

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 eigenthümlichen 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 Aethylens vom Methan durch Absorption mit rauchender Schwefelsäure zwar anstandslos zu bewerkstelligen, eine Trennung des Aethylens 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 Aethylens 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.

von Olefinen und Paraffinen, sobald Methanhomologe vorhanden sind, unmöglich. Indessen ergab eine nähere Prüfung, dass Treadwell und Stokes gegenüber Cl. Winkler im Rechte sind und dass Aethylen mit Bromwasser quantitativ aus Gasgemengen entfernt wird.

Wir verwandten ein Aethylen, das aus Aethylenbromid mit Zinkstaub erzeugt war, und stellten verschiedene Mischungen desselben mit Luft dar. In diesen fanden wir durch intensive Behandlung mit rauchender Schwefelsäure 94.0, 77.0, 10 pCt., mit gesättigtem Bromwasser 94.2, 77.0, 10 pCt., Aethylen. Der nach der Absorption mit Bromwasser und Nachbehandlung mit Kalilauge verbleibende Gasrest, welcher neben Luft etwa unabsorbirt gebliebenes Aethylen enthalten musste, wurde über glühenden Platinasbest geleitet und darauf mit Kalilauge behandelt. Bei dieser empfindlichen Prüfung, bei welcher 1 ccm Aethylen eine Volumenänderung von 4 ccm bedingt, war nicht die mindeste Volumenabnahme zu bemerken. Schliesslich wurde der Aethylengehalt des Gasgemenges noch titrimetrisch mit Bromwasser bestimmt, wie dies im Folgenden beschrieben ist, und genau ebenso gross gefunden wie bei den volumetrischen Versuchen mit Schwefelsäure und mit Bromwasser. Der Winkler'sche Einspruch ist also nicht aufrecht zu erhalten.

Bei dieser Gelegenheit lag es nahe, auf das Verhalten des Benzols gegen Bromdampf einzugehen, welches sowohl Treadwell und Stokes als Winkler in Gemeinschaft mit dem des Aethylens behandeln. Benzoldampf wird nach Winkler sehr unvollständig, nach Treadwell und Stokes vollständig von Brom absorbirt. Unentschieden blieb bei beiden Forschern, inwieweit das Benzol dabei bromirt wird, bezw. ob es nur bei der Niederreissung des Bromdampfes mechanisch aus dem Gase entfernt wird. Dies liess sich sicherstellen, wenn Benzoldampf mit einem gemessenen Quantum Bromwasser von bekanntem Bromgehalt in Berührung gebracht wurde, so dass Bromdampf mit dem Gase sich mischte, und der Titer dieses Bromwassers darauf von Neuem festgestellt wurde. Es ergab sich auf diese Weise, dass eine Berührung von Benzoldampf und Bromdampf im zerstreuten Lichte während 2 Minuten keinen Bromverbrauch veranlasste. Das Verfahren war das folgende. Es wurde durch Schütteln von käuflichem Brom mit Wasser ein halbgesättigtes Bromwasser bereitet. Der Titer dieses Bromwassers wurde mit Thiosulfat und Jodkalium<sup>1)</sup> ermittelt. Diese Lösung wurde in einer grossen Flasche aufbewahrt, und der Titer vor und nach jedem Ver-

<sup>1)</sup> Die directe Titration von Bromwasser mit Thiosulfat liefert nicht die der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8 \text{ Br} + 5 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ NaHSO}_4 + 8 \text{ BrH}$  entsprechenden, sondern etwas niedere Werthe, während gleichzeitig eine schwache milchige Ausscheidung von Schwefel eintritt.

suche von Neuem festgestellt. Es ist zweckmässig, ein grosses Quantum dieser Lösung herzustellen und ein grosses Gefäss zur Aufbewahrung zu nehmen, damit der Verlust an Brom, welchen die Flüssigkeit jedesmal erleidet, wenn durch Abgiessen eines Bruchtheils und entsprechendes Eindringen von Luft in die Flasche ein weiteres Abdunsten eintritt, nicht erheblich ist.

