

508. F. Haber. Theorie der pyrogenen Reactionen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

[I. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.]

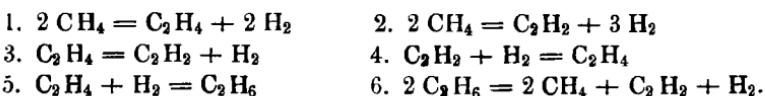
(Eingegangen am 10. November.)

Auf Anregung H. Bunte's habe ich mich im Jahre 1895 mit Untersuchungen technologischen Charakters über Vergasung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen befasst. Im Fortgang der Versuche sah ich mich veranlasst, eine Reihe von Fragen von allgemeinem wissenschaftlichen Interesse zu untersuchen. Dieser Theil der Materie ist in den folgenden Mittheilungen kurz dargestellt. Die ausführliche Behandlung, insbesondere alles experimentelle Material, findet sich an anderer Stelle<sup>1)</sup>.

Berthelot<sup>2)</sup> hat vor vielen Jahren eine allgemeine Theorie der pyrogenen Reactionen aufgestellt, deren Hauptsätze die folgenden sind:

1. Die pyrogenen Reactionen sind sowohl Aufbau- als Abbau- Reactionen. Die Aufbaureactionen — und nur diese — führen zur Bildung von Kohle, indem unter fortschreitender Wasserstoffabspaltung immer complexere Kohlenwasserstoffe entstehen. Der Zerfall eines Hydrocarburs in Kohlenstoff und Wasserstoff findet niemals statt.

2. Die Aufbau- und Abbau- Reactionen begrenzen sich gegenseitig, indem die entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe wieder zerfallen, die niederen wieder sich zu höheren aufbauen. Das Ergebniss ist ein complicirtes Gleichgewicht zwischen einer grösseren Anzahl von Hydrocarburen. Für die Zersetzung des Methans z. B. ist der Vorgang durch folgende Gleichungen dargestellt:



3. Die Aufbaureactionen bestehen sowohl in Vereinigungen von Kohlenwasserstoffen mit elementarem Wasserstoff als in Vereinigungen mehrerer Kohlenwasserstoffmoleküle zu einem grösseren; von den Abbaureactionen gilt mutatis mutandis das Gleiche.

<sup>1)</sup> Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen von F. Haber, Habilitationsschrift, München 1896 bei R. Oldenbourg. Abdrucke einzelner Theile sind erschienen im Journal für Gasbel. u. Wasserversorgung 1896, Journal de l'éclairage au gaz 1896, Journal of gas lighting 1896.

<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. Chim. Phys. 1896 [IV] 9, 413 ff., 1867 [IV] 12, 1 ff., 1869 [IV] 16, 143 ff., 1877 [V] 10, 169; sowie Essai de Mécanique chimique, Paris 1879, an mehreren Stellen, namentlich Bd. II, 119 ff.

In dieser Theorie lässt sich bei näherer Betrachtung ein befriedigender Inhalt nicht finden.

Der erste Satz ist eine willkürliche Deutung des Umstandes, dass bei Vergasungen von Kohlenwasserstoffen mit fortschreitender Temperatur immer graphitartigere Nebenproducte entstehen, dass aber niemals ein wasserstofffreier Koke gewonnen wird.

Der zweite Satz ist überhaupt unklar. Gleichgewichte müssen ihrem Wortsinne nach einen bleibenden Zustand bei bleibenden äusseren Bedingungen darstellen. Die Kohlenwasserstoffgemenge, welche man bei hoher Temperatur aus Methan, Aethylen oder anderen Hydrocarburen erhält, sind aber bei constanter hoher Temperatur und constantem Druck nicht unverändert beständig. Das Verhältniss der Gleichgewichte ferner zu der Temperatur ist schlechterdings dunkel, auch ist Berthelot's Beispiel, das Methangleichgewicht, unvereinbar mit der Benzolbildung aus Acetylen, die nach Berthelot's eigener Anschauung nicht durch den entgegenlaufenden Process begrenzt ist, und schliesslich umfassen diese Gleichgewichte, wenn man ihre Prinzipien consequent anwendet, eine Unzahl Körper, da auf der einen Seite Koke und Theer, auf der anderen Wasserstoff und Methan die Endglieder bilden: Körper, von denen die Beobachtung so gut wie nichts finden lässt. Aber nicht nur das Gleichgewicht der Reactionen Berthelot's, der einfache Thatbestand ihres Zustandekommens im Sinne von Berthelot's drittem Satz, muss angesichts der Lücke, welche zwischen dem flüssigem hochmolekularen Theer und den einfachen Kohlenwasserstoffen des Gases sich öffnet, angefochten werden. Es ist vollkommen unnatürlich, hier ein System sich begrenzender Reactionen anzunehmen und es ist naheliegend, Reactionen zu präsumiren, welche in entgegengesetzten Richtungen ablaufend, zu diesen heterogenen Endkörpern führen.

