Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen.

I. Mitteilung.

Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen.

Von

FRANCIS C. PHILLIPS.¹

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die im folgenden mitgeteilte Untersuchung war ursprünglich zu dem Zwecke begonnen worden, die Zusammensetzung der Naturgase Westpennsylvaniens genau zu ermitteln. Als jedoch eine ganze Reihe von Analysen nach der BUNSENSchen Methode ausgeführt wurde, stellten sich, trotz Benutzung sorgfältigst kalibrierter Eudiometer und eines vorzüglichen GRUNOTSchen Kathatometers viele Schwierigkeiten und die Notwendigkeit, genauere Erkennungsmethoden für die einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches aufzufinden, heraus: Deswegen wurde schließlic eine Untersuchung über das qualitative Verhalten der Gase ausgeführt.

Seit dem Erscheinen von BUNSENS „Gasometrischen Methoden“ ist die quantitative Gasanalyse durch die verschiedenen Ausführungsformen der HEMPELSchen und WINKLERSchen Apparate bedeutend vereinfacht. Fast alle Absorptionsmethoden gründen sich auf die Annahme, daß die durch das flüssige Absorptionsmittel hervorgerufene Kontraktion nicht nur ein direkter Maßstab für die Menge, sondern auch für die Natur des betreffenden Bestandteiles ist, eine zwar vielfach durch die Thatsachen bestätigte, aber bisweilen auch zu Irrtümern führende Ansicht!

Vor den quantitativen Absorptions- und Explosionsmethoden sind rein qualitative für die Erkennung der einzelnen Bestandteile eines Gasgemisches geeignete Methoden, die sicherlich von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für die Untersuchung der Atmosphäre, für Wissenschaft und Technik sind, gänzlich in den Hintergrund

¹ Nach dem englischen Original für die anorganische Zeitschrift bearbeitet von C. FRIEDHEIM, Berlin.

getreten, und doch muß gerade durch Ausbildung spezieller und zuverlässiger Erkennungsmethoden auch die quantitative Gasanalyse eine wesentliche Förderung erfahren!

Im folgenden ist versucht worden, die wichtigeren Reaktionen der häufiger vorkommenden Gase zusammenzustellen: Für Darstellung und Reinigung mancher derselben bedarf es zweifelsohne noch neuer und verbesserter Methoden! Die hier zum ersten Male mitgeteilten Ergebnisse werden daher in einigen Fällen wohl korrekturbedürftig sein.

Die Mitteilungen beziehen sich zunächst auf das Verhalten von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zu oxydierenden Agentien und behandeln sodann die Einwirkung von Gasen sowohl auf gelöste Metallsalze und andere Körper, als auch auf jene bei hohen Temperaturen auf trockenem Wege.

Oxydationstemperaturen.

Darstellung von Palladiumasbest: Langfasriger Asbest wurde mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen, getrocknet und gewogen, sodann mit Palladiumchloridlösung durchfeuchtet und nach Aufbringen von Alkohol zunächst gelinde bis zum Abbrennen desselben, sodann stärker auf dem Bunsenbrenner erhitzt und die ganze Operation wiederholt. Trotzdem sich das Metall bisweilen an die Oberfläche zieht, gelingt es bei sorgfältiger Arbeit, einen gleichmäßigen Überzug zu erhalten. Zu den folgenden Versuchen diente Asbest mit 6% Palladium vom Totalgewicht:

Eine mit ca. 0.3 g Asbest gefüllte, 3 mm weite Glasröhre wurde in einem eisernen Ofen in Drehspähne eingebettet und mit einem in letztere eingesenkten Thermometer erhitzt.¹

HEMPEL² hat Palladiumasbest zur Bestimmung des Wasserstoffs mittels Absorption oder Oxydation in Gasgemischen verwendet, WINKLER³ benutzt denselben zur Oxydation und Bestimmung von Wasserstoff neben Methan und verwandten Gasen in Leucht- bezw. Wassergas oder dergleichen.

