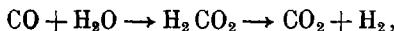


380. G. Fester und G. Brude: Der Zerfall des Kohlenoxyds.

(Eingegangen am 23. August 1923.)

Von Wieland¹⁾ ist nachgewiesen worden, daß die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser nach der Wassergas-Gleichung:



sich unter Bildung von Ameisensäure als Zwischenprodukt durch die katalytische Einwirkung von Palladiumschwarz bereits bei Zimmertemperatur bewerkstelligen läßt. Im Gegensatz zu diesem Vorgang, bei dem das der niederen Temperatur entsprechende Gleichgewicht sich tatsächlich mit erheblicher Geschwindigkeit einstellt, haben sich bei dem Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ die an sich durch geringe Temperaturgrade begünstigten Zerfallsprodukte der rechten Seite der Gleichung mangels geeigneter Beschleuniger bisher nicht unter 189° ²⁾ bzw. 230° ³⁾ nachweisen lassen.

Bei Versuchen, die ursprünglich die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds zum Ziele gehabt hatten, wurde von uns beobachtet, daß neben nur geringen Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe schon bei 100° und darunter in erheblichem Umfang Kohlendioxyd auftrat, das nur nach einer der beiden obigen Gleichungen entstanden sein konnte. Als Katalysator diente Palladium, als Träger sog. »aktive« Kohle, wobei die Absicht maßgebend war, angesichts des engen Zusammenhangs zwischen Adsorption und Katalyse die katalytische Wirkung des Palladiums noch durch einen stark adsorbierenden Träger zu steigern. Als Ausgangsmaterial wurde zunächst ein Gemisch von gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff, dann reines Kohlenoxyd verwendet, wobei aber auch im ersten Falle, abgesehen von der Bildung von etwas Methan, keine Beeinträchtigung der Kohlendioxyd-Bildung durch den Wasserstoff zu beobachten war.

Ob das Kohlendioxyd lediglich nach der Zerfallsgleichung oder daneben auch durch die Umsetzung mit Wasser entstanden war, ließ sich zunächst nicht feststellen. Da die geringe, im Reaktionsraum vorhandene Wasserdampfmenge zur Bildung der erheblichen Prozentsätze Kohlensäure nicht ausreichte, mußte die Hauptmenge hiervon jedenfalls durch Zerfall des Kohlenoxyds entstanden sein, obwohl der direkte Nachweis des abgeschiedenen Kohlenstoffs unmöglich, der indirekte durch Wägung des Katalysators mit zu viel Fehlerquellen behaftet war. Auf der anderen Seite konnte aber auch kein durch Umsetzung gebildeter Wasserstoff nachgewiesen werden, obwohl nach den Beobachtungen von Wieland solcher erwartet werden mußte. Daß sich tatsächlich auch bei der Verwendung von aktiver Kohle als Katalysatorträger Wasserstoff bildet, ist nach den folgenden Versuchen anzunehmen; vermutlich hatten sich die an sich geringen Mengen dadurch der Wahrnehmung entzogen, daß sie sekundär mit der aktiven Kohle oder deren Verunreinigungen (die Kohle entwickelte beim Erhitzen für sich etwas schweflige Säure) reagiert hatten.

Zur exakten Feststellung des tatsächlichen Reaktionsverlaufes mußte ein chemisch indifferenter und doch genügend Adsorptionsvermögen aufweisen-

¹⁾ B. 45, 679 [1912].

²⁾ Mayer, Henseling und Altmeyer, Journ. f. Gasbel. 52, 166.