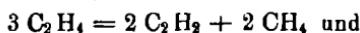
Die Begründung der Berthelot'schen Theorie durch experimentelles Material ist mangelhaft. Nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und aliphatische mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen<sup>1)</sup> sind studirt und zwar im Wesentlichen nur in qualitativer Weise. Die Versuche sind vielfach mit ruhendem Gas ausgeführt, was zu verwerfen ist, da die Umsetzungsproducte des allmählich zerfallenen Ausgangsmaterials bei dieser Versuchsanordnung weiter erhitzt und weiter verändert werden, sodass verwickelte und unklare Reactionsverhältnisse entstehen.

Von den Versuchen mit Kohlenwasserstoffen im strömenden Zustande wird a priori statuirt, dass sie mit den Ergebnissen, die an ruhendem Gase zu gewinnen sind, übereinstimmende Resultate liefern,

<sup>1)</sup> Ein Versuch mit Pentan und Amylen ist gelegentlich erwähnt, aber nur sehr flüchtig behandelt und für die Theorie nicht nutzbar gemacht.

was einmal nicht richtig ist — Aethylen und Wasserstoff liefern z. B. bei andauernder Erhitzung prozentuale Mengen von Aethan, die man bei strömenden Gasen nicht erreichen kann — andererseits, so weit es zutrifft, eine schlechte Basis für die Versuche mit strömenden Gasen darstellt, weil es gerade darauf ankommt, die Versuche so zu führen, dass die Mängel der Erhitzung im Ruhezustand vermieden und sekundäre Umsetzungen der ersten Reactionsprodukte gehindert werden.

Nach Berthelot hat Vivian B. Lewes<sup>1)</sup> die Theorie der pyrogenen Zersetzung behandelt. Lewes beschränkt sich auf die niedersten Glieder der aliphatischen Reihe, auf die Kohlenwasserstoffe mit einem bis zwei Kohlenstoffen im Molekül. Er giebt Berthelot's Gleichgewichte auf, betrachtet die Abbaureactionen als Zerfallsreactionen und die Aufbaureactionen als Acetylenpolymerisationen. Die Umsetzung des Aethylen entspricht nach ihm den Gleichungen



Die Beweisführung leidet an der Schwäche, dass die Acetylenquantitäten, welche diesen Gleichungen entsprechen, nicht entfernt erhalten werden, sondern statt dessen theerige und koksartige Körper, deren Bildung durch Polymerisation von primär gebildetem Acetylen nur vermutet werden kann. Interessant ist der Nachweis, dass die Acetylenmenge mit wachsender Verdünnung des zersetzen Kohlenwasserstoffs durch indifferentes Gas steigt, für die Richtigkeit der Lewes'schen Formeln aber wird dadurch nur unter der unbewiesenen Voraussetzung etwas ausgemacht, dass die Zersetzungsgleichung für concentrirtes und verdünntes Gas die gleiche ist. Die Lewes'schen Darlegungen sind wesentlich bestimmt, seine Flammentheorie zu stützen, nach welcher das Leuchten der Kohlenwasserstoffflamme auf spontanem Zerfall des Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff in der leuchtenden Flammenzone beruhen soll.

Aus der interessanten Beobachtung, dass von der Flammenbasis bis zur leuchtenden Zone eine beständige Abnahme an »schweren« lichtgebenden Kohlenwasserstoffen, soweit diese nicht Acetylen sind, und eine beständige Zunahme an Acetylen stattfindet, deducirt Lewes, dass nur das Acetylen das Leuchten der Flamme bewirke. Dabei ist vergessen, dass im unteren Flammentheil theerige, in der Hitze dampfförmige Producte entstehen, deren Uebergang in koksartige Producte jedenfalls den grösseren Theil des in der leuchtenden Zone glühenden Kohlenstoffs liefert.