Es wurde sodann durch Auswägung der Inhalt des untersten Theils einer Bunte-Bürette vom letzten Theilstrich abwärts bis zum Hahn ermittelt<sup>1)</sup>. In diese Bürette wurden sodann in üblicher Weise ca. 90 ccm des zu untersuchenden Gases gebracht und das Volumen abgelesen; darauf wurde die Bürette genau bis an den Hahn leergesogen und einige Minuten sich selbst überlassen, bis das an den Wänden nachlaufende Wasser sich von Neuem zu einem Tropfen in der Capillare über dem Hahn gesammelt hatte; dieser Tropfen wurde durch erneutes Abnutschen entfernt. Alsdann wurden ca. 35 ccm Bromwasser aus der Flasche in ein Porzellannäpfchen gegossen, 10 bis 15 ccm in die Bürette eingesogen und der Stand abgelesen; nach erfolgter Ablesung wurden von unten her einige Tropfen Wasser nachgesogen, welche die in der abwärts vom Hahn befindlichen Capillare noch vorhandenen Antheile Bromwasser in die Bürette spülen. Darauf wurde die Bürette neigend hin und her bewegt, so dass das Bromwasser an den Wänden entlang lief. Das Verhältniss des zur Absorption gelangenden Gases zum verwendeten Bromwasser muss ein solches sein, dass Brom in erheblichem Ueberschusse bleibt. Nach 2 bis 3 Minuten lässt man starke Jodkaliumlösung eintreten, schüttelt mit dieser kräftig durch und entleert durch Ausspülen mit destillirtem Wasser den Inhalt der Bürette quantitativ in ein Becherglas, um den Gehalt an freiem Jod durch Thiosulfat zurückzumessen. Gleichzeitig wird der herrschende Druck und die Temperatur des Gases bezw. die Zimmertemperatur beobachtet. Vor und nach der Bestimmung entnimmt man in gleicher Weise, um den Einfluss des Abdunstens beim Angiessen aufzuheben, aus einem Porzellannäpfchen, in das man 30 bis 40 ccm Bromwasser abgegossen hat, sofort nach dem Abgiessen mittels einer mit Bromwasser ausgespülten Pipette 10 ccm, die man in Jodkalium einlaufen lässt und wie üblich titirt. Die Pipette muss zur Entfernung des Broms ausgeblasen werden; man bedarf deshalb zu dieser Manipulation solcher Pipetten, deren Gehalt unter Berücksichtigung des Ausblasens calibrirt ist. Das Aufsaugen des Bromwassers kann ohne merkliche Belästigung direct mit dem Munde geschehen. Für die Berechnung der Gasanalyse wird das

---

<sup>1)</sup> Geschieht das Auswägen mit Wasser, so muss berücksichtigt werden, dass stets noch etwas Wasser nach dem ersten Auslaufen, von den Wänden ablaufend, sich sammelt, das nicht vernachlässigt werden darf.

Mittel aus den beiden Titrationen des Bromwassers vor und nach der Analyse des Gases, die bei Beobachtung der beschriebenen Vor-sichten nur sehr wenig differiren, benutzt.

Die Berechnung geschieht in folgender Weise:

Angewandtes Gas = Aethylenluft (1 : 10).

Ablesung des Standes des eingesogenen

Bromwassers . . . . . 9.9 ccm Temp.  $22\frac{1}{2}^{\circ}$  C.  
Ungetheilte Raum der Bürette . . . . 5.63 » Druck 758 mm

Angewandtes Bromwasser . . . . . 15.53 ccm

Titer des Bromwassers: 10 ccm Bromwasser = 11.78 ccm Thiosulfat,  
vgl. 15.53 Bromwasser = 18.29 Thiosulfat.

Zur Rückmessung verbraucht Thiosulfat 11.09:

$$\begin{array}{r} 18.29 \\ - 11.09 \\ \hline \end{array}$$

Verbraucht Thiosulfat = 7.2 ccm.