³⁾ Sabatier und Senderens, Bl. [3] 29, 294 [1903]; vergl. auch Kohlschütter, Helv. 4, 45 [1921] und Smits und Wolff, Ph. Ch. 35, 199 [1903].

der Träger für den Palladiumkontakt gesucht werden. Als solcher erwies sich die sog. »aktive« Kieselsäure, nach einem Hinweis von Berlin⁴⁾ aus Kieselsäure-Gel durch Entwässern bei verhältnismäßig niederer Temperatur hergestellt. Es ergab sich, daß tatsächlich beide Arten der Kohlensäure-Bildung bei 100° und darunter nebeneinander verlaufen. Je nach dem höheren oder geringeren Feuchtigkeitsgehalt des Kontaktträgers bildet sich mehr oder weniger Wasserstoff, der gasanalytisch bestimmt wurde. Daneben tritt freier Kohlenstoff auf, der nach erfolgter Anreicherung durch Verbrennung qualitativ und quantitativ festgestellt wurde; diese Reaktion ist bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser bevorzugt.

In dem durch einen aktiven Träger in der Wirksamkeit gesteigerten Palladiumkontakt haben wir also ein Mittel, den sehr trügen Zerfall des Kohlenoxyds bei vergleichsweise niederen Temperaturen merklich zu beschleunigen. Daß dieser bei den ersten Versuchen trotz Anwesenheit von Wasserstoff eintrat, läßt sich wohl am einfachsten aus der Annahme eines engen Zusammenhangs zwischen Adsorptionsvermögen und katalytischer Wirkung⁵⁾ erklären. Das Kohlenoxyd erleidet zunächst eine selektive Adsorption auf dem Kontaktmaterial, worauf der Zerfall in der adsorbierten Schicht vor sich geht, ohne daß der Wasserstoff an die Kontaktfläche heranzudiffundieren vermag; man kann sich auch noch eine Begünstigung des unter Volumkontraktion verlaufenden Zerfalls durch den in der Schicht anzunehmenden hohen Druck vorstellen. Weiterhin wird dann die gebildete Kohlensäure vorzugsweise vor dem Kohlenoxyd adsorbiert werden und dessen Diffusion an die Kontaktfläche verhindern. Tatsächlich haben die Beobachtungen eine rasche Schwächung der katalytischen Wirkung ergeben, eine temporäre Vergiftung, die durch längere Ruhe und Abspülung des Kohlendioxyds durch Kohlenoxyd wieder behoben⁶⁾ werden konnte; allerdings wurde die zuerst beobachtete hohe Wirksamkeit nicht wieder erreicht, was möglicherweise durch eine dauernde Schwächung des Katalysators durch abgeschiedenen Kohlenstoff bewirkt wird.

Beschreibung der Versuche.

1. Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium auf aktiver Kohle.

0.3 g Natriumpalladiumchlorür oder die entsprechende Menge Palladiumchlorür wurden in wässriger Lösung bei Gegenwart von 5 g aktiver Kohle⁷⁾ durch Wasserstoff reduziert. Der so erhaltene Kontaktkörper wurde ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Er diente zur Füllung des Reaktionsrohres, das durch einen elektrischen Horizontalofen auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Das Ausgangsmaterial, gleiche Teile Wasserstoff und Kohlenoxyd, befand sich in einem graduierten Glasgasometer; letzteres wurde durch Eintropfen von 90-proz. Ameisensäure in konz. Schwefelsäure bei 100° dargestellt und durch eine erhitzte Kupferspirale von Luft-Sauer-

⁴⁾ Z. Ang. 36, 57 [1923].

⁵⁾ Über die Zusammenhänge zwischen Adsorption einerseits und Katalyse bzw. Vergiftungerscheinungen andererseits vergl. Bancroft, Transact. Am. Electrochem. Soc. 32, 439 [1917]. Über die Abhängigkeit der Adsorption von der Dipol-Eigenschaft vergl. a. Lorenz und Landé, Z. a. Ch. 125, 47 [1922].

⁶⁾ Über Erholung von Palladium-Katalysatoren vergl. a. Willstätter, B. 54, 113 [1921].

