

suchten Pikrate im Schmelzfluß bei 150°, aufgetragen gegen die Anzahl der CH₂-Gruppen im Kation. Die quartären Salze leiten viel besser als isomere, niedriger substituierte Salze. Das Verhalten ist ganz ähnlich dem der entsprechenden Jodide in dem „differenzirenden“ Lösungsmittel Aceton bei v = 100 Liter/Mol., das die nebenstehende Abb. 14 wieder gibt. Die Vermutung, daß die quartären Ammoniumpikrate, die ja in allen Lösungsmitteln die typischsten Vertreter der starken Salze sind, auch im Schmelzfluß nahezu vollständig in Ionen zerfallen, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die $\Lambda\eta$ dieser Salze im Schmelzfluß ähnliche Werte haben wie in verdünnten Lösungen (Tab. 5).

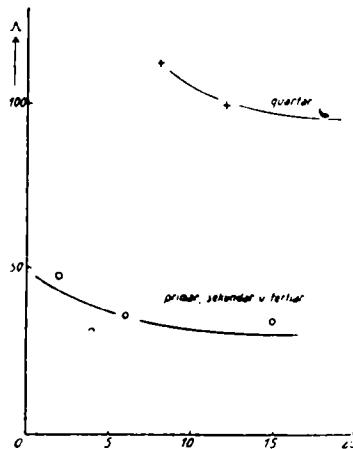


Abb. 14. $\Lambda\eta$ -Werte von Ammoniumpikraten in Acetonlösung in Abhängigkeit der Kationgröße.

Tabelle 5.

Pikrat von	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_11)_4\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_13)_4\text{N}^+$
$\Lambda\cdot\eta$ in Schmelzfluß bei 200°	0,447 0,467 0,446 0,436 0,427 0,418
$\Lambda\cdot\eta$ in unendlich verdünnter Lösung	0,554 0,541 0,524 0,516 0,505 0,486

Nimmt man an, daß die Ionenradien dieser Salze im Schmelzfluß die gleichen sind wie in Lösungen (sie führen in Lösung keine Solvathülle mit sich, was daraus folgt, daß sie der Walden'schen Regel [Teil I dieser Arbeit] gehorchen), so deutet nämlich diese annähernde Gleichheit der $\Lambda\cdot\eta$ darauf hin, daß auch die Ionenzahl pro Mol., also der Dissoziationsgrad im Schmelzfluß, der gleiche ist wie in verdünnter Lösung, vorausgesetzt, daß das Stokesche Gesetz im Schmelzfluß wenigstens annähernd gilt. Nichttetrasubstituierte Ammoniumpikrate haben dagegen im Schmelzfluß viel kleinere $\Lambda\cdot\eta$ als in unendlich verdünnter Lösung.

Auf das Verhalten von in Salzsämelzen gelösten Salzen soll hier nur ganz kurz eingegangen werden. Die Debye-Hückel'schen Korrekturen brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da schon bei unendlicher Verdünnung das gelöste Salz von einer Ionenatmosphäre umgeben ist, die sich bei zunehmender Konzentration des gelösten Salzes zunächst nicht merklich ändert. Kryoskopische Bestimmungen ergaben, daß sich typische starke Salze (auch mehrwertige) in der Regel nahezu vollständig dissoziert in Salzsämelzen

auflösen. Haben gelöstes Salz und Lösungsmittel ein Ion gemeinsam (z. B. NaCl im KCl), so treten die halben osmotischen Effekte auf, woraus früher geschlossen wurde, daß das gelöste Salz undissoziiert sei. Thermodynamische Erwägungen²²⁾ ergeben aber, daß auch bei vollständiger Dissoziation des gelösten Salzes die gleichen Effekte zu erwarten sind, da das gemeinsame Ion zur Gefrierpunktserniedrigung usw. nichts beiträgt. Man kann also aus diesem Befund über den Dissoziationszustand des gelösten Salzes nichts schließen. Dagegen müßte man in Fällen wie PbBr, gelöst in PbCl, bei vollständiger Dissoziation doppelte (nicht dreifache!) Effekte erhalten wie bei völliger Nichtdissoziation, da die beiden Br⁻-Ionen osmotisch wirksam werden. Das Experiment²³⁾ ergab, daß PbBr₂ weitgehend dissoziiert ist. Wenn das schon für dieses Salz, für das ein relativ schwaches Verhalten zu erwarten ist, zutrifft, so darf man auch in Fällen wie NaCl gelöst in KCl, und umgekehrt, eine sehr starke Dissoziation vermuten, was dann natürlich auch für die reinen Salzsämelzen NaCl bzw. KCl der Fall sein muß.