Zur Ermittlung von Anwendbarkeit und Grenzen dieser Reaktion für verschiedene Gasgemische dienten die folgenden Versuche:

1. Wasserstoff.

Die Reindarstellung desselben ist, wie vielfach erörtert, äußerst schwierig: Der Kohlenstoffgehalt des reinsten Zinks veranlaßt die

¹ Bisweilen wurde auch der auf Seite 217 beschriebene Apparat benutzt.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 636 und 1006.

³ *Tech. Gasanalyse*, Seite 86.

Bildung von Kohlenwasserstoffen, die auch, wie durch Verbrennen des entwickelten Gasgemenges nachweisbar, aus anderen Metallen, so aus Aluminium mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronhydrat, aus Magnesium und Cadmium mit Chlorwasserstoffsäure, aus Alkalimetallen mit Wasser entwickelt werden.

Als besonders geeignet sei folgende Herstellungsmethode empfohlen: Reinstes, zur MARSH'schen Probe geeignetes Zink wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gas durch eine mit derselben Säure versetzte sechsprozentige Kaliumpermanganatlösung, sodann über auf Watte verteiltes gefälltes, in einem Rohr befindliches Kupferoxyd,¹ und durch alkalische Permanganatlösung geleitet, um darauf 24 Stunden mit Bromwasser in Berührung zu bleiben und schliesslich durch Natronlauge gewaschen zu werden! Nach einer derartigen Behandlung sind P, As, S und Sb nicht, Paraffine nur in Spuren (auf Methan berechnet 0.02 %) nachweisbar.

Versuch 1. Ein Gemenge von 80 Teilen Luft und 20 Teilen Wasserstoff wurde aus einem Gasometer in langsamem Strome zunächst durch Schwefelsäure geleitet, trat sodann in das in dem Ofen befindliche mit 6 %igem Palladiumasbest beschickte Glasrohr und strich vor dem Austritt über entwässertes Kupfersulfat, welches die geringste Spur auftretender Feuchtigkeit durch Blauwerden anzeigt.

100 ccm des Gasgemisches, 5 Minuten hindurch geleitet, zeigten

a) bei 20°, 30°, 40°, 50°	b) bei 20°, 30°, 40°, 50°, 55°
keine	keine
Wasserbildung.	Wasserbildung.

Absolut trockener Wasserstoff wird also unterhalb 50—60° durch Palladium nicht leicht verbrannt.

In einigen Versuchen unter Anwendung viel rascherer Gasströme zeigte der Asbest ausgesprochene Neigung zum Erglühen, was bei sehr langsamem Durchleiten nicht beobachtet wurde. Wenn die Temperatur bis über 60° steigt, so kann der Asbest leicht zum Glühen kommen, und selbst in trockenem Zustande wird dann der Wasserstoff verbrannt.

Bei Anwendung von Luft und Wasserstoff im Verhältnis 5:1 von 30 %igem Palladiumasbest und einer Temperatur von 135° trat keine Explosion ein, andererseits bewirkt bei schnellem Durchleiten

¹ Über Anwendung von CuO zur Reinigung siehe LIONET (*Zeitschr. anal. Chem.* 1880, 344). Gefälltes feuchtes kohlen-saures Kupfer ist zur Entfernung des H₂S nach eigenen, später gemachten Erfahrungen vorzuziehen.

schon 1% Wasserstoff Erglühen. Durch Eintauchen in kaltes Wasser läßt sich dasselbe nicht vermeiden.

Beim Arbeiten mit Sauerstoff-Wasserstoffgemischen ist Vorsicht nötig: Sie verursachen bei Anwendung von 1 mm weiten Röhren und 100° heftige, sich gänzlich von dem bei Anwendung von Luftgemischen eintretenden ruhigen Verglimmen, unterscheidende Explosionen.

