

### 354. K. A. Hofmann und Erich Will: Bildung von Acetylen und Ammoniak bei der unvollständigen Verbrennung.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. September 1922.)

Die Produkte der unvollkommenen Verbrennung bieten in mehrfacher Hinsicht Interesse; denn einerseits strebt man neuerdings mit besonderem Eifer danach, minderwertige Kohlen durch unvollständige Verbrennung wie z. B. im Generator in höherwertige Teere oder Gase überzuführen und andererseits ist es wichtig, die Verluste schätzen zu können, die bei unvollständiger Verbrennung, so besonders in den Verpuffungsmotoren, eintreten. Zudem ist von wissenschaftlicher Bedeutung die Frage, über welche Stoffe hinweg die Verbrennung zu den Endprodukten Wasserdampf, Kohlendioxyd bezw. Kohlenoxyd führt.

Unsere Versuche bezweckten, zunächst orientierungsweise einen Einblick in den oxydativen Abbau von Kohlenstoffverbindungen durch den Sauerstoff der Luft zu gewinnen. Hierzu wurde das Prinzip der umgekehrten Flamme angewendet, das seiner rein äußerlichen qualitativen Seite nach aus bekannten Vorlesungsexperimenten<sup>1)</sup> geläufig sein dürfte und einfach darin besteht, eine Luftflamme im Dampf des brennbaren Stoffes brennen zu lassen.

Der von uns gebrauchte Apparat (Fig. 1) besteht aus einem dreifach tubulierten Kolben A, in dem die zu verbrennende Substanz zunächst zum Sieden erhitzt wird; dann entzündet man die Dämpfe am oberen weiten Tubus 1 und führt ein Glasrohr, durch das Luft gepreßt wird, in diese Flamme. Wenn dann der das Glasrohr haltende Stopfen den oberen Tubus verschließt, brennt die Luft aus dem Glasrohr in dem Dampf, und man reguliert den Luftstrom so, daß die Flamme eben brennen bleibt. Durch die hiervon ausgehende Wärme wird der Kolbeninhalt so stark erwärmt, daß äußere Heizung weiterhin nicht mehr erforderlich ist.

Die Dämpfe samt den Verbrennungsprodukten treten durch das Rohr 2 an dem einen seitlichen Tubus in den Luftkühler B, von wo aus die schwerer flüchtigen Teile durch E hinab in den Verbrennungsraum zurückfließen. Zur Kondensation der leichter flüchtigen Stoffe dient der Wasserkühler C, von dem aus die Gase zu den Absorptionsvorlagen gelangen. Diese enthalten eine schwach angesäuerte 5-proz. Silbernitrat-Lösung, die letzte eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung zur Fällung von Acetylen- und Cyansilber. Die Fällungen werden mit 5-proz. Ammoniakwasser geschüttelt und aus den Filtraten das Cyansilber mit verd. Salpetersäure gefällt. Zur Identifizierung wurde das gewogene Cyansilber mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbad abgedampft und das gebildete Rhodanammonium

<sup>1)</sup> z. B. A. W. v. Hofmann, B. 2, 256 [1869] und A. v. Kekulé, B. 3, 419 [1870].

mittels Eisenchlorids bestimmt. Der in verd. Ammoniakwasser unlösliche Rückstand enthält das Silberacetylid  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ , das schließlich in Form von Chlorsilber gewogen wurde, während das beim Behandeln mit Salzsäure entweichende Acetylen sich als rotes Cuproacetylid nachweisen ließ.

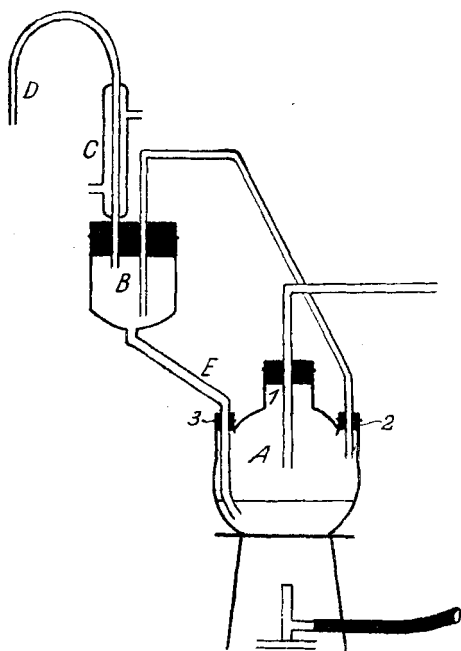


Fig. 1.