Schlußbemerkung.

Es wurde in der vorstehenden Abhandlung versucht, gestützt auf die neuesten experimentellen Untersuchungen, ein einheitliches Bild vom Verhalten der Salze in Lösungen aller Art zu geben. Daß dieses Bild in allen Teilen von Bestand bleiben wird, darf kaum erwartet werden, da unsere Kenntnisse von den nichtwässerigen Lösungen, trotz der großen darauf verwandten Arbeit, doch noch ganz in den Anfängen stecken. Jedoch ist bemerkenswert, daß aus den neueren theoretischen Ansätzen über die elektrische Ionenwechselwirkung zusammen mit der Berücksichtigung der für gewisse Salze und gewisse Lösungsmittel charakteristischen unvollständigen Dissoziation ein einheitlicher und mit dem energetischen Verhältnis im Einklang zu bringender Überblick über verdünnteste wie konzentrierte Lösungen gewonnen werden kann, der auch früher rätselhafte Anomalien, wie die Leitfähigkeits- und osmotischen Effekte in Lösungsmitteln niedriger Dk mit einschließt. Es wird gezeigt, daß die Grenze zwischen physikalischer und chemischer Ionenwechselwirkung, also zwischen Debye-Hückel-Effekt und Bjerrum'scher Ionenassoziation einerseits und Bildung undissoziierter Moleküle andererseits, in dem experimentellen Verhalten der Lösungen vielfach scharf hervortritt. [A. 99.]

²²⁾ Lewis u. Randall, Thermodynamik, deutsch von O. Redlich, Wien 1927, Kap. 18.

²³⁾ Goodwin u. Kalmus, Physical Rev. 28, 1 [1909].

Über die Einwirkung von Licht auf Acetylen.

Von Dr. H. REINICKE,

Institut für physikalische Chemie, Abteilung Photochemie, Göttingen.

(Eingeg. 24. April 1928.)

W. Hempel und L. Kahl¹⁾ veröffentlichten eine Arbeit über die „Analyse des Acetylengases“. Sie stellten u. a. fest, daß eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung bestimmter Konzentration ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff sei, welcher bekanntlich ein wesentlicher Bestandteil unreinen Ace-

tylengases ist. Auf Seite 54 findet sich dann folgender Satz: „Vielfache Versuche, die so gewonnenen Resultate (s. o.) zur Absorption in Gaspietten zu verwerten, führten zu dem Resultat, daß die Einwirkung des Lichtes von großem Einfluß auf die Resultate war. Zunächst wurde versucht, in einer mit Acetylengas gefüllten

doppelten Gaspiette eine mit Acetylengas gesättigte schwefelsaure Kupfersulfatlösung herzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß selbst im zerstreuten Tageslicht die Kupferlösung beim Stehen immer neue Quantitäten von Acetylen aufnahm.“ Der Gedanke, es handle sich hierbei vielleicht um eine photochemische Reaktion, etwa derart, daß aus Cupri-Ionen unter der Einwirkung des Lichtes Cupro-Ionen entstünden, die mit Acetylen unlösliches Cupro-acetylid bildeten, wurde Gegenstand einer Reihe von Experimentalversuchen, über deren Ergebnis kurz berichtet werden soll*).

Da das aus Calciumcarbid + Wasser gewonnene Acetylen durch Kaliumpermanganatlösung oder Heratol²⁾ nicht weitgehend gereinigt werden konnte, wurde es durch Verseifen von Äthylenbromid mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Als Reaktionsgefäß diente eine sogenannte Schüttelente, wie sie bei organischen Hydrierungen häufig benutzt wird. Als Lichtquellen dienten: Tageslicht, elektrische Lampe von 75 Kerzen in 20 cm Abstand, Eisenbogenlicht im selben Abstand. Das Reaktionsgefäß war mit einem Quecksilbermanometer verbunden, das etwaige Druckänderungen anzeigen sollte.

Oft wiederholte Versuche in dieser Anordnung zeigten, daß das Acetylen unter diesen Bedingungen nicht verändert wird. Ebensowenig Erfolg war zu verzeichnen, wenn statt des aus Glas bestehenden Reaktionsgefäßes ein solches aus Quarzglas verwendet wurde; ferner war gleichgültig, ob das ruhende oder strömende Gas belichtet wurde; auch das aus Carbid dargestellte Acetylen veränderte sich nicht.

