

stallisieren die Substanzen schwierig und undeutlich, aus Toluol in kleinen Nadeln.

Aus der Identität der beiden Azokörper ergibt sich die Formel der Sulfosäure und die Verdrängung der Carboxylgruppe durch den Azorest, wie bei der Oxynaphthoesäure selbst.

#### Naphtho-pikrinsäure aus 1-Oxy-4-naphthoesäure.

1.9 g Oxynaphthoesäure wurden in die Sulfosäure übergeführt und unter Eiskühlung 1 Mol. Salpetersäure in Form von Nitriersäure zugegeben. Unter Kohlensäureentwicklung färbt sich die Masse dunkel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt und das in der Kälte ausgeschiedene Produkt abgesogen. Es ist in Wasser vollständig löslich, da es größtenteils aus Sulfosäure besteht, die aber etwa 0.2 g Naphthopikrinsäure (2.4.5-Trinitro-1-naphthol) in Lösung halten. Zur Isolierung salzt man mit Kochsalz aus; beim nochmaligem Behandeln mit Wasser blieb jetzt das Trinitronaphthol ungelöst und wurde durch das Natriumsalz, sowie Krystallisation aus Essigester und Zusatz von Ligroin gereinigt. Es zeigte den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes wie Naphthopikrinsäure.

0.1057 g Sbst.: 14.15 ccm N (20.5°, 742 mm).

$C_{10}H_5O_7N_3$ . Ber. N 15.05. Gef. N 14.87.

Durch Zusatz von mehr Nitriersäure wurde die Ausbeute nicht wesentlich erhöht.

### 90. Heinrich Wieland: Zur Verbrennung des Kohlenoxyds.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Im Laboratorium von Hoppe-Seyler hat vor 31 Jahren E. Baumann<sup>1)</sup> die Entdeckung gemacht, daß Kohlenoxyd durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd verbrannt wird<sup>2)</sup>. Um die gleiche Zeit ist von Remsen<sup>3)</sup> durch wiederholte Versuche festgestellt worden, daß Ozon selbst bei 300° diese Oxy-

<sup>1)</sup> H. 5, 244.

<sup>2)</sup> Dabei sollte nach einer damals von Hoppe-Seyler vertretenen Theorie der Wasserstoff den molekularen Sauerstoff aktivieren,  $2H + O_2 \rightarrow H_2O + O$ .

<sup>3)</sup> Am. 4, 50.

dation nicht zu leisten vermag, also selbst nicht unter Bedingungen, unter denen infolge seines Zerfalls atomarer Sauerstoff auftritt. Da demnach offenbar die durch Palladium gesteigerte Oxydationskraft des Sauerstoffs nicht aus seiner Spaltung in Atome abgeleitet werden kann, so sucht Moritz Traube<sup>1)</sup>, in eingehender Beschäftigung mit dem vorliegenden Thema, die Erscheinung so zu erklären, daß durch eine katalytische Wirkung des Palladiums Wasserstoffperoxyd entstehe, das dem gleichen Katalysator seine merkwürdige Oxydationskraft verdanke. Dieser recht wenig klare Erklärungsversuch stützte sich auf die Tatsache, daß bei der Reaktion wirklich Wasserstoffperoxyd zu finden war. Daß der im Palladium gebundene Wasserstoff bei der Reaktion keine Rolle spielt, zeigt Traube dadurch, daß der Versuch mit wasserstofffreiem Palladium noch besser gelingt.

Die gleiche Auffassung übertrug Traube zwei Jahre später<sup>2)</sup> auf die von Dixon<sup>3)</sup> gemachte Beobachtung, daß zur Verbrennung des Kohlenoxyds auch bei hohen Temperaturen die Anwesenheit von Spuren von Wasser unerläßlich ist. Danach soll dieses Wasser durch Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Wasserstoffperoxyd umgesetzt werden:



Die letzte Verbindung sollte ein zweites Molekül CO zu CO<sub>2</sub> oxydieren und dabei gleichzeitig das für die Wiederholung der Umsetzung nötige Wasser zurückliefern. — Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen<sup>4)</sup> habe ich mich auch mit der durch Palladium katalysierten Verbrennung des Kohlenoxyds beschäftigt und bin dabei, entsprechend meiner Erwartung, zu einer wesentlich anderen Auffassung gekommen. Als wichtigstes Ergebnis fand ich, daß Kohlenoxyd auch unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff durch Palladiumschwarz bei Gegenwart von Wasser in der Kälte zu Kohlendioxyd verbrannt wird. Der frei werdende Wasserstoff wird dabei vom Palladium aufgenommen. (Die Zufuhr von Luft bei den Versuchen von Baumann-Traube hat nur den Zweck, den Wasserstoff zu verbrennen und dadurch die katalytische Kraft des Metalls aufrecht zu erhalten.) Die Reaktion geht also nach dem einfachen Schema:



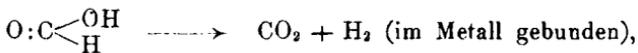
<sup>1)</sup> B. 16, 123 [1883].    <sup>2)</sup> B. 18, 1890 [1885].

<sup>3)</sup> Chem. N. 46, 151; vergl. auch B. 38, 2426 [1905].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 45, 484 [1912].

<sup>5)</sup> In meiner letzten Abhandlung habe ich gezeigt, daß bei erhöhter Temperatur die Reaktion durch Palladium umgekehrt werden kann, indem Palladiumwasserstoff und CO<sub>2</sub> Kohlenoxyd und Wasser geben.

vor sich und bildet, wie bekannt, die eine Richtung der sonst nur bei höheren Temperaturen verlaufenden Wassergas-Reaktion<sup>1)</sup>. An sich sagt diese Gleichung über den chemischen Gang der Reaktion nichts. Ich konnte nun zeigen, daß ihr erstes Produkt Ameisensäure ist, die sich, wenn auch in geringer Menge, isolieren ließ. Palladiumschwarz bewirkt daher in der Kälte die Addition von Wasser an Kohlenoxyd, eine Reaktion, die bekanntlich bisher nur unter Beihilfe von starkem Alkali und in der Wärme ausgeführt werden konnte. Durch die Entdeckung des geeigneten Katalysators ist also dem Methylenderivat C:O seine so auffallende Reaktionsträgheit gegenüber der einfachsten Additionsreaktion genommen. Ameisensäure wird nun, wie schon seit langem bekannt ist<sup>2)</sup>, durch fein verteilte Metalle der Platingruppe rasch gespalten in Kohlendioxyd und Wasserstoff:



und nur der Umstand, daß, wie ich fand, diese Reaktion vor einem, die rechte Seite allerdings stark begünstigenden Gleichgewicht Halt macht, ermöglichte ihren Nachweis bei der vorliegenden Reaktion.

Es liegt nun kein Grund vor, für die Verbrennung des Kohlenoxyds bei hoher Temperatur (und ohne Katalysator) einen anderen Reaktionsverlauf anzunehmen, und man wird daher die Unentbehrlichkeit von Wasserspuren dahin zu deuten haben, daß sie, wie bei dem in der Kälte katalysierten Prozeß, das Kohlenoxyd über die Ameisensäure<sup>3)</sup> in Kohlendioxyd und Wasserstoff verwandeln. Der verbrennende Wasserstoff<sup>4)</sup> gibt das Wasser immer wieder zurück, das in diesem Sinn als echter Katalysator wirkt.

Es ist denn auch möglich, die Bildung der Ameisensäure bei der heißen Verbrennung nachzuweisen, wenn man die Kohlenoxyd-Flamme, in der Brennstärke unterstützt durch eine an der Rohrmündung untergestellte kleine Sparflamme, gegen Eis richtet. Im abschmelzenden Wasser findet man die Ameisensäure, indem man mit einigen Tropfen Barytwasser neutralisiert, auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf beginnt bei etwa 400°; unter Druck (im Einschlußrohr) geht sie bei Gegenwart von Platinschwamm bei 150° vor sich (Maquenne, Bl. [2] 39, 308 [1883]). Auch unter der Wirkung der dunklen elektrischen Entladung geben Kohlenoxyd und Wasserdampf Kohlensäure und Wasserstoff (loc. cit.).