Versuch 2. Um zu ermitteln, bis zu welchem Grade der Wasserstoff verbrannt wird, wurden 90 Teile Luft mit 10 Teile H bei 60—70° über Asbest geleitet, das aus dem Rohr austretende Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, durch ein zweites auf helle Rotglut erhitztes, mit Palladiumasbest gefülltes Rohr und schliesslich durch ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Wägeröhrchen geführt. Obgleich 5 l des Gemenges mit 40—100 Blasen pro Minute zur Verwendung gelangten, trat im zweiten Rohre keine Wasserbildung auf: Die vollständige Verbrennung des H ist also von dem Erglühen des Palladiumasbests unabhängig.

In trockenen Gasgemischen wird demnach Wasserstoff bei 60 bis 70° durch Luft und Palladiumasbest gänzlich oxydiert: Noch 0.2% H in der Luft lassen sich, wie später gezeigt werden wird, mit Sicherheit so bestimmen.

Bei feuchten Gemischen geht die Verbrennung schon bei gewöhnlichen Temperaturen leicht und vollständig vor sich.¹

Versuche mit anderen Kontaktsubstanzen.

Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
3	Goldasbest	Erst bei starker Erhitzung mit der Flamme tritt geringe Oxydation ein, die durch wiederholtes Hin- und Herführen (benutzt wurde ein HEMPELScher Apparat) vollständig wird.
4	Platinasbest	Fast dieselben Resultate wie bei Palladiumasbest, nur tritt hier eine etwas schwächere Reaktion bei niederer Temperatur ein. Mit Benutzung eines HEMPELSchen Apparates konnten bei Mischungen von bekanntem Gehalte sehr genaue Werte erhalten werden.

¹ Nach LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* 1883, 2) liegt die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs bei 552°.

Versuch No.	Gemenge von 90 Luft + 10H behandelt mit	Ergebnis:
5	Iridiumasbest	In der Kälte und bei 100° sehr geringe Einwirkung; selbst nach wiederholtem Hin- und Herführen unbeträchtliche Kontraktion.
6	Palladium- asbest mit K_2CO_3 - Lösungdurch- feuchtet, dann bei niederer Temperatur getrocknet.	Die Gegenwart des Alkalis verzögert das Verbrennen des Wasserstoffs beträchtlich. Dieses wird erst vollständig, wenn wiederholt (u. a. 10 mal) bei 100° hin- und hergeführt wird.

2. Kohlenwasserstoffe.

Um die Oxydationstemperatur von Kohlenwasserstoffen zu ermitteln, wurde der in der Figur dargestellte Apparat benutzt: Durch das 860 mm lange eiserne Gasrohr *A* von 150 mm lichter Weite sind vier eiserne Röhren von 6 mm Durchmesser, die durch eine dichte Asbestpackung an den Enden festgehalten werden, hindurchgeführt;

der ganze Innenraum ist mit eisernen Drehspänen ausgefüllt; die 12 mm weiten Ansätze *B, B*, tragen Thermometer *E* und *F*. Durch die inneren Röhren können solche aus Glas von 3 mm Weite geführt werden: Sie dienen zur Aufnahme des Asbests und der anderen Materialien. Strömt das Gas in der Richtung des Pfeiles durch den Apparat, so befindet sich bei *D* die Kontaksubstanz. Die Erwärmung wird so geleitet, daß *E* immer nur einige Grade höher als *F* steht, um das Gas bereits vor der Berührung mit *D* soweit zu wärmen, daß bei der Überführung desselben eine Abkühlung des Asbests unmöglich wird.

Da durch fortwährenden Kontakt eine gleichmäßsigere Erwärmung der Glasröhren als durch strahlende Wärme erfolgt, leistet der Apparat mehr als ein gewöhnlicher Schiefsofen: Oben eingesenkte Thermometer differieren nur um Bruchteile von Centigraden mit gleichzeitig im horizontalen Rohr befindlichen.