1 L Thiosulfat entspricht 12.7814 g Jod = 8.0768 g Brom;

1 L Bromdampf bei  $22\frac{1}{2}^{\circ}$ C. u. 758 mm Druck, feucht, wiegt = 6.4112 g;  
vgl. 6.4112 g Brom = 1 L Aethylen unter  $22\frac{1}{2}^{\circ}$  C., 758 mm, feucht;  
vgl. 7.2 ccm Thiosulfat = 9.07 ccm = 9.98 pCt. Aethylen.

Von den Einzelbestimmungen seien eine Anzahl hier angeführt.

Untersuchtes Gas = Benzolluft:

Gehalt an Benzol darin, ermittelt durch Absorption mit rauchender  
Schwefelsäure = 2.5 pCt.  
2.6 »

Ausgewogener Untertheil der Bürette

= 6.834 g Wasser bei  $20^{\circ}$ .

Titer der Thiosulfatlösung:

1 L = 12.7814 g Jod = 8.0768 g Brom.

Titer des Bromwassers: 10 ccm Bromwasser verlangen:

1. Vor der Berührung mit Benzolluft	2. Nach der Berührung mit Benzolluft
8.43 ccm	8.43 ccm Thiosulfat
8.40 »	
8.42 »	8.45 » »
8.45 »	8.50 » »
8.51 »	

Für die unter 2. angeführten Bestimmungen wurden jedesmal nahezu 10 ccm in die Bürette eingesogen, und das Ergebnis auf 10 ccm umgerechnet.

Angewandt = Aethylenluft:

Gehalt an Aethylen, mit Brom und Kalilauge bestimmt 9.9, 10.0 pCt.;

Mit Bromwasser titirt 9.97, 9.88 pCt.;

Bromtiter: 10 ccm Bromwasser = 11.67 Thiosulfat;

Gehalt an Aethylen, mit Brom und Kalilauge bei einer Reihe von Bestimmungen gefunden 10.7 bis 11 pCt.;

mit Bromwasser titirt: 1. 10.93 pCt.

2. 10.77 »

3. 10.82 »

Bromtiter bei	1. 10 ccm Bromwasser	= 8.42	} Thiosulfat.
	2. »	= 8.40	
	3. »	= 8.00	

Diese Bestimmungen erschlossen die werthvolle Möglichkeit, die bislang technisch-gasanalytisch nicht trennbaren Leuchtgasbestandtheile Benzol und Aethylen, welche zusammen die »schweren« Kohlenwasserstoffe ausmachen, in einfacher Weise neben einander zu bestimmen<sup>1)</sup>.

Karlsruher Leuchtgas ergab folgende Zahlen:

Angewandte Gasmenge	Temp. °C.	Druck mm	Angewandte Brom- wassermenge, ausgedrückt in Aequivalenten Thiosulfat	Verbrauchte ccm Bromwasser, ausgedrückt in Aequivalenten Thiosulfat	Aethylen
1. 88.4 ccm	23.5°	757.5	13.17 ccm	2.68 ccm	3.84 pCt.
2. 92.0 »	»	»	13.85 »	2.80 »	3.86 »
3. 90.8 »	»	»	12.71 »	2.76 »	3.85 »

Drei Bestimmungen des Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen mittels Brom und Kalilauge ergaben:

$C_nH_{2n}$  4.5 pCt.

4.3 »

4.4 »

<sup>1)</sup> Das Verfahren von Hempel und Dennis (diese Berichte 24, 1162) ist kein technisch-gasanalytisches, da es die Verwendung einer Quecksilberpipette erfordert. Die Modification, welche Noyes u. Blincks (Am. Chem. Soc. J. October 1894) beschreiben, giebt fehlerhafte Zahlen. Ich habe gemeinsam mit Hrn. Dr. C. Schmidt den Benzolgehalt (6.8 pCt.) einer Benzolluft gleichzeitig mit rauchender Schwefelsäure und mit Alkohol ermittelt. Wurde genau nach den Angaben von Noyes und Blincks verfahren, so waren die mit Alkohol ermittelten Werthe stets zu klein. Erst als nach vollständigem Absaugen des Alkohols dreimal mit je 5 ccm Wasser intensiv durchgeschüttelt wurde, ergaben sich brauchbare Werthe, und es verblieben im Gase keine merklichen Mengen brennbarer Bestandtheile. Leuchtgas kann man aber nicht in dieser Weise waschen, ohne ihm gleichzeitig einen Theil seines Aethylens zu entziehen. Haber.