<sup>2)</sup> Vergl. dazu später.

<sup>3)</sup> Die Ameisensäure sieht auch Armstrong als Zwischenprodukt an. Zit. nach Dixon, B. 38, 3432 [1905].

<sup>4)</sup> Die Bildung von Knallgas wird auch von Dixon zur Erklärung seiner Beobachtung angenommen.

bad einengt und dann nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Carbonats die Restlösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält eine zwar kleine, aber durch das Silbersalz absolut scharf nachweisbare Menge von Bariumformiat.

Bei der hier beschriebenen Oxydations-Katalyse des Kohlenoxyds — und auch bei der normalen Verbrennung — handelt es sich also, streng genommen, nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine Dehydrierung des Hydrats, der Ameisensäure. Die Verbrennung des Wasserstoffs ist ein sekundärer Vorgang, der nur den Zweck hat, den Katalysator in Kraft und den rücklaufenden Prozeß hintan zu halten. Dies könnte man ebensogut durch Wegpumpen, Diffusionieren u. dgl. erreichen. Für die heiße Verbrennung liefert der Knallgas-Prozeß natürlich die für die erste Phase erforderliche Reaktionswärme.

Was endlich das Wasserstoffperoxyd anlangt, dem Traube eine so große Bedeutung beigemessen hat, so bildet es nur ein unwesentliches Begleitprodukt; es entsteht nebenbei als erste Stufe der Wasserstoffverbrennung,  $H_2 + O_2 \rightarrow HO.OH$ .

Dies gilt auch für sein Vorkommen in der Kohlenoxyd-Flamme. Der Dehydrierungswasserstoff aus der vorhin besprochenen Reaktion  $CO + H_2O \rightarrow (CO_2H_2) \rightarrow CO_2 + H_2$  wird durch plötzliches Abkühlen auf dem Weg der Wasserbildung als  $H_2O_2$  festgehalten.

#### Die Bildung von Kohlendioxyd und Wasser bei Gegenwart von Palladiumschwarz.

Um den Versuch absolut einwandfrei zu gestalten, d. h. jede Möglichkeit einer Sauerstoffwirkung auszuschließen, wurden 0.76 g mit Wasserstoff angeätztes Schwarz, dessen Darstellung im letzten Heft dieser Berichte (S. 489) beschrieben ist, bei Ausschluß von Luft in eine mit Stickstoff gefüllte Glasflasche (50 ccm Inhalt) gebracht und mit 4 ccm Wasser überschichtet. Dann wurde mit reinem, aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickeltem und durch 50-proz. Kalilauge geschicktem Koklenoxyd der Stickstoff verdrängt und die Flasche, unter schwachem CO-Druck stehend, auf der Maschine geschüttelt.

Der CO-Vorrat befand sich in einem Azotometer, das vom oberen Rohr aus durch einen Schlauch mit der Schüttelflasche verbunden und schon von Anfang an in den Apparat eingeschaltet war. Das Ableitungsrohr der Flasche wurde während der Reaktion mit einem Quetschhahn geschlossen.

Nach siebeustündigem Schütteln hatte das Volumen im Azotometer um 22.8 ccm abgenommen, teils infolge der Gasbindung im Palladium, teils infolge der größeren Wasserlöslichkeit der während