Zur Messung von Temperaturen bis 300° wurden mit Stickstoff gefüllte Thermometer, für höhere Temperaturen Salze von bekanntem Schmelzpunkte,¹ die in an einer Stelle verengten Röhrchen von oben in den Apparat eingeführt wurden, benutzt und im letzteren Falle nach der üblichen Methode die Oxydationstemperatur zwischen den Schmelzpunkten zweier Salze unter Zugrundelegung folgender Werte ermittelt:

KNO_3 339° , KClO_3 356° , PbJ_2 383° , CdJ_2 404° , BaCl_2O_6 414° , AgBr 427° ,

TIJ 439° , AgCl 451° , PbCl_2 498° , KJO_3 582° , BaN_2O_6 593° .

Hierbei wurde im allgemeinen die folgende Methode benutzt: Luft mit einem geringen bestimmten Prozentgehalt an Kohlenwasserstoff wurde zur Entfernung der CO_2 mit NaOH geschüttelt, dann, zur Prüfung auf vollständige Abwesenheit der CO_2 , durch die mit Kalkwasser² gefüllte Flasche *G* geleitet, passierte darauf den Palladiumasbest und trat in eine zweite mit Kalkwasser beschickte Flasche *H*. Das Auftreten eines Niederschlages in letzterer zeigte die Bildung von CO_2 und somit das Eintreten der Verbrennung an. —

Es möge zunächst an dieser Stelle die nicht unwichtige Frage, ob Wasserstoff und Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen gleichzeitig oxydiert werden, erörtert werden: Obgleich dies bei einem Überschuss an Luft wahrscheinlich ist, könnte doch vielleicht im Sinne der Gleichungen

Bildung von Acetylen und Äthylen eintreten: Ist dies nicht der Fall, so müssen Wasser und Kohlensäure gleichzeitig auftreten und auch nachgewiesen werden können.

Ersteres kann nun mit größter Schärfe und am allersichersten durch eine am Austrittsende des Rohres befindliche, unmittelbar vor jedem Versuche frisch zu bereitende, innige Mischung von fein gepulvertem, krystallisiertem FeSO_4 und $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ nachgewiesen werden: Diese färbt sich beim Auftreten von auch nur einer Spur Feuchtigkeit sofort blau.³

¹ Die Anwendung eines Luftthermometers war wegen der dadurch bedingten Vergrößerung des Apparates ausgeschlossen.

² Nach FRESSENIUS löst sich

1 Teil BaCO_3 in 14137 Teile H_2O

1 „ SrCO_3 in 18045 „ „

1 „ CaCO_3 in 10601 „ „

Wegen zu großer Empfindlichkeit an der Luft konnte jedoch Ba(OH)_2 nicht zur Anwendung gelangen, Ca(OH)_2 entspricht auch allen Anforderungen.

³ Es wurden außerdem Versuche mit wasserfreiem CoCl_2 , CuSO_4 und P_2O_5 angestellt.

Als nun in

Versuch 7 eine, zunächst durch Schütteln mit NaOH von CO_2 befreite Mischung von 96.9 Teilen Luft und 3.1 Teilen Äthylen zur Trocknung durch Schwefelsäure, dann über den Palladiumasbest und ca. 0.1 g des kalt gehaltenen Gemisches geleitet wurde, zeigte sich zwar die Blaufärbung wenige Momente später als der Niederschlag von CaCO_3 , da aber dabei die Ofentemperatur konstant geblieben war, da Kalkwasser empfindlicher als der Indikator ist, da ferner ein entsprechend zusammengesetztes Gemenge von Methan und Luft sich ebenso verhielt und nach dem Passieren des Asbests eine Lösung von Palladiumchlorid nicht reduzierte, demnach kein Äthylen gebildet sein konnte (Versuch 8), so erscheint der Schluss gerechtfertigt, daß unter den geschilderten Arbeitsbedingungen eine gleichzeitige und vollständige Verbrennung beider Bestandteile eines Kohlenwasserstoffs eintritt. —

