

II. Verbindungen.

Seit Entdeckung der Glimmentladung ist ihr Einfluß auf chemische Reaktionen und Verbindungen schon vielfach untersucht worden³⁸⁾, aber erst in den letzten Jahren hat man angefangen, diese Erscheinungen systematisch zu bearbeiten. Die bisher gewonnenen Resultate haben gezeigt, daß es sich hier um ein sehr ergiebiges Arbeitsfeld handelt, das auch in technischer Hinsicht bedeutungsvoll werden kann.

Eine der interessantesten und auch praktisch wichtigsten Reaktionen, die unter dem Einfluß der Glimmentladung verläuft, ist die Umwandlung von Methan in Acetylen. Diese Reaktion ist besonders von F. Fischer und K. Peters bearbeitet worden, und es hat sich gezeigt, daß die Ausbeuten an Acetylen so günstig sind, daß dieses Verfahren der Acetylenherstellung bezüglich des Energiebedarfs sogar mit dem Carbidverfahren konkurrieren könnte. Näheres darüber findet man in einem Aufsatz von K. Peters in dieser Zeitschrift³⁹⁾.

Auch das Benzol wird von der Glimmentladung angegriffen und geht dabei in rötlich-braune feste Produkte über, die dieselbe Zusammensetzung wie das Benzol haben, aber ein viel höheres Molekulargewicht besitzen⁴⁰⁾. Offenbar die gleiche Substanz entsteht, wenn Pentan, 2,2,4-Trimethylpentan, Acetylen und Chlorbenzol einer elektrischen Entladung ausgesetzt werden, denn man erhält ebenfalls rotbraune feste Produkte, und das bei der Zersetzung zu beobachtende Spektrum ist identisch mit dem, welches bei der Polymerisation von Benzol auftritt⁴¹⁾.

Rhodianwasserstoff wird unter geeigneten Bedingungen zu etwa 95% in Blausäure und Schwefel gespalten, der sich in der Entladungsröhre abscheidet. Nebenher entstehen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd infolge von Nebenreaktionen mit dem — von der Herstellung der Rhodianwasserstoffsäure her — stets vorhandenen Wasserdampf⁴²⁾.

³⁸⁾ Siehe die Zusammenfassung im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, herausgegeben von E. Tiede und F. Richter, Bd. II, 2, S. 1579.

³⁹⁾ K. Peters, Ztschr. angew. Chem. 43, 855 [1930].

⁴⁰⁾ W. D. Harkins u. D. M. Gans, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2578 [1930].

⁴¹⁾ J. B. Austin, ebenda 52, 3026 [1930] (vgl. auch H. Becker, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern 8, 199 [1929]).

⁴²⁾ W. Gluud u. Cl. Dieckmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1374 [1930].

Kohlensäure wird in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten, und zwar feuchte Kohlensäure bis zu 9% und völlig trockene bis zu 43%⁴³⁾. Daß die Aufspaltung der feuchten Kohlensäure soviel geringer ist als die der trockenen, hängt offenbar damit zusammen, daß Wasserdampf die Verbrennung von Kohlenoxyd durch intermediäre Bildung von Ameisensäure katalytisch beschleunigt.

Durch Behandlung im Ozonisor wird Ammoniak teilweise in Hydrazin umgewandelt⁴⁴⁾, Kohlenoxyd⁴⁵⁾, Schwefelwasserstoff⁴⁶⁾ und Butan⁴⁷⁾ werden zersetzt. Aus Schwefeldioxyd und Chlor entsteht Sulfurylchlorid⁴⁸⁾.

Mit dem Verlauf schon bekannter chemischer Reaktionen unter dem Einfluß der Glimmentladung beschäftigen sich in neuerer Zeit Brewer und Westhaver. Unter anderem untersuchten sie die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff⁴⁹⁾, die Bildung von Stickstoffdioxyd⁵⁰⁾ und die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff⁵¹⁾. Sie folgern aus ihren Untersuchungen die Existenz eines neuen elektrochemischen Äquivalentgesetzes für Entladungsröhren.

Wie die vorstehenden Schilderungen zeigen, hat sich also das Studium der Glimmentladung und ihre Wirkung auf chemische Reaktionen sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht als äußerst fruchtbar erwiesen, und zweifellos findet sich hier für den Chemiker wie auch für den Physiker noch ein weites Arbeitsfeld.

[A. 164.]

⁴³⁾ F. Fischer, H. Küster u. K. Peters, Brennstoff-Chem. 11, 300 [1930].

⁴⁴⁾ G. Bredig, A. Koenig u. O. H. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. (A) 139, 211 [1928]. A. Koenig u. O. H. Wagner, ebenda 144, 213 [1929].

⁴⁵⁾ R. W. Lunt u. L. S. Mumford, Journ. chem. Soc. London 1929, 1711.

⁴⁶⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 287 [1929].

⁴⁷⁾ S. C. Lind u. G. Glockler, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3655 [1929].

⁴⁸⁾ R. Schwarz u. W. Kunzer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 376 [1929].

⁴⁹⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, Journ. physical Chem. 33, 883 [1929]; 34, 153 [1930].

⁵⁰⁾ J. W. Westhaver u. A. K. Brewer, ebenda 34, 554 [1930].

⁵¹⁾ A. K. Brewer u. J. W. Westhaver, ebenda 34, 2343 [1930].

Über katalytische Versuche mit einer Hochdruck-Umlauf-Apparatur.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. R. BEMMANN.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 24. September 1930.)

Die Versuche wurden mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in einer Hochdruckapparatur vorgenommen, welche es gestattete, das nicht in Reaktion getretene Gasgemisch nach Abscheidung der etwa gebildeten flüssigen Reaktionsprodukte in stetem Kreislauf dem Katalysator von neuem zuzuführen. Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der gesamten Apparatur.