Die Hemptischen Beobachtungen können wohl nur so gedeutet werden, daß bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff im Acetylen ersterer durch Licht verändert wird, wodurch natürlich auch Druckschwankungen auftreten.

Warum jedoch die Volumverminderung eines Gemisches von Acetylen und Phosphorwasserstoff durch Absorption mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung gerade das Vierfache des an Phosphorwasserstoff tatsächlich vorhandenen Volumens ausmacht, bleibt ungeklärt.

In diesem Zusammenhang wäre eine weitere Aufgabe, genauer zu studieren, wie sich die verschiedenen Phosphorwasserstoffe photochemisch verhalten. Nach Berthelot und Gaudichon³⁾ bleibt reiner Phosphorwasserstoff, d. h. nicht selbstentzündlicher Wasserstoff von der Formel PH₃, im diffusen Licht unverändert, im Quarzgefäß wird er durch ultraviolettes Licht unter Abscheidung von gelbem Phosphor zersetzt. Der flüssige Phosphorwasserstoff P₂H₄ wird durch Wellenlängen von λ 0,30— λ 0,25 μ zersetzt.

Es zeigte sich dann aber weiter, daß das Acetylen bei Verwendung einer Heraeus-Quecksilberlampe durch Quarzglas hindurch verändert wird. Anfangs wurden außer einem gelben, amorphen Produkt auch farblose Kristalle beobachtet, die, in Wasser leicht löslich, niedrig schmolzen und dabei stechenden Aldehydgeruch verbreiteten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Polymeres des Formaldehyds.

Beim Erhitzen an der Luft nahm die Braunfärbung des Polymerisationsproduktes zu. Es trat ein eigenartiger, etwa an Terpentin erinnernder Geruch auf. Ein

Schmelzpunkt existiert nicht, es tritt allmählich Zersetzung ein. Am Manometer war die Druckabnahme jetzt gut wahrnehmbar. Die Analyse dieses Produktes ergab bei der Kohlenwasserstoffbestimmung für C:H = 12,7 statt 12 für Acetylen. (Die Guajacol-Schwefelsäure-Reaktion fiel positiv aus**)).

Die Versuche über Kondensation bzw. Polymerisation von Acetylen sind ja sehr zahlreich, auch über die Einwirkung von Licht existieren einige Arbeiten⁴⁾.

Die anschließenden Versuche hatten den Zweck, festzustellen, ob reines Acetylen, wie man es durch fraktionierte Destillation bzw. Sublimation im Hochvakuum erhält, bei weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff auch noch diese Veränderung im Ultravioletten zeigt. Apparatur und Skizze im „Experimentellen Teil“.

Zunächst wurde nur Acetylen verwendet, welches durch Verseifen von Äthylenbromid dargestellt worden war, später wurde auch solches aus einer Stahlflasche benutzt, das in Aceton gelöst war, und welches vor Eintreten in die Fraktionierröhren noch eine Reihe von Waschflüssigkeiten zu passieren hatte. Die Versuche ergaben, daß dieses weitgehend getrocknete und von Luftsauerstoff befreite Acetylen im Ultravioletten sich polymerisiert. Die Analyse ergab obiges Verhältnis. Die Drucke, unter denen das Gas während der Belichtung stand, schwanken je nach der eindestillierten Acetylenmenge zwischen 1 und 10 Atm.

Die Abscheidung von Kohle nach Römer^{4a)} wurde nie beobachtet; die von Thiele^{4c)} beobachteten farblosen Kristalle sind wohl identisch mit dem hier festgestellten polymeren Aldehyd, das sich beim Bestrahlen von feuchtem Acetylen bildet.

Die Polymerisation ist kein Wärmeeffekt, obwohl in der verwendeten Quecksilberlampe immerhin eine mittlere Temperatur von 150° herrscht. Wird das Reaktionsgefäß während der Belichtung dauernd mit Wasser von 12° gekühlt, so tritt trotzdem Polymerisation ein. Die Veränderungen blieben indessen aus, wenn das Quarzgefäß durch ganz dünnes Asbestpapier vor den Strahlen geschützt wurde. Ebensowenig fand Umsetzung statt, wenn das Gas durch Uviolglas belichtet wurde statt durch Quarz; also muß die wirksame Wellenlänge unter 300 μ liegen.

Der Gedanke, die Polymerisation ginge vielleicht über Benzol zu höheren Kohlenwasserstoffen, führte zu Untersuchungen über die Veränderung von Benzoldampf durch ultraviolette Strahlen, jedoch wurden hierbei keine festen Produkte erhalten.