Die unmittelbar gemessenen Zahlen waren in diesem Falle die folgenden:

1. Gas 88.4 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.43 ccm; verbrauchtes Thiosulfat 10.49 ccm; 10 ccm Bromwasser = 11.52 ccm Thiosulfat, Temp.  $23\frac{1}{2}^{\circ}$ ; Bar. 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

2. Gas 92.0 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.98 ccm; verbraucht Thiosulfat 11.05; 10 ccm Bromwasser = 11.56 ccm Thiosulfat. Temp.  $23\frac{1}{2}^{\circ}$ ; Bar. 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

3. Gas 90.8 ccm; angewandte Menge Bromwasser 11.43 ccm; verbraucht Thiosulfat = 9.95; 10 ccm Bromwasser = 11.12 ccm Thiosulfat. Temp.  $23\frac{1}{2}^{\circ}$ ; Druck 757.5. 1 L Thiosulfat = 8.0768 g Brom.

Bei 2. und 3. wurde auch der Stand des Gases in der Bürette beobachtet, nachdem mit Jodkalium durchgeschüttelt und durch Oeffnen des oberen Hahnes Druckausgleich bewirkt war. Es ergaben sich bei 2. 4.3 pCt. absorbiert, bei 3. 4.45 pCt., also genau übereinstimmend mit dem durch Brom und Kalilauge ermittelten Gesamtgehalt an schweren Kohlenwasserstoffen. Offenbar war beim Niederreißen des Bromdampfes durch die Jodkalium-Lösung Benzol ebenso mitgerissen worden, wie beim Behandeln mit Kalilauge.

Die Frage, ob Benzol bei der Aethylenabsorption durch Bromwasser und Kalilauge quantitativ mit niedergerissen wird, haben wir nicht von Neuem geprüft. Unzweifelhaft ist, dass Spuren Benzol zurückbleiben; denn es gelingt stets, riechbare Mengen Nitrobenzol durch Nitriren des mit Bromwasser und Kalilauge behandelten Leuchtgases zu erzeugen. Andererseits haben seit Jahren von H. Bunte und seinen Schülern ausgeführte Leuchtgasanalysen gelehrt, dass die Unterschiede, welche man erhält, wenn man die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases mit Bromwasser und Kalilauge, oder wenn man sie mit rauchender Schwefelsäure bestimmt, in die zulässige Fehlergrenze technischer Gasanalysen hineinfallen. Für technische Gasanalysen halten wir deshalb an der Bestimmung mit Bromwasser fest.

Für Präzisionsbestimmungen wird man die Summe von Benzol und Aethylen stets mit rauchender Schwefelsäure bestimmen, wofern, wie beim Leuchtgas, höhere Paraffine nicht zugegen sind. Hat man Gemenge von Aethylen, Benzoldampf und mehreren Paraffinen gasanalytisch zu bestimmen, so empfiehlt es sich, durch einen besonderen Kunstgriff das Benzol aus dem Gase herauszunehmen und auf anderem Wege zu bestimmen. Bei den Untersuchungen, deren Ergebnisse in der ersten Mittheilung dargestellt sind, geschah dies durch mehrmaliges Waschen der Gase im strömenden Zustand mit nullgrädigem Paraffinöl, welches nach zahlreichen Versuchen H. Bunte's diesen Zweck sehr befriedigend erfüllt.

Karlsruhe i. B., Chemisch-Techn. Labor. d. Techn. Hochschule.