

Bemerkungen:

Bei Versuch 1—6 wurde so lange ozonisiert, bis Brom-Beständigkeit eingetreten war, doch wurde nicht stündlich geprüft und unter Umständen die Brom-Beständigkeit erst am Morgen festgestellt, so daß Über-ozonisier-Zeiten von 10—12 Stdn. nicht ausgeschlossen sind.

Zu Versuch 3: Das Osazon enthielt möglicherweise noch etwas Lävulinaldehyd-Dihydraton.

Zu Versuch 5: Die Spaltung erfolgte in Gegenwart von FeCy_2K_4 .

Zu Versuch 7: Dieser ganz kurze Versuch sollte zeigen, ob eine besonders reaktionsfähige Gruppe etwa vorweg reagiert.

Bei Versuch 11—14 wurde das Ozon quantitativ gemessen und der Sättigungspunkt so scharf erfaßt wie möglich.

Versuch 16: 1 Jahr altes Präparat.

Versuch 17: 7 Jahre altes Präparat.

Zu Versuch 20: Daneben wurden 0.0157 g Ca-Oxalat isoliert und analysiert, entspr. 0.11 % Oxalsäure.

Zu Versuch 21: daneben 0.1 % Oxalsäure.

3 Versuche, bei denen 15, 15 und 48 Stdn. über-ozonisiert worden war, ergaben 0.84; 0.63; 0.89 % des Kohlenstoff-Skeletts in Form von Methyl-glyoxal und 0.04; 0.037; 0.43 % des Skeletts an Oxalsäure. Die Ausbeuten bei 2 und 3 an Lävulinsäure waren 31.8 bzw. 21.7 %, an Lävulinaldehyd 1.7 bzw. 2.7 %. Versuch 4 wurde nur bis zur Sättigung mit Ozon durchgeführt und ergab kein Methyl-glyoxal und keine Oxalsäure, 19 % Lävulinsäure und 18.4 % Lävulinaldehyd.

Von weiteren 4 Vergleichs-Versuchen wurden 5 und 6 wie Versuch 4, 7 und 8 mit reichlicher Über-ozonisierung angesetzt und immer der erste davon ohne schweflige Säure, der andere mit solcher gespalten wie bei Kautschuk. Nur Versuch 7 ergab Methyl-glyoxal, sonst keiner. Die Analogie zum Kautschuk ist also sehr weitgehend, wenn man von der größeren Oxalsäure-Menge absieht, die bei Methyl-heptenon auftritt.

Für die Ausführung der Mikro-analysen danken wir Hrn. Dr. Richard Meister herzlich.

30. Franz Fischer, Th. Bahr und A. Meusel: Die katalytische Reduktion des Kohlendioxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen bei Atmosphärendruck.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1935.)

Im Gegensatz zum Kohlenoxyd, das an geeigneten Nickel-, Kobalt- oder Eisen-Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck weitgehend zu höheren Kohlenwasserstoffen reduziert werden kann (Benzin-Synthese von Franz Fischer und H. Tropsch), ist bei der katalytischen Reduktion des Kohlendioxyds bisher nur die Bildung von Methan beobachtet worden. Dies andersartige Verhalten des Kohlendioxyds ist nicht durch eine schwerere Reduzierbarkeit und hierdurch erforderliche höhere Reduktions-Temperaturen bedingt. Wie H. Koch und H. Küster¹⁾ vor einiger Zeit gezeigt

¹⁾ H. Koch u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 245 [1933].

haben, läßt sich Kohlendioxyd an den Nickel- oder Kobalt-Kontakten der Benzin-Synthese bereits bei 150°, jedoch auch bei dieser Temperatur nur zu Methan, reduzieren. Offenbar muß die Ursache für den verschiedenen Verlauf der Reduktion der beiden Kohlenstoffoxyde in dem Reaktionsvorgang selbst gesucht werden. Wie man heute weiß, verläuft die Reduktion des Kohlenoxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen auf dem Weg über eine Carbid-Zwischenstufe²⁾, die sich aus dem Katalysator-Metall und dem Kohlenoxyd in primärer Reaktion bildet. Dieses Carbid unterliegt während der Reaktion fortlaufend durch den Wasserstoff einem Abbau zu höheren Kohlenwasserstoffen und bildet sich in gleichem Maße durch das Kohlenoxyd neu. Eine derartige Carbid-Bildung durch Kohlendioxyd ist bis heute nicht bekannt und auch nicht als wahrscheinlich anzusehen. Es sind weiterhin auch keine anderen Reaktionen zwischen dem Kohlendioxyd und den metallischen Katalysatoren aufgefunden worden, die der Carbid-Bildung aus Kohlenoxyd entsprechen würden. Immerhin erscheint auch bei dem Kohlendioxyd eine Carbid-Bildung auf indirektem Weg möglich, wenn die Reduktion des Dioxyds stufenweise verläuft und sich hierbei nach der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ in erster Stufe Kohlenoxyd bildet. Der Verlauf der Kohlendioxyd-Reduktion wurde von Franz Fischer und H. Koch²⁾ in neuerer Zeit untersucht. Sie kamen hierbei zu der Auffassung, daß die Reduktion des Kohlendioxyds, jedenfalls in Gegenwart des von ihnen verwendeten Nickel-Katalysators, auf direktem Wege, d. h. ohne intermediäre Bildung von Kohlenoxyd, vor sich geht. Bei dieser direkten Reduktion entsteht nur Methan.

