

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 Mailhe¹⁾ im Titanoxyd eine Substanz gefunden haben, die bei 250—300° 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.

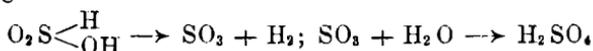
(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

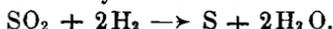
Die vorstehend beschriebenen Wahrnehmungen veranlaßten mich, die Katalyse von Schwefeldioxyd und Wasser, d. h. von Schwefligsäurehydrat, vom gleichen Gesichtspunkt aus zu untersuchen. Leitet man über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff feuchtes Schwefeldioxyd, so findet unter 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

¹⁾ Cr. r. 152, 1212 [1911].

durch Dehydrierung der schwefligen Säure nach der Gleichung:



entstanden sein. Der zu erwartende Wasserstoff wurde allerdings nicht gefunden; statt seiner enthielt das Palladium aber Schwefel, der ohne allen Zweifel durch die Reduktionswirkung des Palladiumwasserstoffs auf Schwefeldioxyd entstanden ist:



Das Eintreten dieser zweiten Reaktion habe ich eigens festgestellt, indem ich wäßrige schweflige Säure mit festem Palladiumwasserstoff schüttelte und dann das Metall mit Schwefelkohlenstoff auszog. Die Dehydrierung der schwefligen Säure durch Palladiumschwarz geht auch in verdünnter wäßriger Lösung vor sich.

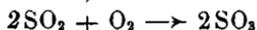
Durch den entstehenden Schwefel, der sich mit dem Palladium verbindet, wird der Katalysator bald unwirksam. Es werden daher unter den hier angewandten Bedingungen nur geringe Mengen von SO_2 umgesetzt. Hier seien zwei Versuche mit frisch dargestelltem Schwarz (9 ccm H_2 pro g enthaltend) angeführt:

1. 0.3 g Pd-Schwarz, noch feucht, 1 Stunde lang mit SO_2 in Berührung. Überschuß an SO_2 durch Kohlensäure entfernt. Mit 50 ccm Wasser gewaschen. Die gelbe Lösung enthielt Palladiumsulfat; durch Hydrazin wurden 0.01 g Palladium daraus gefällt. Mit BaCl_2 fielen 0.048 g BaSO_4 aus, entsprechend **0.020 g H_2SO_4** . Die 0.3 g Pd gaben, in Königswasser gelöst und wie eben behandelt, 0.029 g BaSO_4 , ca. 75 % der theoretischen Menge.

2. ca. 0.3 g Schwarz wurden in 4 ccm Wasser mit SO_2 gesättigt und wie unter 1. behandelt. Aus der Lösung wurden vom Palladium **0.032 g BaSO_4** erhalten.

Bei Verwendung von wasserstofffreiem Schwarz entsteht unter gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Schwefelsäure neben entsprechend weniger Schwefel.

Die als Schwefelsäure-Kontaktprozeß bekannte technische Reaktion der Überführung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid durch Luftsauerstoff unter Anwendung von Platin als Katalysator wird allgemein dahin gedeutet, daß durch das Metall der Sauerstoff aktiviert werde, und daß so die Reaktion:



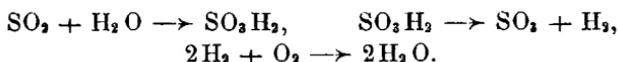
unter Temperaturbedingungen ausführbar sei, bei denen der Zerfall von Schwefelsäureanhydrid noch nicht eintrete. Nun ist bekannt, daß die völlig trocknen Gase durch Platin nicht katalysiert werden¹⁾, daß also, wie bei der Verbrennung des Kohlenoxyds, Wasser bei der Reaktion zugegen sein muß. Nachdem ich

¹⁾ Vgl. dazu Russell und Smith, P. Ch. S. 16, 41 [1900].

gezeigt habe, daß Sauerstoff für die Verwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäureanhydrid an sich nicht notwendig ist, liegt es nahe, auch den Kontaktprozeß nicht als eigentliche Oxydation, sondern als Dehydrierung aufzufassen und die Rolle des Sauerstoffs darin zu sehen, daß er den abgespaltenen Wasserstoff sofort verbrennt und als Wasser, das als zweiter Katalysator — ähnlich der salpetrigen Säure im Bleikammerprozeß — wirkt, dem Schwefeldioxyd immer wieder zuzuführen. Im Sinne dieser Auffassung würde das bisherige Reaktionsschema:



ersetzt durch die folgenden Gleichungen:



Ich bin damit beschäftigt, die Anwendbarkeit dieser Dehydrierungstheorie an einer Reihe anderer Beispiele zu prüfen.

92. Fritz Ullmann und Wassily Minajeff: Über die Einwirkung von Kupfer auf Chlor-anthrachinone.

(18. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers)

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar 1912.)

Bei dem Versuch, 1-Chlor-anthrachinon mit Acetessigester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Spuren von Naturkupfer umzusetzen, entstanden Anthrachinon und Kaliumchlorid. Die weitere Untersuchung zeigte, daß der Acetessigester bei der Reaktion keinen Anteil nahm, daß dagegen bei Abwesenheit von Kupfer oder Kupfersalzen keinerlei Umsetzung erfolgte.

Das isomere 2-Chlor-anthrachinon dagegen, blieb bei der gleichen Behandlung völlig unverändert, während aus dem 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon das von Kircher¹⁾, sowie von F. Ullmann und G. Billig²⁾ untersuchte 2.3-Dichlor-anthrachinon entstand.

Im experimentellen Teil³⁾ beschreiben wir die Anwendung dieser Methode zur Gewinnung von 1-Methyl-anthrachinon aus dem

¹⁾ A. 238, 348 [1887]. ²⁾ A. 381, 27 [1911].

³⁾ Bis jetzt ist es uns nicht möglich, den Reaktionsvorgang an Hand einer Gleichung zu erläutern; Hr. Chakravarti ist aber noch mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.