<sup>1)</sup> Proceedings Royal Society 1894, Bd. 55 S. 91, und 1895, Bd. 57 S. 450, Journ. Chem. Soc. 61, 322, sowie nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung erschienen im Journ. Chem. Soc. 1896, S. 226.

Die Versuche, welche ich unternahm, betrafen wesentlich die Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Moleköl.

Für ihre Ausführung maassgebend waren folgende Gesichtspunkte:

Es musste ein Kohlenwasserstoff gewählt werden, der einigermaassen stabile Zersetzungspredkte erwarten liess; seine Zersetzung musste im strömenden Zustande bei genau bekannter Temperatur erfolgen, die Reaction auf der ersten Stufe festgehalten, und alle Zersetzungspredkte mussten quantitativ bestimmt werden. Das Normal-Hexan schien geeignet und wurde vor anderen Hydrocarburen bevorzugt, um gleichzeitig die von Armstrong u. Miller<sup>1)</sup> aufgeworfene Frage zur Entscheidung zu bringen, ob Hexan unter dem Einfluss hoher Temperaturen unter Wasserstoffabspaltung in Benzol übergeht.

Diese Frage war von technologischem Interesse und wurde meiner Beachtung insbesondere von H. Bunte nahegelegt.

H. Bunte<sup>2)</sup> hat bei seinen Studien über Carburation von Leuchtgas festgestellt, dass Benzol das vorzüglichste Aufbesserungsmittel für Leuchtgas ist. Von geringerer Wirksamkeit, aber gleichfalls werthvoll, ist für diesen Zweck der Petroläther. Es konnte sein, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, welche den Petroläther bilden, im unteren Flammentheil unter dem Einfluss der Hitze in aromatische Producte übergingen. In diesem Falle besässen also trotz der Verschiedenartigkeit der dem Gas einverleibten Substanz der Vorgang der Leuchtkraftaufbesserung bei Benzol und Petroläther die gleiche Ursache.

Aus den Versuchen mit Hexan ergab sich Veranlassung, das Verhalten des Trimethyläthylens, Acetylens und Benzols zu studiren.

Diese Versuche haben mich zu den folgenden Anschauungen über die pyrogenen Reactionen höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe geführt, welche von denen Berthelot's wesentlich abweichen.

Wenn aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Moleköl wenige Secunden auf 600—800° erhitzt werden, so unterliegen sie einer typischen Reaction: sie spalten sich in kleinere Moleküle. Bei dieser Spaltung wird weder Wasserstoff noch Kohlenstoff in elementarer Form frei. Es verschiebt sich vielmehr ein Wasserstoffatom von seiner Bindungsstelle zum benachbarten Kohlenstoffatom, während die Bindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen gelöst wird. So liefert Hexan Amylen und Methan. Während in der aromatischen Reihe die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gegen Hitze fester als die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist, ist in der aliph-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1886, 74 ff.

<sup>2)</sup> Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1893, 442.

tischen Reihe das Umgekehrte der Fall. Benzol zerfällt viel schwerer durch Hitze als Hexan; und, wenn es zerfällt, entstehen nicht zwei kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle, sondern Dipheyl und freier Wasserstoff. Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit 1 und 2 Kohlenstoffatomen im Molekül stellt einen isolirten Specialfall unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen dar, weil bei ihren Gliedern der Zerfall in zwei kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle ohne Freiwerden von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht möglich ist. Diese Gesetzmässigkeit verknüpft die pyrogenen Reactionen bei beginnender Rothgluth mit den Beobachtungen, welche man über Zersetzung aliphatischer höherer Körper bei etwas niederer Temperatur gemacht hat. Vohl<sup>1)</sup> merkt an, dass beim Ueberhitzen der Dämpfe höherer Kohlenwasserstoffe, die er aus amerikanischem Petroleum herausfractionirt hatte, Wasserstoff nur auftrat, wenn die Temperatur des Zersetzungsröhres sehr hoch und die Gasgeschwindigkeit klein war. Thorpe und Young<sup>2)</sup> erzielen das gleiche Ergebniss bei ihren schönen Versuchen über die Paraffindestillation, und Engler<sup>3)</sup>, der vielfach in Gemeinschaft mit seinen Schülern Braunkohlentheeröle und Petroleum-fractionen in derselben Weise wie Thorpe und Young das Paraffin unter Druck überhitzte, machte dieselbe Beobachtung. Auch die Analyse der Gase, welche beim Druckdestillationsverfahren der Riebeck'schen Montanwerke entstehen, lehrt das Gleiche. Sehr kleine Mengen Wasserstoff, entsprechend einer ihrem Umfang nach unerheblichen Nebenreaction, treten indessen aus später zu erörternder Ursache stets neben den Kohlenwasserstoffen auf.

