

in Äther fast vollkommen löslich und daraus durch Ligroin fällbar, von ganz unscharfem Schmelzpunkt (100—135°) und in der Zusammensetzung angenähert der Formel $C_4H_3O_2N_2Cl$ entsprechend. Eine reine Verbindung konnten wir nicht, auch nicht aus dem wäßrigen Filtrate, erhalten.

Einwirkung von Silbernitrat: Bei Zusatz von $AgNO_3$ (2.2 Mol. zu einer wäßrigen Lösung von Dichlor-acetaldoxim (1 Mol., tritt wie mit Na_2CO_3 vorübergehend eine grünliche Farbe auf. Es werden etwa 75% des Chlors als Chlorsilber gefällt. Beim Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fällt ein weißes Silbersalz (etwa 8% vom Gewicht des Dichlor-acetaldoxims) mit 51.13% Ag (ber. für Glyoxal-monoxim-Silber 59.90%). Seine ammoniakalische Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. In reiner Form konnten wir es nicht gewinnen.

Einwirkung von heißem Wasser: Versetzt man eine kalt bereitete wäßrige Lösung von Dichlor-acetaldoxim mit gefällttem $CaCO_3$ im Überschuß, so macht man ähnliche Beobachtungen wie bei den Versuchen mit Na_2CO_3 und $AgNO_3$. Wird aber Dichlor-acetaldoxim mit Wasser 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt und die gelb gewordene Flüssigkeit mit $CaCO_3$ neutralisiert, dann kann man ihr mit Äther Glyoxim entziehen, das wir durch den Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisierten Verbindung identifizierten. Dichlor-acetaldoxim wird also durch heißes Wasser primär jedenfalls zum Teil unter Bildung von Hydroxylamin gespalten.

Auch beim Arbeiten mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, haben wir aus Dichlor-acetaldoxim kein Glyoxal-monoxim erhalten können.

42. W. Glud und G. Schneider: Die Beschleunigung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure.

[Aus d. Laborat. d. Gesellsch. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1923.)

Um die Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure zur technischen Gewinnung von Alkohol aus dem Kokereigas nutzbar zu machen, haben wir eine Reihe von Substanzen auf ihr Vermögen, diese Reaktion zu beschleunigen, untersucht¹⁾. Die auf Grund früherer Untersuchungen empfohlenen Beschleuniger²⁾, wie Wolfram-, Molybdän-, Uran-, Vanadinsäure usw. bei Gegenwart von Quecksilber, leisteten bei unseren damit angestellten Versuchen zu wenig. Wir haben daher gegen 100 verschiedene Substanzen systematisch auf ihre diesbezügliche katalytische Wirkung hin geprüft, konnten jedoch, abgesehen von den oben namhaft gemachten Körpern, nur bei einigen wenigen eine günstige Wirkung beobachten, z. B. bei Calciumsulfat, Bleisulfat, Ferrisulfat, Cuprisulfat (wasserfrei) und besonders auch bei Ferriammoniumalaun. (Ob bei den 3 letzteren auch Nebenreaktionen eine gewisse Rolle spielen, wurde nicht näher untersucht.) Als hervorragender Beschleuniger wurde bei unseren Untersuchungen aber Silbersulfat erkannt³⁾. Dieser Katalysator ermöglicht z. B. in gleicher Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) eine bedeutend größere Äthylen-Aufnahme, als mit gewöhnlicher Schwefelsäure erst bei 80° zu erreichen ist. Wird die mit dem Katalysator vorbereitete Säure auf etwa 40° erwärmt, so wird in gleicher Zeit fast das Dreifache an Äthylen absorbiert als ohne Katalysator bei 80°.

¹⁾ vergl. Berichte d. Ges. f. Kohlentechnik, Heft 4, 210 u. f. [1923].

²⁾ Lebeau und Damiens, sowie Damiens de Loisy und Piette: C. r. 156, 557 [1913]; Bl. 13, 560 [1913]; C. 1913, I 1229.

³⁾ E. P. 152495. C. 1923, II 265 vergl. auch Brennstoffchemie 4, 73 [1923].

Die Wirkung des Silbers ist im Gegensatz zu den anderen Beschleunigern, deren Wirkung meist schnell nachläßt, eine viel länger anhaltende, so daß man durch den Silberzusatz in gleichen Zeiten eine viel höhere Konzentration an Äthyl-schwefelsäure erreichen kann.

Als günstigste Zusatzmenge von Silbersulfat hat sich $\frac{1}{2}$ —1% des Gewichts an Schwefelsäure erwiesen, mehr als 1% Katalysator ist ohne erhebliche Mehrwirkung. Die folgende Tabelle stellt die unter sonst ganz gleichen Bedingungen bei 80° warmer Schwefelsäure und Silber-Schwefelsäure beobachtete Äthylen-Aufnahme gegenüber. Die Versuche wurden unter schwachem Schütteln in der Glas-Ente ausgeführt; die angewandte Schwefelsäure enthielt 94% H_2SO_4 .

Tabelle 1.

Stdn.	(65.3 g) nach Fritzsche bei ca. 80°		(66.2 g) 1-proz. Katalysator-Schwefelsäure bei ca. 20°		(68.5 g) 1-proz. Katalysator-Schwefelsäure bei ca. 40°	
	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme
	g	g	g	g	g	g
1	0.5	0.5	1.1	1.1	1.4	1.4
3	0.5	1.4	0.9	3.0	1.0	3.6
5	0.4	2.2	0.5	4.2	0.7	5.2
9	0.4	4.0	0.4	6.2	0.7	8.2
12	0.4	5.0	0.4	7.4	0.8	10.5
16	0.2	6.1	0.3	8.8	0.5	12.9

Noch bessere Absorption erreicht man durch innigeres Mischen des Äthylens mit der Schwefelsäure wie folgende, in mit Perlen beschickten Glas-türmen ausgeführte, Versuche zeigten.

Tabelle 2. Absorption von Äthylen in Rieseltürmen.

Beschickung je 200 g 1-proz. Katalysator-Schwefelsäure. — Durchlaufzeit des einzelnen Tropfens je etwa 30 Min. Gesamtdurchlaufzeit je etwa 1 Stde. — Inhalt des Turmes jeweils etwa 100 g 1-proz. Katalysator-Schwefelsäure.

Stdn.	Perlen mit ca. 5 mm Durchmesser		kleine Perlen mit ca. 2 $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser		Glaswolle	
	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme	stündl. Aufnahme	Gesamt-Aufnahme
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
1	1200	1200	2500	2500	2200	2200
3	1100	3600	2100	7300	1700	5700
5	900	5600	1500	10500	1400	8600
9	800	9000	900	15200	1000	13400
12	700	11200	600	17300	1000	16400
16	600	13900	500	19400	700	19500
21	500	16600	350	21500	500	22400

Abgesehen von der großen technischen Bedeutung, die dieser Katalysator hat — der sich übrigens durch Elektrolyse leicht zurückgewinnen läßt —, ist er auch für die Gasanalyse mit Erfolg anwendbar. Im hiesigen Laboratorium wird er seit längerer Zeit mit Erfolg benutzt, wenn es sich darum handelt, Äthylen neben anderen schweren Kohlenwasserstoffen in Gasen zu bestimmen.

Wir würden es begrüßen, wenn diese Mitteilung die Anregung zu seiner allgemeinen Einführung in die Methoden der Gasanalyse gibt.