Die Herstellung größerer Mengen dieses Polymerisationsproduktes scheitert vorläufig daran, daß das Produkt sich zunächst an der Wand des Quarzgefäßes abscheidet und dadurch die wirksamen Strahlen abschirmt. Erst wenn man größere Mengen des Stoffes erhalten hat, wird man entscheiden können, wie weit er mit dem von anderen Autoren beschriebenen Cupren identisch ist. So interessant das Problem ist, so schwierig sind jedoch die Untersuchungen, da nur wenige physikalische Eigenschaften dieser hohen Kohlenwasserstoffe zur Ermittlung dieses amorphen Polymerisationsproduktes herangezogen werden können. (Es erwies sich als unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.)

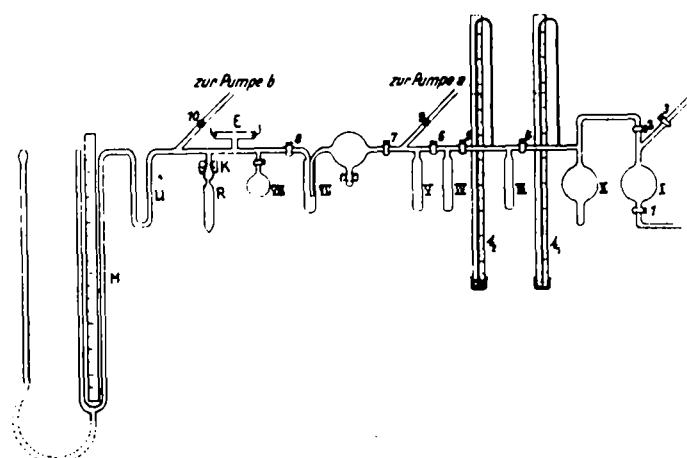
*) Entsprechende Versuche mit Natriumhypochloritlösung wurden nicht gemacht.

**) Siehe hierzu: Pfyl, Reif und Hammer, Ztschr. Unters. Lebensmittel 42, 218—225 [1921].

Wenn Bates und Taylor⁴⁾ behaupten, daß das Acetylen sowohl durch ultraviolettes Licht als auch durch angewandte Quecksilberatome polymerisiert wird, und sie das entstehende Produkt kurzweg als Cupren bezeichnen, so ist letzteres durch nichts bewiesen.

Kurzer experimenteller Bericht.

Als Hochvakumpumpe wurde eine solche von Hanff und Buest, Modell 3, benutzt, welche sich als vorzüglich erwies. Die Anordnung war wie nachstehende Skizze zeigt:



Die Apparatur war von Hahn 1 bis zum Manometer M Glas an Glas verblasen, der Innendurchmesser der Glasrohre betrug 10 mm, die Kondensationsgefäße III, IV, V und VII waren 18 cm lang bei 20 mm Durchmesser, die Vorratskugeln I, II und VI hatten etwa 1500 ccm Inhalt, die Meßkugel VIII das Volumen von 1070,55 ccm. Zunächst wurde, während die Hähne 1 und 3 geschlossen waren, die gesamte Apparatur ausgepumpt, dann Hahn 2 geschlossen und durch die Kugel I von 1 nach 3 das wie früher erwähnte, aus Äthylenbromid gewonnene Acetylen längere Zeit hindurchgeleitet, danach 1 und 3 geschlossen, das Vorratsgefäß II mit flüssiger Luft gekühlt, 4 geschlossen, 2 geöffnet und das einströmende Acetylen ausgefroren. Das Tensionsrohr t_1 zeigte gegen t_2 an, ob noch größere Mengen Luft neben dem Acetylen vorhanden waren. Nach einiger Zeit wurde 7 geschlossen, 4 geöffnet und etwa noch vorhandene Luft abgepumpt; um zu vermeiden, daß Feuchtigkeit in den eigentlichen Reaktionsraum kam, geschah das Abpumpen durch die Rohrleitung a, die direkt zur Pumpe führte. Dann wurde die flüssige Luft unter II durch Äther-Kohlensäure (-78°) ersetzt und, nachdem ein Teil des Acetylens verdampft und abgepumpt war, 5 geschlossen, der größte Teil des Acetylens in III mit flüssiger Luft kondensiert, danach 4 geschlossen. Der in II verbliebene Rest konnte sich dann beim Öffnen von 2 nach 1 hin verteilen. Diese Operation wurde von II bis V wiederholt, bis schließlich das immer reiüere Acetylen in den Teil der Apparatur gelangte, der durch Erhitzen des Glases bis zum Auftreten der Na-Klamme und fortwährendes Pumpen viele Stunden hindurch (und zwar durch b zur Pumpe) besonders getrocknet worden war, also ab VI. Um die Acetylenmenge bzw. den Druck im Reaktionsgefäß bestimmen zu können, war noch die Kugel VIII eingeschaltet, deren Volumen durch Auswägen mit Wasser bestimmt worden war. Das eigentliche Reaktionsgefäß R war ein Quarzglaszylinder von 75 ccm Inhalt, der durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung angesetzt war. Zur Prüfung des Vakuums diente das Entladungsrohr E, dessen Al-Elektroden 20 cm Abstand voneinander hatten und welches durch einen Funkeninduktor von etwa 6 cm Funkenschlagweite betrieben wurde. Das Acetylen wurde jetzt noch einmal destilliert, und zwar von VII nach R, dann während der Kondensation und gleichzeitigen Abpumpens an der Capillare K abgeschmolzen. Dann wurde