Der Charakter des Zerfalls als Spaltung unter Wasserstoffverschiebung ist also bei beginnender Rothgluth derselbe wie bei etwas niederen Temperaturen. Die Stelle, an welcher er eingreift, ist aber eine andere. Bei Thorpe und Young finden wir Zerfall in zwei Moleküle von annähernd gleicher Grösse, während bei den pyrogenen Reactionen Zerfall in Moleküle von durchaus ungleicher Grösse stattfindet. Es werden stets Moleküle mit ein und zwei Kohlenstoffatomen bei beginnender Rothgluth abgesprengt, dabei gilt weiter die Gesetzmässigkeit, dass beim Zerfall gesättigter Kohlenwasserstoffe das kleinere Sprengstück paraffinisch, das grössere olefinisch ist. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen im Molekül, sowie die von Acetylen und Acetylenhomologen findet schwer statt. Die Bildung von Aethan als Sprengstück tritt stets gegen diejenige von Methan zurück, falls überhaupt Aethan gebildet wird. Die Sprengung der Kohlenstoffkette am Ende unter Entstehung einer Doppelbindung im Molekül des grösseren Sprengstücks bestätigt

<sup>1)</sup> Dingler's polytechn. Journ. 1865, Bd. 177, S. 69.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 1. <sup>3)</sup> Privatmittheilung.

sich an den Arbeiten von H. E. Armstrong und Miller, welche in Oelgascondensaten von aliphatischen Producten nur Spuren einiger höherer Paraffine neben einem Röthgluth - Olefinen der fünften bis siebenten Reihe entdeckten. Die geringe Neigung zur Bildung zweifach ungesättigter Sprengstücke leuchtet aus einer Angabe Pruniers<sup>1)</sup> ein, der als günstigste Bedingungen für die Crotonylenbildung aus Gasolin rasches Durchleiten des Dampfstromes durch ein merklich unter Rothgluth gehaltenes Rohr empfiehlt und unter diesen als besonders vortheilhaft erkannten Verhältnissen noch une dizaine de grammes Ausgangsmaterial benötigt, um durch das leicht erkennbare Tetrabromid des Crotonylens die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffs darzuthun.

Die Angaben von Andrews und Norton<sup>2)</sup> lehren dasselbe.

Es wäre erfreulich, wenn diese Reaction thermodynamisch sich betrachten liesse. Leider ist dies nicht möglich, da die freie Energie der Kohlenwasserstoffe unbekannt ist. Man muss deshalb sich genügen lassen, zu constatiren, dass sie unter Wärmeverbrauch verläuft, da aus einem Kohlenwasserstoff mit der Verbrennungswärme  $V_n$  <sup>3)</sup>

$$V_n = A + B_n$$

worin  $n$  die Anzahl der Koblenstoffatome im Molekül angibt, zwei Kohlenwasserstoffe mit einer Summe der Verbrennungswärmen

$$V_{n-s} + V_s = A_1 + A_2 + B_n$$

entstehen, wobei

$$A_1 + A_2 \geq A,$$

da die Constante A (bezw.  $A_1$  und  $A_2$ ) für Paraffine + 532 K, für Olefine + 160 K, für Acetylene — 70 K beträgt.

Man kann, wenn man will, darin einen Ausdruck jenes allgemeinen Naturprincipes sehen, welches lehrt, dass überall, wo das Gleichgewicht eines Systems durch Energiezufuhr einseitig geändert wird, Vorgänge bestrebt sind zu Stande zu kommen, welche dieser Aenderung des Gleichgewichts entgegenlaufen.