Die einzelnen Apparate sind durch Hochdruckleitungen (Stahlrohr von 6 mm l. W.) miteinander verbunden. In der Hochdruckbombe 1 befindet sich das Reaktionsrohr 2, das durch eine Heizwicklung aus Chromnickelstahl elektrisch beheizt wird. Die Temperatur im Innern des Reaktionsrohres, wo sich die Kontaktmasse befindet, wird durch ein Thermoelement 3 mittels des Millivoltmeters 4 gemessen. Das Reaktionsrohr wird durch eine seinem Innendruck entsprechende

Stickstofffüllung von 1 druckentlastet. Der Stickstoff wird der Stahlflasche 5 entnommen, und sein Druck wird

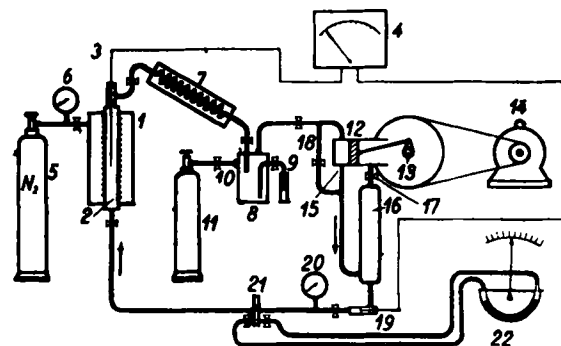


Abb. 1. Hochdruck-Umlauf-Apparatur.

mit dem Manometer 6 kontrolliert. 7 ist ein Hochdruckkühler und besteht aus einer Kühlschlange aus 3 m langem Kupferrohr von 4 mm l. W., die sich in einem wasserdurchflossenen eisernen Kühlmantel befindet. Aus dem Kühler gelangt das Gas in das Abscheidegefäß 8, in dem sich die flüssigen Reaktionsprodukte ansammeln. Während eines Versuches können Flüssigkeiten daraus durch das bis auf den Boden reichende Rohr 9 abgezogen werden. Der Abscheider besitzt ferner einen Anschluß 10 zur Füllung der Apparatur mit Versuchsgas aus der Stahlflasche 11. Das von Kondensationsprodukten freie Gas geht nun zur Saugseite der Hochdruckumlaufpumpe 13, die von dem Elektromotor 14 angetrieben wird. Das Gas verläßt die Pumpe auf der Druckseite 15, um in dem Ölabscheider 16 von mitgerissenem Schmieröl befreit zu werden, welches letzteres durch 17 der Pumpe wieder zugeführt wird. Saug- und Druckleitung können durch das Ventil der

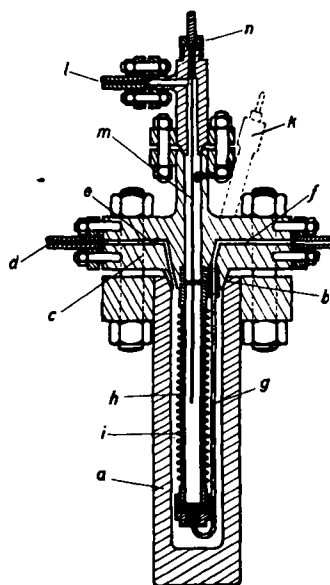


Abb. 2. Hochdruckbombe
für 400 at und 600°.

- | | |
|----------------------------|----------------------|
| a Druckkörper | g Stahlröhrchen |
| b Konus, geschliff. | h Kontaktrohr |
| c Deckel | i Heizwicklung |
| d Stickstoff-
zuleitung | k Heizstromzuführung |
| e Bohrung | l Gasaustritt |
| f Gaseintritt | m Thermoelement |
| | n Konus |

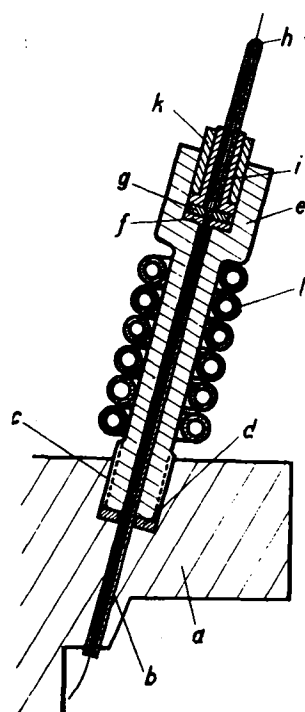


Abb. 3. Durchführung des Heiz-
drahtes durch den Deckel der
Hochdruckbombe.

Nebenschlußleitung 18 mehr oder weniger kurzgeschlossen werden, so daß nur ein Teil der geförderten Gasmenge die übrige Apparatur durchläuft. Nach dem Verlassen des Ölabscheiders passiert das Gas eine Meßstrecke, auf welcher mittels des Thermoelementes 19 seine Temperatur, dann mit dem Manometer 20 sein Druck und mit der Meßdüse 21 und der Drehwaage 22 seine Strömungsgeschwindigkeit gemessen wird. Schließlich kehrt das Gas in das Reaktionsrohr 2 zurück. Das Gesamtvolumen der Apparatur betrug 2,95 l.

Die Hochdruckbombe (Abb. 2) wurde vom Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G. angefertigt und zur Verfügung gestellt. Dem Werke und Herrn Direktor Dr.-Ing. e. h. Lappe sind wir zu ganz besonderem Danke verpflichtet. Der Druckkörper besteht aus Kruppschem V2A-Stahl und ist bei 600° auf 400 at geprüft. Alle übrigen Teile der Bombe, die mit dem komprimierten Gas in Berührung kommen, bestehen ebenfalls aus V2A-Stahl oder aus Kupfer.