⁷⁾ von F. Baeyer & Co.

stoff, durch Kalilauge von Kohlensäure befreit. Vor den Versuchen wurde die Luft aus dem Reaktionsrohr durch längeres Durchspülen, auch durch wiederholtes Evakuieren und Wiederanfüllen mit dem Reaktionsgase verdrängt. Vor Versuch 3 wurde außerdem durch 2-tägiges Stehen in dem mit dem Gasgemisch gefüllten Rohr dem Katalysator Gelegenheit zur Erholung gegeben, während Versuche 2 und 4 im unmittelbaren Anschluß an 1 und 3 vorgenommen wurden; der Rückgang der Kohlensäure-Ausbeute ist wohl auf die vorübergehende Schwächung der katalytischen Wirkung durch adsorbiertes Kohlendioxyd zurückzuführen.

| Nr. | Gasmenge ccm | Ausgangs- material CO : H ₂ | Strömungs- geschwindigkeit ccm/Min. | Temp. | CO ₂ | Gesättigte Kohlen- wasserstoffe |
|-----|-----------------|--|---|-------|-----------------|---------------------------------------|
| 1 | 550 | 1 : 1 | 3.5 | 100° | 16.1 | 1.2 |
| 2 | 150 | 1 : 1 | 4.1 | 150° | 1.8 | 1 |
| 3 | 200 | 1 : 1 | 2.3 | 100° | 7.7 | 1.5 |
| 4 | 350 | 1 : 1 | 2.9 | 200° | 1.6 | 1 |

2. Kohlenoxyd (rein bis auf einige Prozente Stickstoff) bei Gegenwart von Palladium auf aktiver Kohle.

Die Versuche wurden teilweise wie die vorhergehenden mit strömendem Gas ausgeführt, teilweise auch durch 16-stdg. Erhitzen des ruhenden Gases mit dem Katalysator. Auch hier konnte der Gleichgewichtszustand, der fast völligen Zerfall des Kohlenoxyds bedingt hätte, nicht erreicht werden, was mit der oben dargelegten Auffassung der Vergiftung im Einklang steht.

a. Umsatz bei strömendem Gas:

| Nr. | Gasmenge ccm | Strömungs- geschwindigkeit ccm/Min. | Temp. | CO ₂ |
|-----|-----------------|---|-------|-----------------|
| 5 | 200 | 2.5 | 65° | 1.0 |
| 6 | 250 | 3.9 | 110° | 11.0 |

b. Umsatz bei ruhendem Gas:

| Nr. | Temp. | CO ₂ | CO | N |
|-----|-------|-----------------|------|-----|
| 7 | 35° | 0.6 | 92.8 | 6.6 |
| 8 | 100° | 12.0 | 81.4 | 6.6 |
| 9 | 240° | 55.0 | 35.2 | 9.8 |

3. Kohlenoxyd bei Gegenwart von Palladium auf aktiver Kieselsäure.

Die aktive Kieselsäure wurde nach Vorschrift von Berl⁸⁾ durch Ansäuern von Wasserglas-Lösung, Auswaschen und Trocknen im Exsiccator hergestellt. In eine Aufschlämung von 20 g dieses Produktes mit einer 0.4 g Pd enthaltenden Lösung von Palladiumchlorür wurde Wasserstoff eingeleitet, indes von Zeit zu Zeit tropfenweise verd. Ammoniak zur Neutralisation hinzugefügt wurde. Dann wurde bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion ausgewaschen und erst im Exsiccator über Phosphorpentoxid.

⁸⁾ a. a. O.

schließlich bei etwa 60° im Reaktionsrohr getrocknet. Die Versuche von je 16-stdg. Dauer wurden mit ruhendem Gas von der Zusammensetzung 95.3% CO und 4.7% N vorgenommen. Das Rohr war nach außen durch eine Waschflasche mit etwas Quecksilber abgeschlossen, so daß kein größerer Überdruck als 20 mm aufzutreten vermochte. Bei den Versuchen 10—13 wurde der nur mäßig getrocknete Katalysator und Gas von normalem Feuchtigkeitsgehalt verwendet, während für Versuch 14 Katalysator und Rohr vorher bei 200° und verminderter Druck entwässert und auch das Gas mit dem üblichen Trockenapparat der organischen Elementaranalyse (H_2SO_4 und $CaCl_2$) getrocknet wurde. Die Menge des entstandenen Wasserstoffs war jetzt erheblich geringer, ohne jedoch völlig zu verschwinden, was auf das hartnäckige Zurückhalten kleiner Wassermengen durch die Kieselsäure zurückzuführen ist.