das Gefäß R in die von Coehn und Becker⁵⁾ beschriebene Quecksilberlampe gehängt und durchschnittlich eine Stunde bei 6–7 Amp. Lampenbelastung belichtet. Meistens setzte die Reaktion bereits nach wenigen Minuten ein, erkennbar an der Fluoreszenz des Quarzgefäßes. Die Lampe war so eingerichtet, daß das Reaktionsgefäß durch fließendes Wasser gekühlt werden konnte. Die Kugel VI, welche unten ein Phosphorpenoxydgefäß trug, wurde nur im Anfang dieser Versuchsreihe verwendet, später ganz herausgeschnitten.

Bei den Versuchen mit Acetylen, das einer Bombe entnommen war, lagen die Verhältnisse nur insofern anders, als das Gas vor Eintritt in die Vakuumapparatur noch eine Reihe von Waschflüssigkeiten zu passieren hatte (Gasfalle [mit Äther-Kohlensäure gekühlt], Natriumhypochlorit, alk. Bleinitratlösung, schwefels. Kupfersulfatlösung, Calciumchlorid zum Vortrocknen, nochmals Gasfalle [mit Äther-Kohlensäure gekühlt]).

Zusammenfassung.

I. Die Hemptzsche Angabe in der Ztschr. angew. Chem. 1898, S. 53–55, bezüglich der Acetylengasabsorption durch schwefelsaure Kupfersulfatlösung im Lichte kann nicht als Einwirkung des Lichtes auf das Gemisch C_2H_2 – $CuSO_4$ angesehen werden, vielmehr ist sie als Zersetzung des beigemengten Phosphorwasserstoffs zu deuten.

II. Als Ergebnis der qualitativen Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf Acetylen ist zu nennen:

- sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Acetylen wird durch Tages- oder Sonnenlicht nicht verändert, weder in Glas- noch in Quarzgefäßen. Polymerisation tritt erst auf, wenn man zum Bestrahen Quecksilberlicht verwendet, und zwar sind nur Strahlen wirksam mit kleinerer Wellenlänge als $300 \mu\mu$.
- Die Polymerisation erfolgt sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei höheren Drücken, und zwar bei Zimmertemperatur.
- Sauerstoff und Feuchtigkeit stören den Prozeß, letztere unter Aldehydbildung.

Meinen Dank spreche ich aus Herrn Prof. Dr. Coehn für die Anregung zu dieser Untersuchung, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die freundlichst zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel, dem Sauerstoffwerk Hannover-Herrenhausen für kostenlose Überlassung der flüssigen Luft.

[A. 136.]

Literatur.

- W. Hempt u. L. Kahl, Ztschr. angew. Chem. 11, 53–55 [1898].
- Ullmann, Enzyklopädie, Bd. I, S. 139.
- D. Berthelot u. H. Gau dechon, Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1243–1245.
- Es kommen hier vor allem in Frage:
 - Römer, LIEBIGS Ann. 233, 183 [1886].
 - W. A. Bone u. J. Wilson, Proc. Chem. Soc. 197, 155–156 [1897/98].
 - H. Thiele, Ztschr. angew. Chem. 22, 2472–2484 [1909].
 - Berthelot u. Gau dechon, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1169, 1327.
 - Bates u. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2438–2456.

Eine ausführlichere Literaturzusammenstellung über Polymerisation und Kondensation von Acetylen befindet sich bei der „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“.

⁵⁾ Coehn u. Becker, Ztschr. physikal. Chem. 70, 106, sowie Coehn u. Grote, Nernst-Festschrift 1912.