Besondere Schwierigkeiten machte im Anfang die gasdichte Durchführung des elektrischen Heizdrahtes durch den Deckel ins Innere der Bombe. Mittels der

auf Abb. 3 gezeichneten Anordnung gelang schließlich die Lösung dieser Aufgabe in befriedigender Weise. Die enge Bohrung b des Deckels a erweitert sich zu der größeren Bohrung c mit geschliffener Auflagefläche. Dort liegt eine durchbohrte Kupferscheibe d, welche die Dichtung zwischen dem Deckel und dem eingeschraubten Stahlstutzen e herstellt. Dieser ist der Länge nach durchbohrt und trägt in seinem Kopfende eine weite Bohrung, auf deren Basis ein stempelartiger, durchbohrter Körper f aus Vulkanfiber ruht, der noch ein Stück in die enge Bohrung hineinragt. Darauf folgt der hohle Eisenstempel g, an dessen oberem Ende bei h der Stromzuführungsdraht eingelötet ist. Das Ganze wird durch die Hohlschraube k zusammengepreßt. Der Schaft des Stutzens wird durch eine wasserdurchflossene Schlange l aus Bleirohr gekühlt.

Die Hochdruckumlaufpumpe (s. Abb. 1, Pos. 13) wurde zusammen mit dem Ölabscheider 16 und dem Verbindungsrohr 18 zwischen Druck- und Saugleitung von der Firma Andreas Hofer, Mülheim-Ruhr, bezogen. Sie besitzt einen doppelwirkenden Kolben und kann mit einem Enddruck bis zu 500 at belastet werden. Sie

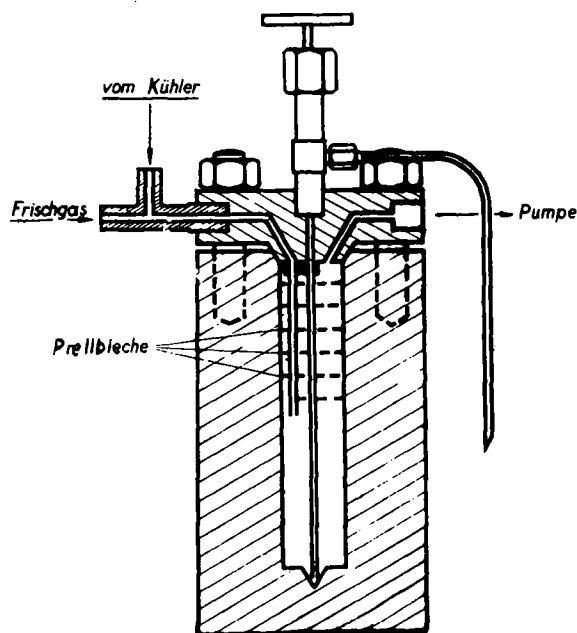


Abb. 4. Hochdruck-Abscheidegefäß.

wird von einem Elektromotor von etwa 2 PS angetrieben und macht normal 150 Umdrehungen = 300 Hübe pro Minute. Je nach der Stellung des Ventils in der Nebenschlußleitung drückt sie 0,5 bis etwa 3,5 m³/h Gas (auf Atmosphärendruck gerechnet) durch die Gesamtapparatur.

Das Abscheidegefäß für flüssige Reaktionsprodukte (Abb. 4) hat einen Inhalt von etwa 250 cm³ und besitzt eine Reihe von Prellblechen zur Abscheidung der Flüssigkeitsnebel.

Für die Rohrverbindungen wurden zwei Arten von Dichtungen verwendet: die eine erfolgte durch einge-



Abb. 5 a. Konusdichtung.

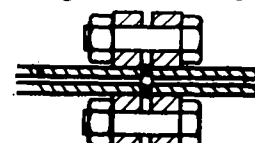


Abb. 5 b. Linsendichtung.

schliffenen Konus mit Überwurfmutter (Abb. 5a), die andere verwendete durchbohrte Linsen aus weichem Eisen, welche an die hohlgefrästen Rohrenden mittels kräftiger Flanschen angepreßt wurden (Abb. 5b).

Mit beiden Dichtungsarten wurden gute Erfahrungen gemacht. Im allgemeinen ist die Linsendichtung der Konusdichtung vorzuziehen, da hier beim Nachziehen kein Verdrehen des Rohres eintreten kann, wie es bei der Konusdichtung infolge zu großer Reibung zwischen Konus und Überwurfmutter häufig der Fall ist.

Die Prüfung der Gesamtapparatur auf Dichtigkeit geschah dadurch, daß die Apparatur mit komprimiertem Gas angefüllt und die Pumpe in Gang gesetzt wurde. Erst wenn das Manometer mehrere Stunden lang einen konstanten Stand anzeigte, wurde das Katalysatorrohr langsam angeheizt, und man ging zum eigentlichen Versuch über. Auch dann wurde das Manometer ständig im Auge behalten. Begannen sie plötzlich anormal stark zu fallen, so war offenbar eine undichte Stelle entstanden; gelang es nicht, diese sofort zu entdecken, so wurde der Versuch abgebrochen und verworfen.

Für die Messung der Strömungsgeschwindigkeit kam nur die Methode in Frage, durch eine Staudüse eine der Strömungsgeschwindigkeit proportionale Druckdifferenz zu erzeugen und diese zu messen. Letzteres geschah mittels einer sogenannten Druckwaage, wie sie von dem Werk Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt wurde (Abb. 6).