Diese Spaltungen machen die eine Seite der pyrogenen Reactionen aus. Sie führen zur Bildung der niedrig molekularen gasförmigen Körper. In ganz abweichender Richtung verläuft eine andere Reihe von Reactionen, welche die Entstehung von Theer und Koke veranlassen.

Die bei der Sprengung entstehenden, grösseren, ungesättigten Moleküle treten unter Bildung complexerer Substanzen zusammen. Polymerisirung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird bekanntlich durch mannigfache, häufig ganz geringfügige Einflüsse hervorgerufen und verläuft um so leichter, je kohlenstoffreicher die Hydrocarbure.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 76, 1410. <sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ., Bd. 8, S. 1.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, S. 380.

sind. Die hohe Temperatur löst also hier nur eine Reaction aus, deren Zustandekommen durch die chemische Natur der Körper sehr begünstigt ist.

Condensation und Sprengung lassen sich nur in seltenen Fällen reinlich auseinanderhalten. Ein höherer ungesättigter Kohlenwasserstoff wird je nach den Bedingungen erst Condensation und alsdann Spaltung erleiden oder umgekehrt, bei Kohlenwasserstoffen, bei welchen die Abspaltung eines Endgliedes einen sehr instabilen Rest hinterlässt, wird die Absprengung mit der Vereinigung der Reste in eine Reaction zusammenlaufen. Bei der Vereinigungsreaction finden offenbar auch Verschiebungen im Kohlenstoffgerüst statt. Trimethyläthylen z. B. erscheint nach seiner Constitution ausschliesslich befähigt, eine Methylgruppe als Methan abzusprengen, Aethylen, dessen Entstehung bei dem olefinischen Charakter des Körpers begünstigt wäre, kann ohne tiefgreifende Veränderung des Kohlenstoffgerüstes nicht gebildet werden. Die Beobachtung lehrt indessen, dass viel Aethylen entsteht.

Zu den möglichen Veränderungen im Bau der ungesättigten Reste gehört auch der Uebergang in aliphatische ringförmige Gebilde (Trimethylen, Tetramethylen etc.). Das Auftreten solcher Körper bedingt bei der Gasanalyse eine grosse Schwierigkeit. Sie lassen sich nämlich von den höheren Paraffinen nicht trennen. Ihr Vorhandensein ist bislang immer übersehen worden; es lässt sich indessen mit Hölfe einer einfachen Betrachtung feststellen. Wenn man ein Gemenge von Paraffinen mit Wasserstoff gasanalytisch verbrennt, so ergiebt sich, wenn man mit

C die Contraction bei der Verbrennung;

K die gebildete Kohlensäure;

$V_0$  den für die Verbrennung verbrauchten Sauerstoff;

$x$  die Sauerstoffmenge, welche von demjenigen Volumen des Kohlenwasserstoffgemenges verbraucht wird, welches 1 ccm  $\text{CO}_2$  liefert;

$\alpha$  die mittlere Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül der Kohlenwasserstoffe;

H den elementaren Wasserstoff, welcher neben den Kohlenwasserstoffen vorhanden ist

— sämtlich dem Volumen nach — bezeichnet,

$$H = \frac{2}{3} \left( C + K - xK - \frac{K}{\alpha} \right)$$

$$H = \frac{2}{3} (V_0 - xK),$$

$$ax = 1.5\alpha + 0.5,$$

(für Olefine ist  $ax = 1.5\alpha$ , für Acetylene  $ax = 1.5\alpha - 0.5$ ), sonach

$$H = \frac{2}{3} (C + K - xK - 2xK + 3K) = \frac{2}{3} (C + 4K - 3xK),$$

$$3V_0 - 3xK = C + 4K - 3xK,$$

$$3V_0 = C + 4K,$$

während für Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ ,

$$3 V_0 = C + 4K - \frac{K}{\alpha},$$

für Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$

$$3 V_0 = C + 4K - \frac{K}{2\alpha}$$

sich ergibt.