| Nr. | Temp. | CO_2 | CO | H_2 | N_2 | Bemerkungen |
|-----|-------|--------|------|-------|-------|----------------------------------|
| 10 | 35° | 0.7 | 94.2 | — | 5.1 | Katalysator bei 60° getrocknet. |
| 11 | 65° | 3.6 | 90.2 | 1.0 | 5.2 | » |
| 12 | 100° | 14.6 | 74.9 | 5.4 | 5.1 | » |
| 13 | 100° | 8.8 | 78.7 | 7.1 | 5.1 | » |
| 14 | 100° | 5.9 | 87.9 | 1.2 | 5.0 | Katalysator bei 200° getrocknet. |

Zum Nachweis des abgeschiedenen Kohlenstoffes wurde die Hälfte des durch die Versuche 10—14 angereicherten Katalysators zunächst auf 300° im Wasserstoff-Strom erhitzt, um etwa adsorbierte Kohlensäure auszutreiben. Nach dem Erkalten wurde Sauerstoff durch das Rohr geleitet und erneut auf Rotglut erhitzt, wobei die entstehende Kohlensäure durch einen reichlichen Niederschlag in dem vorgelegten Barytwasser nachgewiesen wurde. Die anderen 10 g des Katalysators wurden in gleicher Weise zur quantitativen Bestimmung benutzt. Es wurde wieder im Wasserstoff-Strom, und zwar unter Vorlage von Chlorcalcium-Rohr und Kali-Apparat erhitzt, bis letzterer gewichtskonstant blieb. Dann wurde wie vorher die Verbrennung des Kohlenstoffes im Sauerstoff-Strom ausgeführt. Es wurden gefunden 0.0122 g CO_2 , entsprechend 6.66 mg C für die doppelte Katalysatormenge, entsprechend 24.9 ccm (0°, 760 mm) zerfallenen Kohlenoxyds. Andererseits läßt sich aus der gefundenen prozentualen Zusammensetzung der Gase nach der Reaktion annähernd berechnen, wieviel Kubikzentimeter Kohlenoxyd tatsächlich zerfallen sind. Unter Vernachlässigung des Wasserdampf-Teildrucks im Ausgangsgas ergibt sich die Beziehung $z = [200(c - w)] : [100 + c - 2w]$, worin z die Kubikzentimeter zerfallenen Kohlenoxyds von 100 ccm Ausgangsmaterial, c und w die gefundenen Prozentzahlen Kohlenstoff bzw. Wasserstoff im Endgas bezeichnen. Berücksichtigt man ferner, daß von jeweils 93 ccm ausgegangen wurde, die sich unter erhöhter Temperatur und Atmosphärendruck + 20 mm Quecksilbersäule befanden, so ergibt sich:

| Versuch | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|--------------------------|------|------|-------|------|----------|
| Druck | 768 | 773 | 766 | 770 | 774 mm |
| $[z \cdot 93] : 100$ | 1.29 | 4.76 | 16.49 | 3.34 | 8.45 ccm |
| reduziert auf 0°, 760 mm | 1.16 | 3.91 | 12.16 | 2.48 | 6.30 ccm |

Die Summe der 5 Werte ergibt 26.01 ccm zerfallenen Kohlenoxyds, was mit der durch Wägung gefundenen Zahl von 24.9 in ausreichender Übereinstimmung steht.

Ausgangspunkt vorstehender Versuche bildete ursprünglich eine Nachprüfung der Mitteilung von G. Orlow: »Die Darstellung des Äthylens aus Kohlenoxyd und Wasserstoff«⁹⁾. Orlow gibt an, unter Verwendung eines

⁹⁾ B. 42, 893 [1909].