der Reaktion gebildeten Kohlensäure. Es wurde jetzt der Inhalt des ganzen Systems durch Stickstoff in zwei Vorlagen mit Barytwasser getrieben und die gebildete Kohlensäure indirekt als Bariumsulfat bestimmt. Erhalten wurden 0.203 g Sulfat, entsprechend 0.0383 g oder etwa 22 ccm (feuchten) Kohlendioxyds. Das Wasser, das bei der Reaktion zugegen war, reagierte deutlich sauer. Es wurde mit einigen Tropfen Barytwasser neutralisiert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand unter dem Mikroskop aus den gleichen Krystallen, wie ein eigens dargestelltes Präparat von Bariumformiat; in wenig Wasser aufgenommen, gab er, wie dieses, ein schwer lösliches farbloses Silbersalz, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade schwarz wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurde ebenfalls die Kohlensäure bestimmt, die Ameisensäure nachgewiesen, außerdem auch noch der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff gemessen. Angewandt 0.35 g Schwarz<sup>1)</sup>. 0.32 g davon enthielten nach der Reaktion 8 ccm Gas; davon waren nach der Gasanalyse 1.5 ccm CO, der Rest reiner Wasserstoff. Da die Absorptionsfähigkeit des Palladiums für CO nach Herbeck und Lunge<sup>2)</sup> sehr gering ist, so dürfte das gefundene CO auch für Wasserstoff einzusetzen sein, entstanden nach  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>. Bei der Reaktion waren also 9 ccm Wasserstoff entstanden, denen 9.6 ccm CO<sub>2</sub> (gef. 0.093 g BaSO<sub>4</sub>) gegenüberstehen.

Ein Vergleich mit der CO<sub>2</sub>-Menge des ersten Versuchs zeigt, daß der Umsatz ziemlich genau proportional ist dem Gewicht des angewandten Palladiums. Ein dritter Versuch wurde mit einem absichtlich einige Zeit der Luft ausgesetzten Präparat gemacht. Auch hier wurden aus 0.24 g 5 ccm Wasserstoff (mit 40% CO) erhalten.

Will man die geschilderte Reaktion nur qualitativ ausführen, z. B. als Vorlesungsversuch, so bringt man das Palladiumschwarz (ca. 0.3–0.5 g) unter Ausschluß von Luft in ein von Stickstoff durchströmtes, umgebogenes Kugelrohr, wie es zum Abschluß von Kippschen Apparaten gebraucht wird. Der obere Trichter ist abgesprengt; hier ist die Verbindung mit dem Kohlenoxyd-Generator. Das untere Ende sitzt auf einer mit Barytwasser gefüllten Saugflasche. Das Kohlenoxyd wird durch 50-proz. Kalilauge und dann durch Wasser geleitet. Beim Eintritt des Gases erwärmt sich das Palladium<sup>4)</sup>, und alsbald beginnt die Trübung des Barytwassers; nach wenigen Minuten hat sich ein beträchtlicher Niederschlag von Bariumcarbonat gebildet. Ersetzt man jetzt das carbonathaltige Barytwasser durch frisches klares, so bemerkt

<sup>1)</sup> Das Präparat enthält pro Gramm 1.8 ccm Wasserstoff.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 16, 50.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu B. 45, 490 [1912].

<sup>4)</sup> Aus der Summe der Reaktionswärme  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CO}_2\text{H}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10\,000 \text{ cal}$  und der Bildungswärme des Palladiumwasserstoffs.

man, daß fortan die Trübung nur langsam wieder eintritt. Das Schwarz ist mit Wasserstoff beladen und hat dadurch stark an Aktivität verloren. Nimmt man jetzt durch Einleiten von Luft (durch ein schon vor dem Versuche eingeschaltetes Dreiwegrohr) den Wasserstoff weg, so stellt sich die katalytische Wirkung sofort wieder her, und man kann nun längere Zeit dichte Wolken von Bariumcarbonat in der Vorlage erzeugen. Infolge der Wärmetönung aus der Knallgas-Verbrennung nimmt der Katalysator eine Temperatur von 40–50° an. Der Versuch verläuft analog, nur etwas langsamer, wenn man das Palladiumschwarz in Wasser suspendiert. Dabei bietet das Kugelrohr den Vorteil, daß beim Heben und Senken immer neue Teile des Schwarzes mit dem Gas in Berührung kommen; man hat so einen gewissen Ersatz für die Schüttelmaschine.

Streut man in ein Reagensglas, das mit feuchtem Kohlenoxyd und Luft gefüllt ist, Palladiumschwarz, in feinem Regen ein so äußert sich der katalysierte Vorgang in hübschem, lebhaftem Funkensprühen.