Man kann also mit Schärfe feststellen, ob nur Paraffine neben Wasserstoff vorhanden sind, oder ob noch andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind, indem man beobachtet, ob

$$3 V_0 = C + 4K \text{ oder}$$

$$3 V_0 > C + 4K$$

ist. Nimmt man die Bestimmung dieser Beziehung an einem Gasrest vor, dem durch Behandlung mit Kalilauge, Pyrogallol, Bromwasser und Kupferchlorür alle absorbirbaren Gasbestandtheile entzogen sind, so können neben den Paraffinen nur Glieder einer Kohlenwasserstoffreihe vorhanden sein, welche durch die absorbirenden Agentien nicht entfernt werden können. Hat man weiterhin Sorge getragen, Benzol und seine Homologen auszuschliessen, so bleibt keine andere Wahl, als die regelmässig wiederholte Erfüllung der Ungleichheit

$$3 V_0 > C + 4K$$

auf das Vorhandensein von ringförmigen Kohlenwasserstoffen der Gruppe  $C_nH_{2n}$  zu deuten, deren Widerstandsfähigkeit gegen Brom bekannt, und deren Entfernung mit rauchender Schwefelsäure nicht möglich ist, da diese höhere Paraffine in einem sehr erheblichen Umfange aufnimmt und dem Gase entzieht<sup>1)</sup><sup>2)</sup>.

Dies sind die Vorgänge bei 600—800°. Oberhalb dieses Intervalls bei kurzdauernder Erhitzung auf 900—1000° gelingt es nicht mehr die erste Stufe der Reaction festzuhalten; die Condensationsproducte spalten von Neuem Endglieder ab und liefern auf der anderen Seite weitere complexere Condensate; es entstehen Koke und Theer. Ringförmige Kohlenwasserstoffe finden sich nicht mehr im Gasrest, von Paraffinen tritt nur Methan, von Olefinen nur Aethylen auf. Gleichzeitig kommt eine neue Reaction hinzu: Die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist nicht mehr stabil, und elementarer Wasserstoff tritt als Sprengstück auf. Damit ist auch der Beginn des Zerfalls jener einfachen Gase gegeben, welche nicht über zwei Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> Auf dieses Verhalten der Paraffine gegen Schwefelsäure wurde ich vor längerer Zeit von C. Engler aufmerksam gemacht.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung, ob ein Gasrest der Bedingung

$$3 V_0 = C + 4K$$

genügt oder nicht, ist, wie ich meine, sehr wichtig für zahlreiche Fälle, in welchen man bisher die Kohlenwasserstoffe des Gasrestes schlankweg als Paraffine angesehen hat.

atome im Molekül enthalten. Das Reactionsbild wird dadurch ein höchst verwickeltes. Nur Methan ist noch vollständig beständig. In wieweit Additionen von elementarem Wasserstoff statthaben, ist schwer zu sagen. Aethylen und Wasserstoff bilden kein Aethan, da dieses im Gas nicht nachweisbar ist; ob Acetylen und Wasserstoff Aethylen in merklichem Umfange ergeben, steht dahin. Ich habe bei  $800^{\circ}$  aus Acetylen nur ganz kleine Mengen Aethylen neben viel Wasserstoff und viel unverändertem Ausgangsmaterial erhalten. Lewes will bei  $1000^{\circ}$  procentual erhebliche Aethylenbildung gefunden haben. Ob bei der Bildung der theerigen Producte Wasserstoffaddition mit stattfindet, darüber lässt sich nichts ermitteln.

Jedenfalls findet keinerlei Gleichgewicht oder Begrenzung von Reactionen statt, wie es Berthelot annimmt, sondern in allen wesentlichen Punkten striktes Auseinanderlaufen der Reactionen nach entgegengesetzten Endkörpern zu.

Rückwärtsblickend wird man erklärlich finden, dass die Reaction der Wasserstoffabspaltung bei  $600^{\circ}$ — $800^{\circ}$  nicht vollständig ausbleibt, sondern nur sehr geringfügig ist. Auf dem Boden der kinetischen Gastheorie stehend, wird man in jenen bei  $600$ — $800^{\circ}$  Wasserstoff liefernden Molekülen diejenigen sehen, deren Geschwindigkeit wesentlich über die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle hinausgeht. Geht man mit der Temperatur über  $1000^{\circ}$  hinaus, so ändern sich gegenüber den Verhältnissen bei  $900$ — $1000^{\circ}$  nur die relativen Mengen von Wasserstoff zu Methan und Aethylen im Gase — indem die Wasserstoffmenge procentual stark wächst, die procentuale Menge der Hydrocarbure abnimmt — und die Consistenz der festen Vergasungsproducte, da in dem Gemenge von Theer und Kohle der Theer fast vollständig zurücktritt: beides Erscheinungen, die auf dem Boden der vorstehend entwickelten Anschauungen als naturgemäß und leicht verständlich erscheinen.

