

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.

häufiger, je größer die Gasgeschwindigkeiten sind. Ich führe dies auf die raschere Diffusion des Wasserstoffs durch die Maschen des glühenden Kupferkontakts zurück, wobei natürlich die Gasgeschwindigkeiten von Einfluß sind.

Ich gebe im Folgenden die Zahlen von 6 Versuchen; von welchen 5 mit Kupfer-, der sechste mit Platinkontakt ausgeführt wurden. Die Kontaktschicht war dabei in ihrem vorderen Teil auf eine Länge von 2.5—3 cm rotglühend.

## Versuche mit Wasserstoff.

	1	2	3	4	5	6
Barometerstand . . . mm	749.5	751.5	751.5	744.0	743.8	751.0
Temperatur . . . . .	16°	15°	15°	15°	13.5°	16°
Versuchsdauer . . . . .	7' 52"	14'	26'	14'	12.5'	15.5'
Menge d. austret. Gase .	8.065 l	18.276 l	19.341	16.61	141	13.115 l
Gasanalyse . . . . . O	1 %	0.54 %	1 %	0.6 %	1 %	0.7 %
» . . . . . H	40 »	42.46 »	42.05 %	42.0 »	41. »	41.75 »
» . . . . . N	59 »	57.00 »	56.95 »	57.4 »	58 »	57.55 »
N i. d. austret. Gasen .	4.76 l	10.420 l	11.014 l	9.53 l	8.12 l	
Luft angewandt . . . .	6.02 »	13.189 »	13.94 »	12.06 »	10.278 »	
darin O . . . . .	1.26 »	2.769 »	2.926 »	2.53 »	2.158 »	
O i. d. austret. Gasen .	0.08 »	0.099 »	0.1934 »	0.099 »	0.14 »	
O b. d. Reakt. verbr. .	1.18 »	2.67 »	2.7266 »	2.431 »	2.018 »	
H b. d. Reakt. verbr. .	2.36 »	5.34 »	5.4532 »	4.862 »	9.036 »	
H i. d. austret. Gasen .	3.225 »	7.456 »	8.133 »	6.972 »	5.74 »	
H angewandt . . . . .	5.585 »	12.746 »	13.588 »	11.834 »	9.776 »	
H und Luft angewandt .	11.605 »	25.985 »	27.526 »	23.894 »	20.054 »	
Menge der austretenden	8.065 »	18.276 »	19.34 »	16.6 »	14.0 »	
Gase samt dem entstan-	2.36 »	5.34 »	5.453 »	2.931 »	4.036 »	
denen Wasserdampf. .	10.926 l	23.616 l	24.793 l	19.031 l	18.036 l	
mittlere Menge der durch	11.605 + 10.425					
den Kontakt ziehenden	2					
Gase . . . . .	= 11.015 l	24.499 l	26.159 l	22.678 l	19.045 l	
mittlere Geschwindigkeit						
pro Minute . . . . .	1.401 »	1.75 »	1.006 »	1.619 »	1.52 »	
Anfangsgeschwindigkeit						
pro Minute . . . . .	1.476 »	1.856 »	1.0584 »	1.7078 »	1.604 »	
Verhältnis der Anfangsge-						
schwindigkeit zur mitt-						
leren Geschwindigkeit .	r = 1.053	1.06	1.052	1.055	1.055	
Anfangskonzentration v. H	c = 0.4812	0.492	0.4935	0.495	0.4874	0.487
» v. O	c <sub>1</sub> = 0.10857	0.1065	0.1063	0.105	0.1076	0.1077
Konzentration des Wasser-						
dampfes . . . . .	c <sub>2</sub> = 0.2142	0.2179	0.2084	0.214	0.2119	0.217
	$\frac{c^2 \cdot c_1}{c_2^2} = 0.546$	0.543	0.549	0.55	0.56	0.54
	$\frac{K^2 \cdot K_1}{c_2^2} = 0.0135$	0.00785	0.0164	0.00897	0.01487	

K und K<sub>1</sub> = Konzentration von H und O in den austretenden Gasen.

## II. Die Oxydation des Kohlenoxyds.

Für das Studium dieses Prozesses wählte ich die gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation des Wasserstoffes. Doch erhielt ich günstige Resultate unter selbsttätigem Glühen des Kontakts und bei Anwendung von Platin. Die Versuche mit Kupfer gelangen nicht: wahrscheinlich waren die Geschwindigkeiten des eintretenden Kohlenoxyds und der Luft nicht richtig gewählt. Die Geschwindigkeiten, bei welchen das Platinnetz sich glühend erhält, reichen nach meiner Meinung für Kupfer nicht aus. Es kann aber auch sein, daß die Fadenstärke des Kupferdrahts nicht richtig gewählt war. Der Platinkontakt wurde während des Prozesses am vorderen Ende auf eine Länge von 2.5—3 cm hell gelbglühend.

Aus der großen Zahl von Versuchen seien 3 angeführt.

	1	2	3
Versuchsdauer . . . . .	18' 41"	12' 5"	17' 43"
Menge der austretenden Gase .	19.75 l	10.875 l	18.675 l
Gasanalyse . . . . . CO <sub>2</sub>	21.29 %	26.03 %	26.27 %
» . . . . . O	0.46 »	0.34 »	0.68 »
» . . . . . CO	36.55 »	21.53 »	32.18 »
» . . . . . N	41.70 »	52.1 »	40.87 »
Luft verwendet . . . . .	10.425 l	7.172 l	9.666 l
darin O . . . . .	2.189 »	1.506 »	2.033 »
O in den austretenden Gasen .	0.09 »	0.037 »	0.13 »
O verbr. für die Reaktion . .	2.099 »	1.469 »	1.9 »
Menge d. oxydierten CO . .	4.198 »	2.938 »	3.8 »
unverändertes CO . . . . .	7.219 »	2.341 »	6.01 »
CO angewandt . . . . .	11.417 »	5.279 »	9.81 »
Luft + CO angewandt . . .	21.842 »	12.451 »	20.26 »
mittlere Menge der durch den Kontakt gehenden Gase . .	20.796 »	11.663 »	19.4625 l
Verhältnis der Gasmenge vor und nach der Reaktion . .	r = 1.051	1.067	1.04
Anfangskonzentration von CO .	c = 0.522	0.424	0.4845
» . . . . . O	c <sub>1</sub> = 0.1002	0.1269	0.108
mittlere Geschwindigkeit . .	v = 1.11	0.905	1.099
	$\frac{c^2 \cdot c_1}{v^2} = 0.022$	0.0211	0.021
	$v^3 = 1.367631$	0.89863	1.3287
	$\frac{CO^2}{CO} = 0.3676$	0.556	0.3873
	CO (zu Anfang)		

$$\frac{CO^2}{CO} \text{ (I)} : \frac{CO^2}{CO} \text{ (II)} : \frac{CO^2}{CO} \text{ (III)} : = \frac{1}{v_1^3} : \frac{1}{v_2^3} : \frac{1}{v_3^3}$$