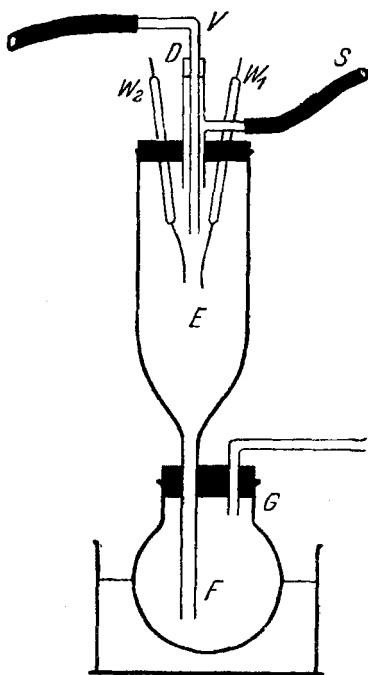


Fig. 2.

Die außer Acetylen und Cyanwasserstoff entstehenden Produkte, insbesondere die zum Teil stark gefärbten teerigen Stoffe, sind bis jetzt von uns nicht näher untersucht worden. Von der auch bei stickstoff-freien Kohlenwasserstoffen beobachteten Ammoniak-Bildung wird weiter unten noch die Rede sein.

Auf je 100 g der durch die Luftflamme zersetzten Kohlenstoffverbindung wurden erhalten in g Acetylen:

Aus Benzol=5g, Phenol=4.4g, Anilin=2.5g, Diphenylamin=2.7g, Carbazol=2.4g, Pyridin=1.7g, Anthracen=1.6g, Anthracen-Rückstände=0.24g, Urteer aus Steinkohlen (Zeche Matthias Stinnes)=4g, Rositzer Braunkohlenteer-Mittelöl=1g, Chinon=1g, Hexan=2g.

Naturgemäß hängen die Ausbeuten an Acetylen wesentlich ab von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft; im vorliegenden Falle war diese auf das zur Erhaltung der Flamme erforderliche Minimum eingestellt.

Die Bildung des Acetylens ist hier zum Teil jedenfalls thermischer Natur, wie die hohen Ausbeuten bei Benzol und Phenol sowie bei dem phenol-reichen Urteer erweisen; doch kann das Acetylen auch durch oxydativen Abbau entstehen, wie der Versuch mit reinem Hexan zeigt.

Vielleicht gelingt es, auf diesem Wege durch teilweisen oxydativen Abbau mit der inneren Luftflamme aus geringwertigen Brennstoffen ein verhältnismäßig betriebssicheres Kohlenoxyd-Acetylen-Stickstoff-Gemisch für Leucht- und Heizzwecke technisch darzustellen, wobei die während der Herstellung entwickelte Wärme ausgenutzt werden kann. Jedenfalls wird man dieser Bildung von Acetylen Beachtung schenken müssen, um den Wert der durch unvollkommene Verbrennung erzeugten Industriegase zu erhöhen. Besonders dürfte es sich empfehlen, die bei der Rußfabrikation entweichenden Gase auf Acetylen-Gehalt zu prüfen, weil hier ähnliche Bedingungen gegeben sind wie bei unseren Versuchen.

Zwar liefern auch Kohlenwasserstoff-Flammen in Luft Acetylen, wie aus den Versuchen von Berthelot<sup>1)</sup> hervorgeht, und wie dies auch von der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsen-Brenners bekannt<sup>2)</sup> ist; doch bleiben dort die Mengen Acetylen stets außerordentlich gering.

Als weiteres Produkt der teilweisen Verbrennung mit innerer Luftflamme bestimmten wir die Blausäure. Sie entsteht aus Anilin in Mengen bis zu 3 g auf 100, aus Carbazol und Diphenylamin bis zu 1.5 g und läßt sich auch aus Pyridin in nachweisbarer Menge gewinnen. Hier handelt es sich wie bei der Acetylen-Bildung vorwiegend um einen thermischen und oxydativen Abbau, wie ja schon Tollens<sup>3)</sup> die Bildung von Blausäure aus einer brennenden wäßrigen Methylamin-Lösung beobachtet hat, und es ist auffallend, daß eine so reaktionsfähige und leicht oxydierbare Substanz wie die Blausäure sich der Verbrennung in solchen Mengen entziehen kann, wie die von uns gefundenen sind.