Wie wir im folgenden zeigen, gelingt es, das Kohlendioxyd auch zu höheren Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, wenn man für die Reduktion einen Ruthenium-Katalysator anwendet, dem geringe Mengen Alkali zugesetzt sind.

Das Ruthenium ist, wie bereits Franz Fischer, H. Tropsch und P. Diltney³⁾ gefunden haben, ein sehr wirksamer Katalysator für die Kohlendioxyd-Reduktion. Er beginnt in der aktiven Form, in der wir ihn neuerdings anwandten, bereits bei 100° die Kohlendioxyd-Reduktion zu katalysieren, und übertrifft in dieser Beziehung die bisher bekannten Nickel-Katalysatoren. Er bildet auch bei dieser niedrigen Temperatur ebenfalls nur Methan.

Völlig andere Eigenschaften nimmt das Ruthenium als Katalysator an, wenn es, wie erwähnt, mit Alkali, z. B. 2% Kaliumcarbonat, versetzt wird. Die Temperatur der beginnenden Kohlendioxyd-Reduktion verschiebt sich dann auf etwa 150°, und man beobachtet, beginnend von 170—180°, jetzt nicht nur die Bildung von Methan, sondern auch von höheren gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Es scheidet sich am Ende des Reaktionsrohres zunächst ein farbloses und leicht siedendes, später ein höher siedendes Öl ab, bis sich schließlich paraffin-artige Produkte bilden. Anscheinend entstehen hier die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Benzin-Synthese aus Kohlenoxyd. Das sich abscheidende Öl und Reaktionswasser ist anfänglich neutral oder schwach sauer, späterhin entstehen in zunehmendem Maße saure Reaktionsprodukte mit dem Geruch der niederen Fettsäuren. Die im Reaktionsgas enthaltenen gasförmigen Kohlenwasser-

²⁾ Franz Fischer u. H. Koch, *Brennstoff-Chem.* **13**, 428 [1932].

³⁾ Franz Fischer, H. Tropsch u. P. Diltney, *Brennstoff-Chem.* **6**, 265 [1925].

stoffe haben bei 180—225° eine Kohlenstoffzahl zwischen 1.32 und 1.45. Der günstigste Bereich für die Ölbildung scheint nach den bisherigen Versuchen zwischen 200° und 225° zu liegen, doch lassen sich noch bis etwa 300° höhere Kohlenwasserstoffe im Reaktionsgas nachweisen. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich nur noch Methan (s. Tafel 1).

Die Wirksamkeit des Ruthenium-Katalysators ließ bei diesen Versuchen verhältnismäßig rasch nach, es war dann erforderlich, ihn zu regenerieren. Dies geschieht durch Überleiten eines Luftstroms bei 300—400°.

In einer Vergleichsreihe untersuchten wir den Einfluß der Alkalimenge und der Art des Alkalis auf das katalytische Verhalten des Rutheniums. Wir fanden hierbei, daß ein Zusatz von 0.5% Kaliumcarbonat noch nicht ausreichend war, um dem Ruthenium die ölbildenden Eigenschaften zu verleihen. An einem derart alkalisierten Kontakt bildete sich, ähnlich wie bei dem alkali-freien Ruthenium, nur Methan. Ebenso unwirksam blieb in dieser Beziehung ein Zusatz von Lithiumcarbonat (bis 3%) und Natriumcarbonat (1.5%). Bei Verwendung von Rubidiumcarbonat als Alkalisierungsmittel (3.4%) wurden dagegen, ähnlich wie bei Kaliumcarbonat, höhere gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten. Ein eigentümliches Verhalten zeigte das Ruthenium, als es mit Kaliumaluminat (2.9% AlO_2K) versetzt wurde. Dieser Kaliumaluminat-Kontakt verhielt sich bei der Kohlendioxyd-Reduktion bei 200° zunächst nur methanbildend, und erst, nachdem der Versuch auf etwa 20 Stdn. ausgedehnt war, ließ sich auch die Bildung der Methan-Homologen und das Auftreten von flüssigen Kohlenwasserstoffen beobachten (s. Tafel 2). Bei niedrigerer Temperatur, z. B. 180°, trat auch nach längerer Versuchsdauer (66 Stdn.) eine sichtbare Ölbildung nicht ein, es entstanden dann in geringer Menge saure Reaktionsprodukte.