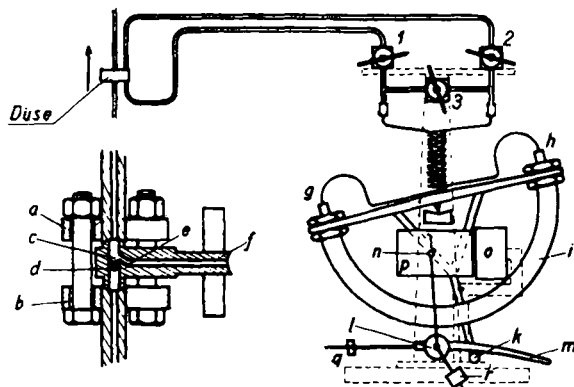


Abb. 6. Messung der Strömungsgeschwindigkeit.

Diese Druckwaage zeichnete die in Millimeter-Quecksilbersäule gemessenen Differenzdrucke selbsttätig auf. Die Auswertung dieser Meßergebnisse hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit geschah durch Rechnung unter Berücksichtigung der Dichte des verwendeten Gasgemisches und seiner kinematischen Zähigkeit mittels einer Formel, welche u. a. ausdrückt, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des erzeugten Differenzdruckes proportional ist. Die Darlegung der Einzelheiten der Auswertungsmethoden würden hier zu weit führen und ist deshalb unterblieben. Die Gasdichte wurde teils aus den Gasanalysen, teils auch mit einem besonderen Apparat bestimmt, der auf dem Diffusionsprinzip beruhte. Die Werte für die Zähigkeiten wurden Tabellen entnommen.

Die einzelnen Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Apparatur mit Wassergas von bestimmtem Druck gefüllt wurde. Denselben Druck mußte natürlich auch die Stickstofffüllung des Druckmantels erhalten. Aus diesem Druck in absoluten Atmosphären (ata), der Temperatur und dem Volumen der Temperatur ließ sich die Ausgangsmenge an Gas unter Berücksichtigung der Gasanalyse berechnen. Dabei blieben die Abweichungen im Verhalten des Versuchsgases von den idealen Gasgesetzen unberücksichtigt, denn die hierdurch verursachten Fehler waren bei den hier angewandten Drucken (etwa 100 ata)

geringer, als die durch Ungenauigkeiten der Instrumentablesungen und Gasanalysen hervorgerufenen.

Nach Füllung der Apparatur mit Gas heizte man das Kontaktrohr unter stetem Umpumpen an, wobei von Anfang bis zu Ende des Versuches eine konstante Strömungsgeschwindigkeit eingehalten wurde. Bis die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht war, stieg der Druck in der Apparatur an. Nunmehr wurde durch Drosselung des Heizstromes die Temperatur konstant gehalten. Eine Volumenkontraktion des Gases zeigte sich dann durch einen Abfall des Druckes an. Dieser Druckabfall hatte einen stetigen und langsamen Verlauf und war von einem solchen, der durch nennenswerte Undichtigkeiten der Apparatur verursacht worden war, wohl zu unterscheiden. Geringe Undichtigkeiten ließen sich an der laufenden Apparatur nicht nachweisen und mußten unberücksichtigt bleiben. Ihre Wirkung machte sich in der Stoffbilanz bemerkbar, die folgendermaßen gezogen wurde:

Weiter oben ist dargelegt worden, wie die „Ausgangsmenge“ an Gas berechnet wurde. Ganz analog wurde die „Restmenge“ am Schlusse des Versuches rechnerisch erfaßt, nachdem die Apparatur erkaltet war. Die Summe aus „Restmenge“ und den flüssigen Reaktionsprodukten mußte gleich der „Ausgangsmenge“ sein. Eine Differenz zwischen beiden Werten war auf die Ungenauigkeiten bei den Ablesungen der Meßinstrumente, ferner auf Versuchsfehler bei den Gasanalysen und auf Undichtigkeiten an der Apparatur zurückzuführen. Aus den Gasanalysen von „Ausgangsmenge“ und „Restmenge“ sowie aus der Elementaranalyse der flüssigen Reaktionsprodukte ließen sich ferner Bilanzen der einzelnen Elemente, wie Kohlenstoff und Wasserstoff, aufstellen.

Im ersten Versuch wurde die Apparatur zunächst auf ihre allgemeine Brauchbarkeit für Hochdrucksynthesen geprüft, indem die Methanolsynthese damit durchgeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Katalysatorrohr mit einem von Newitt, Byrne und Strong¹⁾ angegebenen Zink-Chromoxyd-Katalysator gefüllt, der mit Kupfer aktiviert war. Das Katalysatorvolum betrug 100 cm³. Die Apparatur wurde mit einem Gemisch von reinem Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 2:1 beim Gesamtdruck 201 ata gefüllt. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte bei diesem Versuch 1 nicht gemessen werden, weil damals die Meßstrecke mit der Druckwaage noch nicht eingebaut war; sie ließ sich aber nachträglich auf etwa 3 m³/h schätzen (bezogen auf Gas von 760 mm Druck und 0°). Nach einer Versuchsdauer von 270 min, wobei eine mittlere Katalysatortemperatur von 360° eingehalten worden war, war der Druck auf 90 ata gesunken. An flüssigem Kondensat wurden 126 g abgewogen, deren Methanolgehalt im Mikrodestillationsapparat nach Berl-Althoff²⁾ zu 87,5% ermittelt wurde. Blindproben mit Methanol-Wasser-Gemischen von bekannter Zusammensetzung ergaben die Zulässigkeit dieser Methanolbestimmungsmethode. Stoffbilanzen wurden nicht aufgestellt, da Versuch 1 nur zur Probe durchgeführt wurde.

Es wurde, nachdem inzwischen die genaue Messung der Strömungsgeschwindigkeit möglich geworden war, der Einfluß verschiedener Strömungsgeschwindigkeit auf den Verlauf einer katalytischen Reaktion studiert. Zu diesem Zwecke mußten alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten werden. Deshalb wurde jeder

¹⁾ Proceed. Roy. Soc., London A, 123, 236 [1928].