Eine allerdings nur geringfügige Synthese der Blausäure erfolgt beim Verbrennen einer ammoniak-haltigen Luftflamme in den Dämpfen von stickstoff-freien Kohlenwasserstoffen, und dies ließ vermuten, daß auch die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff mittels einer im Wasserstoff brennenden Luftflamme möglich sei. Dies zu untersuchen schien auch des-

<sup>1)</sup> A. ch. [4] 9, 413.

<sup>2)</sup> Z. 1867, 599.

<sup>3)</sup> Z. 1866, 516.

halb wichtig, weil neuerdings<sup>1)</sup> im Ausland das zur Ammoniak-Synthese erforderliche Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch Verbrennen von Luft im Wasserstoff-Strom hergestellt wird, ohne daß dabei bis jetzt auf die schon bei dieser Verbrennung mögliche Ammoniak-Bildung geachtet wurde.

Wir bedienten uns für diese und ähnliche später zu beschreibende Versuche der auf S. 3229 als Fig. 2 abgebildeten Anordnung.

Die als äußere Umgebung der Flamme dienenden Gase wurden durch das Rohr S eingeleitet, nachdem sie mittels Schwefelsäure und Kupfersulfats gründlich von Cyan und Ammoniak befreit sind. Sie treten durch das T-Rohr D in den Brennkolben E ein, den sie bei F verlassen, um durch die leere, gekühlte Vorlage G in die Absorptionsflaschen zu gelangen. Die gleichfalls gut gereinigte Luft kommt durch das Rohr V in den inneren Brennraum und wird durch die Hörnerelektroden  $W_1$  und  $W_2$  gezündet. Diese Form bietet dem Induktionsfunken die Gelegenheit, die Gase je nach der Entfernung von der Brennermündung in verschiedenem Mischungsverhältnis zu durchschlagen und damit die Zündung sicher zu erreichen.

Außer zum Zweck der Ammoniak-Bildung kann obige Vorrichtung auch dazu dienen, um Flammenfärbungen besonders wirksam vorzuführen. Während nämlich die Luft im Wasserstoff bei Tagesbeleuchtung nicht sichtbar brennt, wird die Flamme leuchtend blau, wenn man der Luft Benzol-Dampf beimengt, wobei ein Zurückschlagen der Flamme durch eine Kupfernetzrolle in V verhindert wird. Bortrichlorid färbt prachtvoll grün; Spuren von Osmiumtetroxyd geben eine prächtig violette Färbung; Titan-tetrachlorid färbt leuchtend gelb, Silicium-tetrachlorid färbt gelblich weiß, desgleichen Chromylchlorid. Gibt man diese Zusätze nicht dem Luftstrom, sondern dem äußeren brennbaren Gas, so zeigen die Leuchterscheinungen Änderungen, die später näher untersucht werden sollen.

Leichter reduzierbare Beimengungen wie Titan-tetrachlorid oder Chromylchlorid scheiden die betreffenden niederen Oxyde an den Wänden des Brennraumes ab, und man kann dies zu präparativen Zwecken verwerten, ähnlich wie dies Friedrich Meyer<sup>2)</sup> bei seinen schönen Versuchen in der Chlor-Flamme mit Wasserstoff-Umgebung gelungen ist: z. B. zur Darstellung von Titan(3)-chlorid und Zinn(2)-chlorid, von rotem Phosphor aus Phosphor(3)-chlorid usw.

Mischt man dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei, so

<sup>1)</sup> vergl. Französisches Patent 528059 von L. Cásale und R. Leprestre, C. 1922, II 249.

<sup>2)</sup> B. 45, 2548 [1912] und 47, 1036 [1914].

zeigt sich die bekannte fahle Arsen-Flamme und im Kolben bildet sich ein dichter Arsen-Spiegel aus.

Zur Ammoniak-Bestimmung wurden die abziehenden Gase durch verd. Salzsäure geleitet und nach Beendigung des Versuchs der Inhalt der Vorlagen mit Natronlauge destilliert und das hierbei entwickelte Ammoniak in bekannter Weise titriert und schließlich mit Neßlers Reagens identifiziert.