Nickel-Palladium-Katalysators Äthylen-Ausbeuten von bis zu 8.3 Raumprozenten erhalten zu haben. Entgegen diesen Angaben ist es uns nicht gelungen, Äthylen in irgendwie nachweisbaren Mengen zu erhalten, wohl aber bilden sich bisweilen kleine Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe und Nickel-tetracarbonyl, das unter Umständen Äthylen vorzutäuschen vermag. Zerstörte man das Carbonyl durch Erhitzen auf 250°, so verblieb nur ein Gehalt von 0.1—0.2% mit Bromwasser reagierender Substanz, zu wenig, um eine Identifizierung vornehmen zu können. Daß Orlow selbst auf keinen Fall Äthylen erhalten haben kann, geht aus folgenden Angaben seiner Mitteilung hervor: 1. Die Bromierung mit Brom und Bromwasser gelingt nicht (trotz der hohen Konzentration von über 8%). 2. Vor der Verbrennung wurde das Kohlenoxyd durch Absorption auf dem üblichen Wege entfernt, ohne zu berücksichtigen, daß auch Äthylen durch Kupferchlorür absorbiert wird. Ferner ist auch der angebliche Nachweis durch eine gelbe Quecksilberverbindung nicht stichhaltig, da Kohlenoxyd ebenfalls einen gelben Niederschlag unter den angegebenen Verhältnissen liefert.

Es darf nach diesen Darlegungen als sicher anzunehmen sein, daß Äthylen bisher nicht durch Reduktion von Kohlenoxyd erhalten wurde, wenn auch dahingestellt bleiben muß, durch welches Produkt (Methan, unabsorbiertes Kohlenoxyd bzw. Carbonyl?) die Täuschung Orlows veranlaßt worden ist.

381. M. Centnerszwer und C. Strenk: Über Schwefelfluorür, S. F₂.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Universität Lettlands.]

(Eingegangen am 18. September 1923.)

Das einzige in der Literatur ausführlich beschriebene Fluorid des Schwefels ist das von Moissan und Lebeau¹⁾ dargestellte Schwefelhexafluorid, SF₆, welches sich durch direkte Synthese aus den Elementen bildet. Doch sind auch mehrere Versuche bekannt, die zum Zweck hatten, Schwefelfluoride durch Einwirkung von Schwefel auf Metallfluoride (hauptsächlich solche edlerer Metalle) darzustellen.

So wird berichtet, daß schon Dumas²⁾ durch Destillation von PbF₂ oder HgF₂ mit Schwefel ein Fluorid des letzteren erhalten hat, dessen Zusammensetzung aber nicht bestimmt wurde. Weiter soll sich nach Pfaundler³⁾ durch Erhitzen von PbF₂ mit Schwefel das Fluorid SF₄ bilden. Dann hat Gore⁴⁾ durch Einwirkung von Schwefel auf geschmolzenes Silberfluorid ein Gas erhalten, daß an der Luft Nebel bildete und einen Geruch hatte, der zwischen dem des Schwefeldioxides und des Schwefelchlorürs lag. Eine weitere Untersuchung des Gases ist aber unterblieben.

Aus neuerer Zeit lassen sich folgende Angaben anführen: Ruff und Heinzelmann⁵⁾ erhielten beim Erhitzen von Uranhexafluorid mit Schwefel ein farbloses, kondensierbares Gas, in welchem sie ein neues Schwefelfluorid vermuten. Ruff⁶⁾ stellte fest, daß sich bei der Reaktion zwischen Kaliumfluoroplumbat mit Schwefel bei erhöhter Temperatur ein lauchartig riechendes Gas (seiner Vermutung nach Schwefelfluorür) bildet. Schließlich fanden Ruff und Bablau⁷⁾, daß beim Erhitzen

¹⁾ C. r. 130, 865, 984 [1900]; Bl. [3] 27, 230—240; A. ch. [7] 21, 205, [7] 26, 145—178.

²⁾ Gmelin-Kraut, Bd. 1, Abt. 2, S. 37 [1909]. ³⁾ ebenda.

⁴⁾ Chem. N. 24, 291 [1871]. ⁵⁾ Z. a. Ch. 72, 63—84 [1911].

⁶⁾ Z. a. Ch. 98, 27—37 [1916]. ⁷⁾ B. 51, 1752—1760 [1918].