²⁾ Chem. Fabrik 3, 220 [1930].

Versuch mit einem Wassergas von gleicher Zusammensetzung und gleichem Anfangsdruck begonnen; die Katalysatortemperatur wurde ebenfalls bei allen Versuchen konstant gehalten. Jeder Versuch wurde abgebrochen, wenn die Druckabnahme genau 30 at betrug. Das Gas durchströmte im Katalysatorrohr zunächst 20 cm³ desselben Kontaktes, der bei dem Methanolversuch angewendet worden war. Darauf mußte es noch 10 cm³ eines alkalisierten Zink-Chromoxyd-Kontaktes passieren, der nach einer Vorschrift des D. R. P. 456 979 der I. G. Farbenindustrie A.-G. hergestellt worden war. Beide Kontakte waren zur Vermeidung lokaler Überhitzungen mit Kupferschrot gemischt worden. Das nach

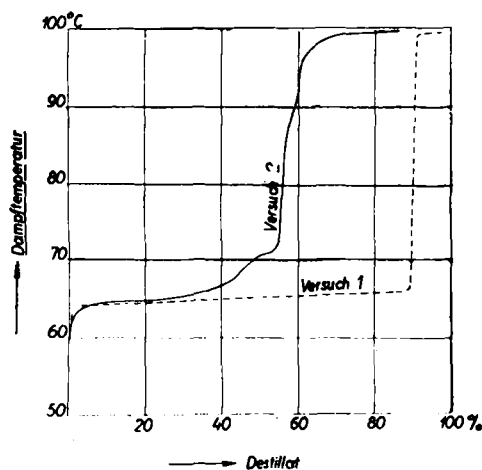


Abb. 7. Siedekurven der flüssigen Rk.-produkte der Versuche Nr. 1 und Nr. 2.

dem Durchströmen des ersten Kontaktes mit Methanol-dampf beladene Wassergasgemisch sollte also der Wirkung des alkalisierten Kontaktes ausgesetzt werden: aus der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Methanol-dampf soll nach der oben erwähnten Patentschrift ein „synthol“-ähnliches Gemisch von Alkoholen, Ketonen, Säuren u. dgl. entstehen.

Schon bei den ersten Versuchen dieser Versuchsreihe konnte festgestellt werden, daß die flüssigen Reaktionsprodukte ganz verschieden waren von den bei dem auf S. 36 beschriebenen Probeversuch gewonnenen: während der alkalifreie Zink-Chromoxyd-Kontakt in der Hauptsache Methanol bildete, ließ der alkalihaltige Kontakt ein zusammengesetztes, mehr oder weniger wasserhaltiges Gemisch organischer Flüssigkeiten entstehen, das intensiv nach Buttersäure, Crotonaldehyd und höheren Homologen des Methanols roch, und in dem das Methanol nur eine untergeordnete Rolle spielte. In der Abb. 7 ist die Siedekurve des Kondensates von Versuch 2, der mit dem kombinierten Kontakt durchgeführt wurde, zusammen mit der Siedekurve des Kondensates von Versuch 1, bei dem lediglich der Methanolkontakt in Anwendung kam, eingezeichnet. Sowohl Versuch 1 wie auch 2 wurden mit derselben Strömungsgeschwindigkeit und bei derselben Temperatur durchgeführt.

In der folgenden Tabelle 1 sind eine Reihe von Versuchen ausgewertet, bei denen nennenswerte Undichtigkeiten an der Apparatur nicht aufgetreten waren. Die Angaben für die Strömungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf Gas von 760 mm Quecksilberdruck und 0°. Das Ausgangsgas hatte bei allen Versuchen folgende Zusammensetzung:

5,0% CO ₂ ,	39,7% H ₂ ,
41,3% CO,	11,9% N ₂ .
1,2% CH ₄ ,	

Tabelle 1.
Gasänderung für Druckabnahme von
101 ata auf 71 ata.

Vers.-Nr.	Strömungs- Geschw. m ³ /h	Dauer Min.	CO ₂ C ₂ H ₄ CO CH ₄ H ₂ N ₂						Kondensat		
			in Litern (760 mm Hg, 0°)						gesamt g	H ₂ O g	organ. Verb. g
3	2,61	174	- 8,7	+ 3,7	- 17,0	+ 6,3	61,1	- 0,5	36,1	23,7	12,4
4	1,06	147	+ 3,3	+ 4,6	- 33,8	+ 17,9	- 70,1	+ 1,0	22,6	19,8	2,8
5	1,82	200	- 7,2	+ 3,9	- 19,7	+ 8,6	- 64,2	+ 0,1	33,5	26,1	7,4
6	0,53	169	+ 23,4	+ 4,5	- 61,7	+ 26,5	- 73,2	+ 3,6	11,7	11,1	0,6
7	0,49	83	+ 24,2	+ 4,7	- 62,1	+ 28,9	- 76,4	+ 1,9	6,0	—	—
8	0,74	84	+ 12,8	+ 3,7	- 45,8	+ 16,0	- 65,5	- 1,0	20,6	19,9	0,7
9	2,80	135	- 2,7	+ 3,7	- 23,4	+ 5,5	60,2	- 1,1	29,8	25,5	4,3
10	2,74	125	—	—	—	—	—	—	30,6	24,6	6,0
11	2,73	150	- 7,0	+ 3,7	- 18,0	+ 6,6	- 62,7	+ 0,0	33,7	26,6	7,1