Die Ammoniak-Ausbeuten in mg bei 100 l  $N_2$ -Gas der Luft sind:

	Äußeres Gas	Inneres Gas	$NH_3$
1	Luft	Wasserstoff	0
2	Wasserstoff	Luft	3.1
3	Wasserstoff + $AsH_3$	»	0
4	» + Benzol	»	4.3
5	Wasserstoff	Luft + $CrO_2Cl_2$	0
6	»	» + $SiCl_4$ <sup>1)</sup>	Spuren
7	»	» + $TiCl_4$	4.1
8	»	» + $BCl_3$	4.3
9	»	» + $OsO_4$	6.8
10	»	» + Kohlenstaub	5.5
11	»	» + Benzol	8.1
12	Leuchtgas	Luft	8.0
13	»	Luft + $CCl_4H$	7.2
14	»	» + Benzol	10.8
15	Leuchtgas + Nickelcarbonyl	Luft	16.5

Die Möglichkeit, daß dieses Ammoniak in den Gasen vorher schon zugegen war, ist angesichts der sorgfältigen Reinigung vor dem Zuleiten wohl sehr gering, und sie scheidet völlig aus, nachdem der Gegenversuch 1 kein  $NH_3$  ergibt.

So gering auch die gefundenen Ammoniakmengen sind, so zeigt sich doch deutlich der Einfluß, den die stets nur zu 1 % gegebenen Zusätze ausüben.

Arsenwasserstoff verhindert die Bildung, desgleichen Chromylchlorid und Siliciumchlorid. Günstig wirkt Osmiumtetroxyd bzw. das daraus gebildete Osmium und besonders auch das Nickelcarbonyl, aus dem sich im äußeren Reduktionsraum Nickelmetall abscheidet. Der förderliche Einfluß des letzteren läßt darauf schließen, daß es sich hier um eine katalytische Hydrierung des Stickstoffs handelt und nicht um Wirkung der Flammen-Ionen. Auch der aus Benzol-Dämpfen oder Leuchtgas frei werdende Kohlenstoff befördert die Ammoniak-Bildung, wie dies besonders Versuch 14 zeigt, wobei vielleicht zwischen-

<sup>1)</sup> Das Silicium scheidet sich hierbei als äußerst voluminöses  $SiO_2$  im Kolben ab.

durch Blausäure entsteht, die dann durch den Wasserdampf gespalten wird.

Die Ammoniak-Ausbeute ließ sich nicht nennenswert verbessern durch Aufbringen von verdampfbaren Salzen wie Natriumcarbonat oder Lithiumcarbonat, auch nicht durch flächenhafte Ausbreitung der Luftflamme auf einer mit verschiedenen Salzen imprägnierten Tonscheibe oder durch Aufsetzen eines Invertglühstrumpfes auf die Brenneröffnung.

So gering auch die in der umgekehrten Flamme erzielbaren Ammoniak-Ausbeuten sind, so können sie doch da zur Geltung kommen, wo größere Mengen Brennstoff in einer Luftflamme vergast werden, wie z. B. in den neueren Generatoren für Torf- oder Braunkohlenvergasung.

### 355. Karl Freudenberg und Fritz Brauns: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, I.: Umwandlungen der Diaceton-glucose<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. August 1922.)

Vor kurzem haben K. Freudenberg und O. Ivers<sup>2)</sup> gezeigt, daß E. Fischers Diaceton-glucose (I.)<sup>3)</sup> mit Toluolsulfochlorid zu der sehr schön krystallisierenden Diaceton-toluolsulfo-glucose (II.) zusammentritt. Diese Verbindung erweist sich als außerordentlich beständig gegen Alkalien. Selbst siedendes Hydrazin bewirkt erst nach 20 Stdn. völlige Umsetzung. Sie vollzieht sich zur Hauptsache normal, entsprechend der Einwirkung von Stickstoffbasen auf Arylsulfonsäure-alkylester: Es

<sup>1)</sup> Die Untersuchung der Aceton-Zucker war im Zusammenhange mit meinen Gerbstoffarbeiten nötig geworden. Da zu diesem Zwecke Umwandlungen im Gefüge der Glucose angestrebt werden mußten und eine Berührung mit den Versuchen zu erwarten war, die Hr. M. Bergmann mit bekanntem Erfolge auf anderem Wege und unter anderen Gesichtspunkten ausführt, habe ich vor Beginn der Arbeit Hrn. Bergmanns freundlich gewährtes Einverständnis eingeholt. — Die hier an der Diaceton-glucose erprobte Reaktionsfolge führte auch beim Tetramethyl-catechin zu günstigen Ergebnissen. Hierüber sowie über den Abbau halogenierter Catechin-derivate mit alkalischen Mitteln wird später berichtet.

K. Freudenberg.

<sup>2)</sup> B. 55, 929 [1922].

<sup>3)</sup> Wir verwenden P. Karrers (Helv. chim. acta 4, 729 [1921]) Formulierung, ohne zu der Frage Stellung zu nehmen, ob sie endgültig ist.