Die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe am alkalisierten Ruthenium-Kontakt erfolgt, wie wir annehmen, auf dem Weg über das Kohlenoxyd. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß das Reaktionsgas stets geringe Mengen Kohlenoxyd enthält. Der Kontakt besitzt offenbar die Eigenschaft, das Kohlendioxyd zunächst zu Kohlenoxyd zu reduzieren, das dann auf dem Weg über das CH_2 -Radikal zu höheren Kohlenwasserstoffen polymerisiert und hydriert wird in ähnlicher Weise, wie dies bei der Benzin-Synthese angenommen wird⁴). Es bleibe dabei dahingestellt, in welcher Form das Ruthenium als Katalysator vorliegt. In Analogie zu den Metallen der Eisengruppe ist es naheliegend, an die Bildung eines Rutheniumcarbids zu denken, doch ist über die Existenz eines Carbids des Rutheniums bis heute nichts bekannt.

Der Firma W. C. Heraeus danken wir für die leihweise Überlassung der verwendeten Ruthenium-Probe.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchs-Anordnung (Strömungsmesser, Kontakt-Ofen usw.) war die gleiche wie bei der Benzin-Synthese⁵). Das verwendete Ausgangsgasgemisch wurde durch Aufpressen von Flaschen-Kohlensäure und

⁴) Kohlenoxyd wird, wie sich in einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung ergeben hat, in Gegenwart von Ruthenium nicht nur zu Methan, sondern auch zu höheren Kohlenwasserstoffen reduziert. ⁵) s. Brennstoff-Chem. 11, 490 [1930].

Bomben-Wasserstoff im gewünschten Verhältnis hergestellt. Da es bei den Versuchen auf ein völlig kohlenoxyd-freies Ausgangs-Gas ankam, wurde kohlenoxyd-freier Elektrolyt-Wasserstoff verwendet. Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr wurde das Gasgemisch zur Reinigung durch eine Ferricyankalium-Lösung und über aktive Kohle geleitet.

Herstellung des Ruthenium-Kontakts: 3.5 g Ruthenium-Pulver wurden im Silber-Tiegel mit 29.5 g Ätzkali und 3.5 g Kaliumnitrat nach Gutbier und Trenkner⁶⁾ zusammen geschmolzen und etwa 1 Stde. im Schmelzfluß gehalten. Nach Aufnehmen der Schmelze mit Wasser wurde erhitzt und mit einigen ccm Methylalkohol versetzt. Das sich auscheidende schwarze Rutheniumdioxyd wurde nach 24 Stdn. auf einem Glasfritten-Tiegel abfiltriert, zunächst mit salpetersaurem, schließlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Das Dioxyd wird durch das CO₂-H₂-Gemisch leicht reduziert. Für die folgenden Versuche dienten zwei zu Metall reduzierte Proben.

Versuchsreihe 1: 1.7 g Ruthenium wurden mit einer wäßrigen Lösung von 34 mg K₂CO₃ zur Trockne eingedampft und bei 105° getrocknet. Der Kontakt wurde in einem Porzellan-Schiffchen von 15 cm Länge in dünner Schicht ausgebreitet. Die Strömungs-Geschwindigkeit des Ausgangsgases betrug 1 l/Stde. (Versuch 400° 3 l/Stde.) Tafel 1 zeigt die Zusammensetzung der bei 180—400° erhaltenen Reaktionsgase.

Tafel 1: Reduktion von Kohlendioxyd an Ru + 2% K₂CO₃.

Vol.-%	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	N ₂
Ausgangs-Gas	34.7	—	0.3	0.1	63.3	—	—	1.6
Temperatur								
180°	35.8	0.0	0.2	0.6	58.7	2.5	1.32	2.2
225°	37.0	0.1	0.1	0.8	56.3	4.0	1.37	1.7
300°	43.4	0.0	0.1	1.0	33.7	19.8	1.06	2.0
400° (3 l)	40.1	0.0	0.1	2.9	36.1	18.3	1.0	2.5

Versuchsreihe 2: Eine wäßrige Lösung von 0.184 g Aluminiumnitrat kryst. wurde mit Ammoniak in der Hitze gefällt, abgesaugt und ausgewaschen. Das noch feuchte Hydroxyd wurde mit 4.9 ccm n/10-KOH versetzt, mit 1.7 g Ruthenium zur Trockne eingedampft und bei 105° getrocknet. Tafel 2 zeigt die Zusammensetzung des Reaktionsgases bei 200° nach 3 und 22 Stdn. (Strömungs-Geschwindigkeit 1 l/Stde.).

Tafel 2: Reduktion von Kohlendioxyd an Ru + 2.9% AlO₃K.

Vol.-%	CO ₂	sKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -KW	C-Zahl	N ₂
Ausgangs-Gas	34.7	—	0.3	0.1	63.3	—	—	1.6
Stdn.								
3	39.9	0.0	0.0	0.7	45.8	12.2	1.0	1.4
22	35.7	0.0	0.0	0.6	59.9	2.2	1.5	1.6

⁶⁾ A. Gutbier u. C. Trenkner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 45, 166 [1905].