentlich höhere Werte für Kp als die Theorie verlangt, die dem Umstande zuzuschreiben sind, daß ein ganz beträchtlicher Anteil des Methylalkohols unzersetzt die Kontaktmasse verläßt.

Einige Versuche, Methan mit Stickoxyden zu oxydieren, wurden ebenfalls ausgeführt. Sie haben nur qualitativen Charakter, da es zurzeit an einer zuverlässigen Trennungsmethode von Formaldehyd und salpetriger Säure mangelt. Es wurde festgestellt, daß Stickstoffdioxyd bei 350° mit Methan zu reagieren beginnt, bei höheren Temperaturen als 500° fanden Explosionen statt. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase wurden mit Wasser gewaschen. In der wässrigen Lösung konnten Formaldehyd, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der Waschlösung wurde ein gelblicher kristallisierter Rückstand erhalten, der bei etwa 120° schmolz, äußerst hygroskopisch war und beim Glühen Kohlenstoffabscheidung gab. Der Rückstand ergab keine Aldehydreaktionen mit Fuchsinchwefligsäure und Resorcinatronlauge, auch war Hexamethylentetramin nicht nachzuweisen.

Zusammenfassung:

1. Es wurde der Versuch gemacht, die bei der partiellen Methanoxydation zu beobachtende Formaldehydbildung theoretisch klarzulegen.

2. Bei der partiellen Verbrennung von Methan mit Luftsauerstoff wurden bei den angewandten Versuchsbedingungen bei einmaligem Reaktionsablauf maximal 1,8% des angewandten Methankohlenstoffs in Formaldehyd-Kohlenstoff übergeführt, 32,4% in Kohlenoxyd-Kohlenstoff, 2,45% in Kohlendioxyd-Kohlenstoff, 63,35% des Methan-Kohlenstoffs bleiben als solcher erhalten.

3. Bei der Oxydation des Methan mit Schwefeldioxyd konnte kein Formaldehyd erhalten werden.

4. Bei der Oxydation des Methans mit Schwefeltrioxyd wurden optimal 0,5% Methan-Kohlenstoff in Formaldehyd-Kohlenstoff übergeführt. Bei sehr starkem Methanüberschuß konnte die Verbrennung ohne Bildung anderer Produkte als Formaldehyd, der in geringer Konzentration gebildet wurde, beobachtet werden.

5. Die Verbrennung des Methans mit Stickstoffdioxyd ergab Formaldehydbildung.

6. Versuche, den Formaldehyd im Entstehungszustande als Sulfidverbindung oder als Hexamethylentetramin zu binden, waren erfolglos. [A. 51.]

Zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes bei der Bleiche pflanzlicher Faserstoffe mit Hypochloriten.

Von Prof. Dr. C. G. SCHWALBE und Dr. H. WENZL.

Mitteilung aus der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie in Eberswalde.

(Eingeg. 25.4.23.)

Bei den in der Praxis der Zellstoff- und Papierfabriken üblichen Bleichverfahren haben sich im Laufe jahrelanger Erfahrung gewisse Ausführungsvorschriften empirisch ergeben, die wohl in den einzelnen Betrieben verschieden, in ihrem wesentlichen Inhalt sich aber auf bestimmte gemeinsame Regeln zusammenführen lassen. Wie überall in der Technik ist auch für den Papierfachmann die äußerste Ersparnis an Kraft und Arbeit, an Zeit und Chemikalien Grundbedingung. Daneben spielt eine möglichst hoch anzustrebende Ausbeute an Fertigfabrikat und eine einwandfreie Beschaffenheit desselben eine hervorragende Rolle. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Verfahren zur Bleiche pflanzlicher Faserstoffe einmal auf ihre gemeinsamen Grundzüge, so kann man sagen, daß jede Maßnahme, die den Bleichvorgang beschleunigt, ohne dabei Ausbeute, Qualität oder Chemikalienverbrauch ungünstig zu beeinflussen, zweckmäßig erscheint.

So hat sich, wie wir an anderer Stelle¹⁾ zeigen konnten, herausgestellt, daß folgende Maßnahmen zweckmäßig erscheinen:

1. Erwärmen des Bleichbades. Diese hat in mäßigen Grenzen — bis 35 Grad — eine wesentliche Beschleunigung des Bleichvorganges zur Folge, ohne die Stoffgüte schädigend zu beeinflussen.
2. Jede geeignete Durchlüftung — ob kalt oder warm gebleicht wird — beschleunigt den Bleichvorgang.
3. Diese Durchlüftung wird erreicht und unterstützt durch mechanische Bewegung und Durchrührung des Stoffbreies während des Bleichvorganges.
4. Durch Zugabe von Säure (Zurückdrängen der Alkalität) wird der Bleichvorgang beschleunigt. Saure Bleichbäder sind zu verwerfen, da bleichendes Hypochlorit in Chlor übergeführt wird, und Schädigung des Stoffes eintreten kann.

Diese Maßnahmen, die die Praxis bestätigt, lassen sich theoretisch mit dem eigentlichen Bleichprozeß nicht ohne weiteres in Einklang bringen. Um daher von vornherein über den Reaktionsverlauf ein

¹⁾ Schwalbe und Wenzl, Bleichstudien an Holzzellstoffen I. Papierfabrikant 47, 1625 ff. [1922].