#### Ameisensäure aus Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Es ist schon seit langem bekannt, daß die zweite Stufe der im Vorhergehenden behandelten Reaktion, die Spaltung der Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff, durch fein verteilte Platinmetalle außerordentlich beschleunigt wird. St. Claire-Deville und Debray<sup>1)</sup> haben die Reaktion mit Rhodium- und Iridiummohr zuerst beobachtet. Irrtümlicherweise geben sie an, daß Platinmohr unwirksam sei. Vielleicht war ihr Präparat geglüht worden, denn dadurch werden, wie ich fand, sehr wirksame Palladiumpräparate völlig passiviert. Für das Palladiumschwarz ist die gleiche dehydrierende Wirkung kürzlich von Zelin<sup>2)</sup> angegeben worden. Von allen Dehydrierungen, die ich bis jetzt untersucht habe, unterscheidet sich die vorliegende dadurch, daß die katalytische Kraft des Palladiums über seine Wasserstoff-Kapazität hinausgeht, daß sich also freier Wasserstoff entwickelt. So konnten mit 0.32 g Palladiumschwarz aus 2 ccm einer 20-proz. Ameisensäure-Lösung in wenigen Minuten 30 ccm reinen Wasserstoffs (analysiert) aufgefangen werden. Dann aber geht die katalytische Wirkung sehr rasch zurück, und nach 3 Tagen enthält die über dem Metall stehende Lösung noch bedeutende Mengen der Säure.

Es wurde oben vermutet, daß der Nachweis der Ameisensäure bei der Katalyse von Kohlenoxyd und Wasser dem Umstand zu verdanken sei, daß die Dehydrierung an ein Gleichgewicht gebunden sei, und zwar nahm ich dies deshalb an, weil sich Kohlendioxyd durch Wasserstoff (und Palladium), wenn auch sehr langsam, zu Ameisen-

<sup>1)</sup> B. 7, 1038 [1874].

<sup>2)</sup> B. 44, 2309 [1911].

säure reduzieren läßt. Bei diesen Versuchen, bei denen mich Hr. Dr. Ernst Waser mit Eifer und Geschick unterstützt hat, wurde eine kolloidale Palladiumlösung mit den beiden Gasen, die in Azotometern mit der Flasche in Verbindung standen, jeweils 20 Stunden lang geschüttelt und die in sehr geringer Menge entstandene Ameisensäure wie oben isoliert und nachgewiesen. Bei einem letzten Versuch wurden etwa 0.5 g Palladiumschwarz in 20 ccm Wasser mit Wasserstoff gesättigt, dann Flüssigkeit und Gasraum mit Kohlensäure erfüllt und in Verbindung mit der Wasserstoffbombe bei  $1\frac{1}{2}$  Atm. Überdruck 8 Stunden lang geschüttelt. Hierbei wurde etwas mehr Ameisensäure gewonnen, aber immerhin nur eine Menge, die einige Milligramm nicht überstieg.

Die vollständige Umkehrung der Wassergas-Reaktion, also die Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser, scheint das Palladiumschwarz bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu katalysieren. Jedoch ist zu erwähnen, daß Sabatier und Mailhe<sup>1)</sup> im Titanoxyd eine Substanz gefunden haben, die bei  $250-300^{\circ}$  Ameisensäure in  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  spaltet, und daß nach denselben Autoren Thoroxyd die amphotere Katalyse  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  unter ähnlichen Bedingungen zu leisten vermag.

## 91. Heinrich Wieland: Über die katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Die vorstehend beschriebenen Wahrnehmungen veranlaßten mich, die Katalyse von Schwefeldioxyd und Wasser, d. h. von Schwefligsäurehydrat, vom gleichen Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Leitet man über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff feuchtes Schwefeldioxyd, so findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung sofortige Reaktion statt. Nachdem hierauf alles Schwefeldioxyd durch Kohlensäure ausgetrieben ist, findet man nach dem Aufnehmen in Wasser im Palladium eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure. Da die Reaktion ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist, kann die Schwefelsäure nur

<sup>1)</sup> Cr. r. **152**, 1212 [1911].