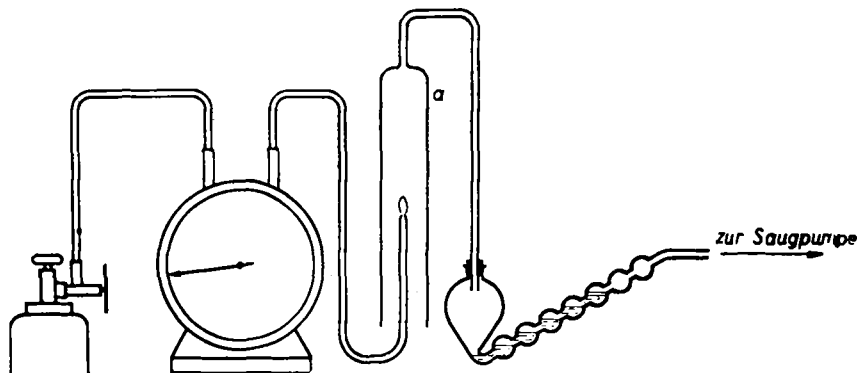


Abb. 8. Schwefelbestimmung in Gasen.

Es hatte einen Schwefelgehalt von 18 mg auf 100 l (gefunden durch Verbrennung eines gemessenen Quantums Gas unter einer Glasglocke, Absorption und Oxydation der Verbrennungsgase in alkalischer Hydroperoxydlösung und gravimetrische Bestimmung der so gebildeten Schwefelsäure. (Versuchsanordnung siehe Abb. 8.) Die Reaktionstemperatur wurde bei allen Versuchen auf etwa 450° konstant gehalten.

Die Versuche 3 bis 9 einschließlich wurden mit ein und derselben Kontaktrohrfüllung durchgeführt. Vor Versuch 10 wurde das Kontaktrohr mit frischem Katalysator beschickt.

Die obige Tabelle enthält die bei einer Druckabnahme von 30 at eingetretenen Änderungen in der Gaszusammensetzung, wobei die Vorzeichen vor den Zahlen die Bildung oder den Verbrauch der einzelnen Gasart in Litern angeben. Es sind also beispielsweise während des Versuches 3 bei einer Druckabnahme von 30 at gebildet worden:

3,7 l Äthylen,
6,3 l Methan,
36,1 g Kondensat,

während verschwunden sind:

8,7 l CO₂,
17,0 l CO,
60,1 l H₂.

Der Stickstoff darf wesentlich weder zu- noch abnehmen. Die Abweichungen sind in den unvermeidlichen Versuchsfehlern und Undichtigkeiten der Apparatur begründet.

Aus der Tabelle ist zunächst ersichtlich, daß die Strömungsgeschwindigkeit von sehr großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist. Es wird die Intensi-

tät der Reaktion beeinflusst, für welche die Druckabnahme je Zeiteinheit und Verbrauch von H_2 und CO ein Maß sind. In der Abb. 9 ist zur Veranschaulichung dieser Tatsache der Umsatz von Wasserstoff in Prozenten der über den Kontakt strömenden Wasserstoffmenge dargestellt. Die betreffenden Werte ergeben sich durch

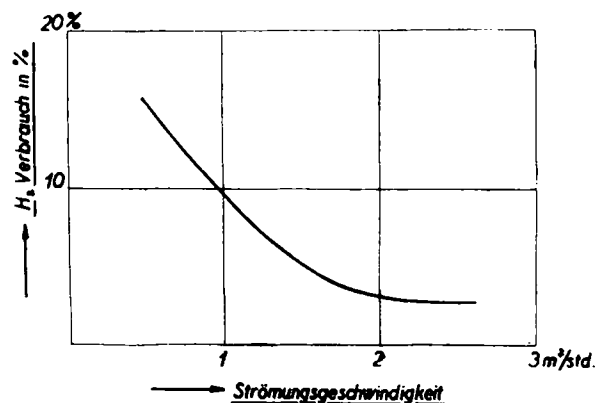


Abb. 9. Wasserstoffverbrauch.

einfache Umrechnung aus den Angaben der Tabelle 1. Das Ergebnis, das nämlich mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit der Wasserstoffverbrauch kleiner wird, überrascht nicht, denn je längere Zeit das Gas mit der Kontaktmasse in Berührung ist, desto intensiver muß deren Einwirkung darauf sein.

Weiterhin beeinflusst die Strömungsgeschwindigkeit auch die Richtung der Reaktion. In Abb. 10 ist die

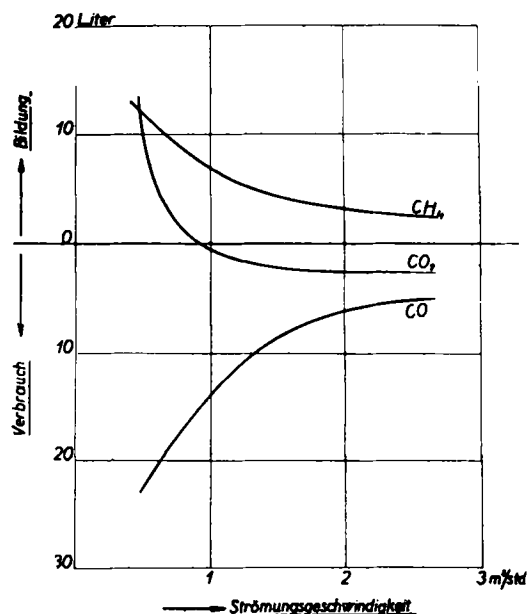
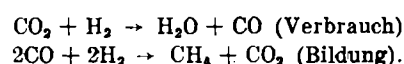


Abb. 10. Stündlicher Gasumsatz.

Bildung und der Verbrauch der drei Komponenten CO_2 , CO und CH_4 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt. Hierbei ist besonders die CO_2 -Kurve bemerkenswert. Bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit schneidet sie die Abszissenachse, d. h. unterhalb dieser Grenze der Strömungsgeschwindigkeit findet CO_2 -Bildung, oberhalb CO_2 -Verbrauch statt.

