

worden. Wieland's Formel der von ihm natürlich noch Leukonitro-

late genannten Salze,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{OK}}{\text{C} - \text{N}}} \text{N} - \text{O}$ , ist von der meinigen nur un-

wesentlich verschieden. Obgleich nach meiner Ansicht die große Stabilität der Salze mit der Annahme eines Fünfringes und ihre Reduktion zu Aldehyd mit der Annahme einer Doppelbildung entsprechend meiner Formel wohl etwas ungezwungener vereinbart werden kann als mit der von Wieland, ist doch eine Entscheidung zwischen beiden Formeln noch nicht zu treffen.

### 135. Georg Orlow: Die Darstellung des Äthylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 24. Februar 1909.)

Koksstücke von Haselnußgröße wurden mit einer Lösung von Nickelnitrat getränkt, getrocknet und in einer Nickelschale über freiem Feuer geglüht. Hierauf wurden sie mit einer Lösung von Ammoniumpalladiumchlorid getränkt, wieder getrocknet und geglüht. Die so präparierten Koksstücke wurden zur Reduktion des Nickels und eines Teils des Palladiums in einem Kupferrohr in einem Strom von Methylalkoholdämpfen geglüht und hierauf zur Entfernung der letzten Spuren Methylalkohol im Trockenschrank getrocknet. Zwei U-förmige Gasrohre wurden, mit diesem Koks gefüllt, in ein Wasserbad von 95–100° eingesetzt, und durch dieselben eine Mischung von getrocknetem Wasserstoff und Kohlenoxyd (in ungefähr gleichem Volumen) durchgeleitet.

Die aus den Rohren austretenden Gase wurden gewaschen und in einem Gasometer gesammelt. Sie zeigten den charakteristischen süßlichen Geruch, der mir von der Herstellung des Formaldehyds mittels Platin- oder Eisenkontaksubstanz bekannt<sup>2)</sup> war. Formaldehyd war jedoch weder im Waschwasser, noch in den Gasen nachzuweisen. Das Gasgemisch bestand aus CO, H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und etwas Luft, Methan war nicht vorhanden. Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden in gewöhnlicher Weise absorbiert, H und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wurden mit Luft gemischt über Palladium-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1908.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1907.

asbest verbrannt und die gebildete Kohlensäure durch Kalilauge absorbiert. So fand ich in einem Falle:

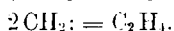
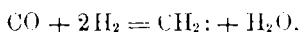
O 1.5, CO 42.9, H 43, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 6.6, N 6,

in einem andern Falle:

O 2.7, CO 50.9, H 27.4, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 8.3, N 10.7.

Wurden diese Gase durch eine starke Lösung von HgJ<sub>2</sub>.2KJ + NaOH geleitet, so bildete sich zunächst eine gelbe Trübung, später ein gelber Niederschlag: ein Zeichen, daß wir es mit Äthylen oder überhaupt mit Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe zu tun haben. Behandelt man den Niederschlag in Gegenwart von Äthan mit Jodlösung, so verschwindet er, und es tritt Jodoformgeruch auf, ein Beweis, daß Äthylen vorgelegen hatte:

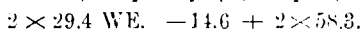
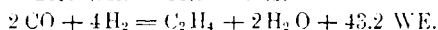
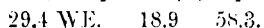
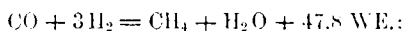
Die Bildung des Äthylens erkläre ich in der Weise, daß Kohlenoxyd zur Methylengruppe reduziert wird, aus welcher dann durch Kondensation C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entsteht:



Es gelang mir nicht, aus dem Gasgemisch Äthylen durch Absorption in Bromwasser und Brom zu entfernen, vielleicht infolge der großen Verdünnung durch andere Gase. Besser wirkt eine konzentrierte Lösung von [HgJ<sub>2</sub>.2KJ + NaOH].

In der Literatur finden sich Angaben über die katalytische Wirkung von reduziertem Nickel auf Mischungen von CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Wasserstoff. Danach wird CO zu CH<sub>4</sub> reduziert, Äthylen zu Äthan; bei hohem Druck und hoher Temperatur wurde sogar eine Zersetzung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und eine Polymerisation von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu flüssigen Kohlenwasserstoffen beobachtet (Sabatier und Senderens, Ipatieff).

Die Bildung von Äthylen bei meinen Versuchen war daher für mich eine Überraschung, welche nicht nur mit den Beobachtungen anderer Forscher, sondern sogar mit der Thermochemie in Widerspruch stand:



Als ich unter gleichen Bedingungen statt Kohlenoxyd Kohlensäure durch das Kontaktrohr leitete, erhielt ich weder Formaldehyd, noch Äthylen, noch Methan; als ich jedoch das Kontaktrohr im Verbrennungssofen erhitze, erhielt ich als Reduktionsprodukte Methan und

Äthylen, während nach der Angabe anderer Forscher nur Methan entstehen sollte. Die Bildung des Äthylens erkläre ich mir in der Weise, daß Kohlensäure durch den glühenden Koks zu Kohlenoxyd reduziert wird, aus welchem weiter  $C_2H_4$  und  $CH_4$  gebildet werden.

### 136. Georg Orlow: Die pyrogenetische Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Kontaktwirkung <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 4. Februar 1909.)

Bei der Umwandlung von Methylalkohol in Formaldehyd durch Kontaktwirkung <sup>2)</sup> fand ich unter den Zersetzungspunkten auch Wasserstoff und Kohlenoxyd. Ich beschloß daher, die pyrogenetische Oxydation dieser Substanzen durch Kontaktwirkung zu studieren unter solchen Bedingungen, daß der Prozeß unter selbsttätigem Erglühen der Kontaktmasse verläuft, und dabei die Konzentration von  $H_2$  resp.  $CO$  eine möglichst hohe ist. In dieser Hinsicht finden sich bisher in der Literatur keine Angaben.

#### I. Die Oxydation des Wasserstoffs.

Von zwei Gasometern von 13—14 l Inhalt wurde der eine mit Wasserstoff, der andere mit Luft gefüllt. Die Gase befanden sich unter einem Drucke von  $\frac{930 + 160}{2} = 545$  mm Wassersäule. Sie wurden mittels konzentrierter Schwefelsäure vollkommen getrocknet. Der Kontakt, aus einem Kupfernetz von 10 cm oder einem Platinnetz von 8 cm Länge bestehend, befand sich in einem Glasrohr, das durch zwei Bunsenbrenner erhitzt wurde. Sobald der Kontakt beim Durchleiten des Gasmisches erglüht, werden die Brenner entfernt und der Versuch so durchgeführt, daß der Kontakt von selbst weiterglüht. Die austretenden Gase passierten zunächst eine Woulffsche Flasche mit Wasser und hierauf eine Gasuhr; nur ein kleiner Teil wurde für die Gasanalyse in einem Gasometer gesammelt und sein Volum der Angabe der Gasuhr zugezählt. Da die Oxydation des Wasserstoffs manchmal von Explosionen begleitet ist, setzte ich in den vorderen Teil des Kontaktrohrs einen Pfropfen aus Kupferdrahtnetz und brachte auch im metallenen Dreiwegehahn, welcher zur Mischung der Gase diente, Kupfersiebe an. Die Explosionen treten nur bei bestimmten Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff ein, und zwar um so

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1908.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 1907—1908.