Es erübrigt auf die Frage der Aromatisirung von Grenzkohlenwasserstoffen und auf die Rolle des Acetylen einzugehen.

Ein unmittelbarer Uebergang von Hexan in Benzol findet nicht statt, weil die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung fester als die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ist. Indessen wird sowohl bei  $600$ — $800^{\circ}$  als bei  $900$ — $1000^{\circ}$  etwas Benzol, entsprechend einer Nebenreaction, gebildet. Diese Bildung findet aber im gleichen Umfang beim Trimethyläthylen statt, hat also nichts zu thun mit der geradlinigen sechsgliedrigen Hexankette, sondern ist eine Aufbaureaction aus einem Spaltstück, welches sowohl dem Hexan als dem Trimethyläthylen zukommt. Dies Spaltstück ist jedenfalls das Acetylen. Acetylen nimmt eine Sonderstellung unter den Kohlenwasserstoffen ein, insofern es bei allen Vergasungen und bei allen Temperaturen und zwar stets in kleiner procentualer Menge auftritt. Es ist auf der einen Seite in

concentrirtem Zustande sehr labil, indem es bei  $630^{\circ}$  sich leicht und energisch polymerisirt, bei  $800^{\circ}$  schon grosse Mengen Wasserstoff abspaltet; aber auf der anderen Seite ist es in starker Verdünnung jedem anderen Kohlenwasserstoff an Beständigkeit überlegen, ja es bildet sich nach Berthelot bis zu einem Partialdrucke, mit welchem es bei  $600-1000^{\circ}$  nicht beständig ist, in der Zone des Lichtbogens. Nach Lewes ist dies Anwachsen des Partialdruckes, bis zu welchem Acetylen im Gase beständig ist, aber kein stetiges, sondern es findet ein Minimum bei den Temperaturen statt, welche im leuchtenden Flammentheil einer Leuchtgasflamme bestehen. Diese eigenbümmlichen Verhältnisse bedürfen weiterer Erforschung. Jedenfalls steht fest, dass bei  $600-800^{\circ}$  die Summe von Acetylen und aromatischen Producten, deren Entstehung aus Acetylen, wie gesagt, sehr wahrscheinlich ist, schlechterdings einer unerheblichen Nebenreaction entspricht, und dass auch zwischen  $900^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  die Summe gegenüber dem Betrage der Körper, die nach den früher geschilderten Umsetzungsverhältnissen entstehen, vernachlässigt werden kann.

Den Herren G. Samoylowicz und H. Oechelhäuser, welche mich bei der experimentellen Bearbeitung dieser Dinge auf das Wirksamste unterstützt haben, danke ich herzlich.

Karlsruhe. Chem.-Techn. Labor. der Techn. Hochschule.

---

**509. F. Haber und H. Oechelhäuser: Ueber die Bestimmung von Aethylen neben Benzoldampf.**

[II. Mittheilung über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenstoffen].

(Eingegangen am 11. November.)

In der ersten Mittheilung ist bemerkt, dass rauchende Schwefelsäure höhere Paraffine vom Aethan aufwärts löst, sodass eine Trennung des Acethylen vom Methan durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure zwar anstandslos zu bewerkstelligen, eine Trennung des Aethylen von einem Gemenge von Grenzkohlenwasserstoffen aber gasanalytisch quantitativ nicht durchführbar ist. Man ist also für diesen Fall auf die Benutzung des Bromwassers oder einer Lösung von Brom in Bromkalium angewiesen.

Die Absorption des Acethylen mit Bromwasser ist nach Treadwell und Stokes<sup>1)</sup> eine quantitative, nach Cl. Winkler<sup>2)</sup> nicht. Besteht Winkler's Ansicht zu Recht, so ist eine saubere Trennung

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1331.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, 281.