Das ist zu deuten durch die Gleichungen:



Aus der Abb. 10 ist ersichtlich, daß auch Methanbildung und Kohlenoxydverbrauch dieser Formulierung entsprechen.

Mit der Intensität und Richtung eng zusammen hängt die Frage, ob die Reaktion bis zu den Endstufen läuft, oder ob sie bei Zwischenstufen haltmacht. Eine Auswertung der Versuchsergebnisse in dieser Hinsicht bieten z. B. die Abbildungen 11 und 12, welche für vier normal verlaufene Versuche die oben erwähnten „Bilanzen“ für die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff veranschaulichen. Es ergibt sich folgendes:

Je geringer die Strömungsgeschwindigkeit, je länger also das Gasgemisch jeweils mit dem Katalysator in Be-

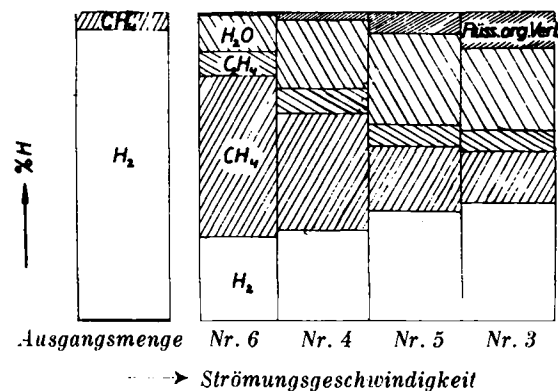


Abb. 11. Kohlenstoffbilanz.

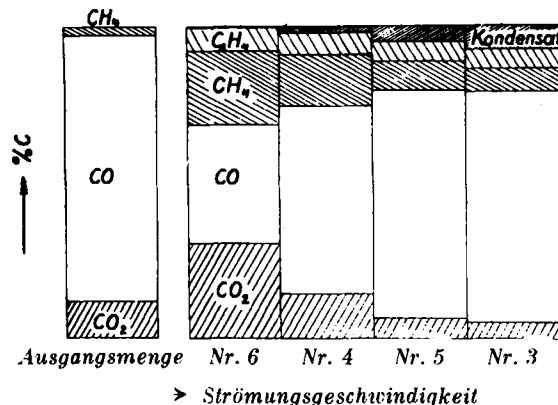


Abb. 12. Wasserstoffbilanz.

rührung gewesen ist, desto mehr läuft die Reaktion zu den stabilen Endstufen Methan und Kohlendioxyd. Je größer die Strömungsgeschwindigkeit, desto mehr flüssige organische Verbindungen, welche offenbar die instabilen Zwischenstufen der Reaktion darstellen, werden erhalten. Diese Tatsachen stehen in voller Übereinstimmung mit Ostwalds Gesetz von der Stufenfolge der Reaktionen.

Betrachtet man die Tabelle 1 (S. 37) genauer, so fällt auf, daß einige Versuchsergebnisse mehr oder weniger aus dem Rahmen der übrigen herausfallen. So zeigt z. B. die CO_2 -Bildung bei den Versuchen 7, 6, 8, 4, 5 und 3 eine mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit stetig fallende Tendenz, die bei Versuch 5 sogar in einen CO_2 -Verbrauch übergeht, der dann sinngemäß mit weiter steigender Strömungsgeschwindigkeit bei Versuch 3 zunimmt. Die Versuche 9 und 11 weisen im

Gegensatz hierzu trotz weiter gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit einen Abfall des CO_2 -Verbrauchs auf. Analog liegen die Verhältnisse bezüglich des CO -Verbrauchs. Am auffälligsten tritt das abweichende Verhalten der Versuche 9, 10 und 11 bei der Kondensatbildung zutage: Trotz größerer Strömungsgeschwindigkeiten ergaben sie geringere Kondensatmengen mit erheblich kleinerem Gehalt an organischen Verbindungen, als die ihnen hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit vorausgehenden Versuche 5 und 3.

Bei Versuch 9 ist diese Abweichung mit einer Vergiftung des Katalysators zu erklären. Das dem Kontakt vorgeschaltete Kupferschrot war nach Versuch 9 vollständig mit schwarzem Sulfid bedeckt. Wahrscheinlich ist der Schwefelgehalt des Ausgangsgases solange, als noch metallische Oberfläche in dem Kupferschrot vorhanden war, von dieser sulfidisch gebunden und vom eigentlichen Kontakt ferngehalten worden. Nachdem jedoch die freie Oberfläche des Kupfers auf diese Weise verbraucht war, ist der Schwefel auch zum Katalysator gelangt und hat ihn vergiftet. Da die Versuche 3 bis 9 mit derselben Kontaktrohrfüllung durchgeführt wurden, so kommt für die Sulfidbildung und schließliche Vergiftung der gesamte Schwefelgehalt der bei diesen Versuchen angewandten Gasfüllungen in Frage. Für die Summe der Gasfüllungen von etwa 3000 l und bei einem Schwefelgehalt des Gases von 0,018 g auf 100 l ergibt sich eine Schwefelmenge von 0,56 g.

Die Vergiftung machte sich nun nicht dadurch bemerkbar, daß der Kontakt völlig unwirksam wurde, denn aus Tabelle 1 ergibt sich für Versuch 9 sogar eine kürzere Dauer, also größere Intensität, als für den bezüglich der Strömungsgeschwindigkeit benachbarten Versuch 3, bei dem der Katalysator noch nicht vergiftet war. Die Vergiftung wirkt vielmehr in der Weise, daß die Reaktion mehr nach den Endstufen verläuft als bei nichtvergiftetem Katalysator. Denn der Wassergehalt des Kondensates steigt bedeutend (von 65,6% auf 85,5%), während die Ausbeute an organischen Verbindungen auf etwa 30% der von Versuch 3 sinkt. Gegenüber den organischen Verbindungen bedeutet Wasser offenbar eine stabilere Endstufe. Auch Versuch 8 zeigt bereits die Merkmale dieser Katalysatorvergiftung, wenn auch noch nicht so deutlich; höheren Wassergehalt des Kondensates als bei Versuch 6, obgleich die Strömungsgeschwindigkeit bei 6 kleiner war als bei 8; ferner ist die Reaktion auch bei 8 intensiver verlaufen als bei 6, wie aus der kürzeren Versuchsdauer hervorgeht.

An einer Vergiftung kann das abweichende Verhalten des Katalysators bei Versuch 10 und 11 nicht liegen, da das Katalysatorrohr vor diesen Versuchen frisch gefüllt wurde. Die Bestandteile beider Kontaktrohrfüllungen, ihre Menge und Zubereitung, waren genau gleich. Der einzige Unterschied lag in der Art der Reduktion: die erste Füllung wurde mit reinem Wasserstoff von 15 ata, die zweite mit Wassergas von gewöhnlichem Druck reduziert. Die Temperatur wurde im ersten Falle nicht über 210° gesteigert, im zweiten Falle erreichte sie 350°. Diese Abweichung hatte eine sehr starke Änderung der spezifischen Aktivität des Katalysators zur Folge: die Ausbeute an organischen Verbindungen

sank bei der zweiten Füllung auf etwa 60% von derjenigen bei der früheren Füllung.

Zusammenfassung.

Wassergas wurde in einer Umlaufapparatur der katalytischen Hochdrucksynthese unterworfen, und dabei wurden die in der Literatur berichteten Angaben im allgemeinen bestätigt, daß nämlich:

a) alkalifreie Zinkoxydkontakte in der Hauptsache Methanol bilden (1),

b) daß dagegen alkalihaltige Zinkoxydkontakte aus einem Gemisch von Methanoldampf, Kohlenoxyd und Wasserstoff höhere Alkohole sowie Säuren, Aldehyde u. dgl. entstehen lassen (2),

c) daß ferner Schwefel einen sehr schädlichen Einfluß auf die Katalysatoren hat (3), indem er deren katalytische Aktivität zwar nicht vollkommen lähmt, jedoch in eine unerwünschte Richtung lenkt;

d) daß bei der Herstellung von Katalysatoren verschiedene Umstände von großem Einfluß sind, so z. B. die Art der Reduktion (4);

e) daß auf den Verlauf einer katalytischen Reaktion die Strömungsgeschwindigkeit, mit welcher die reagierenden Gase über den Kontakt hinströmen, einen bedeutenden Einfluß hat; je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, desto mehr instabile Zwischenstufen werden erhalten; dagegen entstehen bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit vorwiegend die stabilen Endstufen (5). [A. 137.]

Literaturangaben.

1. Siehe die grundlegenden Patente zur Methanolsynthese der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, z. B.: Engl. Pat. 227 147 v. 28. 8. 1923, ausg. 5. 2. 1925; Engl. Pat. 229 715 v. 23. 8. 1923, ausg. 26. 3. 1925; Engl. Pat. 237 030 v. 28. 4. 1924, ausg. 14. 8. 1925. Ferner: Roessler and Hasslacher Chemical Co., Am. Pat. 1 681 751 v. 16. 5. 1927, ausg. 21. 8. 1928; sowie Imperial Chemical Industries, Ltd., Franz. Pat. 672 797 v. 8. 4. 1929, ausg. 7. 1. 1930.

2. Hierzu vergleiche man folgende Patente der I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 442 125 v. 10. 6. 1923, ausg. 24. 3. 1927; D. R. P. 442 840 v. 2. 9. 1923, ausg. 14. 4. 1927; D. R. P. 456 979 v. 16. 9. 1923, ausg. 3. 3. 1928; Engl. Pat. 254 819 v. 9. 3. 1925, ausg. 5. 8. 1926; Am. Pat. 1 743 214 v. 8. 11. 1927, ausg. 14. 1. 1930; Engl. Pat. 323 475 v. 1. 9. 1928, ausg. 30. 1. 1930; sowie das Engl. Pat. 323 240 v. 22. 6. 1928, ausg. 23. 1. 1930 der E. I. Du Pont de Nemours Co. — Siehe auch: Frolich u. Lewis, Ind. Engin. Chem. 20, 354 [1928]. E. A. Schilow: Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chinnitscheskoi Promyshlennosti.] 7, 110 [1930], referiert in Chem. Ztrbl. II, 463 [1930].

3. Siehe folgende Patente der I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 266 410 v. 23. 10. 1925, ausg. 24. 3. 1927; Engl. Pat. 313 467 v. 9. 2. 1928, ausg. 11. 7. 1929. — Ferner: Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 13 B [1926]. Lewis u. Frolich, Ind. Engin. Chem. 20, 285 [1928]. Smith, Hawk u. Reynolds, ebenda 20, 1341 [1928].

4. Smith, Hawk u. Reynolds, loc. cit. Frolich, Fenske u. Quiggle, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 61 [1929]. Frolich, Fenske, Perry u. Hurd, ebenda 51, 187 [1929]. Fenske u. Frolich, Ind. Engin. Chem. 21, 1052 [1929]. Plotnikow u. Iwanow, Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal Chinnitscheskoi Promyshlennosti.] 6, 940 [1929].

5. Ebenfalls bei Smith, Davis, Reynolds, loc. cit. u. bei Lewis u. Frolich, Ind. Engin. Chem. 20, 285 [1928].