A. Paraffine.

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Ergebnis: Bildung von CO_2 bei
9	2) Methan	3.1CH_4 + 96.9 Luft	Palladiumasbest	A. Methan aus Methyljodid ¹ 1, 2, 4) Oberhalb 404° (CdJ_2) 3, 5) „ 414° (BaCl_2O_6) B. Methan aus CHCl_3 ² In 6 Versuchen zwischen 404° und 451° (AgCl). In 1 Versuch oberhalb 451° . Die Oxydationstemperatur liegt also wesentlich höher als die des Wasserstoffs. ³
10	„	„	Palladium-Platinasbest ⁴	In 4 Versuchen zwischen 404° und 451° Verhält sich also wie Palladiumasbest allein.
11	„	„	Platinasbest	In 5 Versuchen gerade unterhalb 451° .
12	„	„	Goldasbest	Bei dunkler Rotglut. Angewendet wurde ein HEMPELScher Apparat.
13	3) Äthan ⁵	$3.1\text{C}_2\text{H}_6$ + 96.9 Luft	Palladiumasbest	Zwischen 404° (CdJ_2) und 451° (AgCl).

Die Noten zu obiger Tabelle befinden sich auf der nächsten Seite.

Parallelversuche — mit dem Methangemenge⁶ in der einen, dem Äthangemenge in der anderen Röhre, derselben Sorte Palladium-asbest, gleichzeitiger Erhitzung etc., also unter möglichst gleichen Bedingungen — zeigten bei 10 Proben in beiden Röhren in der Nähe des Schmelzpunktes von AgCl Oxydation, bei 8 Proben zeigte sich hierbei, daß Methan etwas früher als Äthan, also bei niedriger Temperatur zersetzt wurde; das komplizierter zusammengesetzte C₂H₆ ist also mindestens ebenso, wenn nicht beständiger als das einfache CH₄.⁷

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
14	4) Propan ⁸	3.1 Propan 96.9 Luft	Palladium-asbest	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p>bei 2 Versuchen grade oberhalb</p> <p>bei 2 Versuchen grade unterhalb</p> <p>bei 1 Versuch grade unterhalb 383° (PbJ₂)</p> <p>bei 2 Versuchen bei 359° (KClO₃)</p> </div> <div style="flex: 0.5; font-size: 3em; margin: 0 10px;">}</div> <div style="flex: 1;"> <p>339° (KNO₃)</p> </div> </div>

¹ Nach GLADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem. Soc.* 1884, 1541) aus Methyljodid (Siedepunkt normal) und Alkohol mittels des Zink-Kupferpaares und Befreien des Gasmengens von Alkoholdämpfen durch Schwefelsäure, darauf folgendes Waschen mit Bromwasser, Entfernen der Bromdämpfe mittelst FeSO₄, Überleiten über trockenes PdCl₂ bei 50° (zur Entfernung von H) nach der Gleichung CH₃J + Zn(Cu) + H₂O = CH₄ + Zn(OH)J + Cu erhalten: 200 ccm des Gases gaben verbrannt mit NaOH keine Halogenreaktion, enthielten also kein unzersetztes CH₃J.

² Nach SABANEJEFF (*Ber.* IX, 1880) aus in Alkohol gelöstem CHCl₃ und gepulvertem Zn nach der Gleichung 2CHCl₃ + 3H₂O + 6Zn = 3ZnO + 3ZnCl₂ + 2CH₄ sehr rein darstellbar.

³ HEMPEL gibt (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 1006) an, daß aus Natriumacetat bereitetes CH₄ bei 200° durch Palladiumasbest oxydiert wird: So dargestelltes Gas enthält wahrscheinlich Verunreinigungen, wodurch sich die Differenzen in unseren Angaben erklären. Die von HEMPEL befolgte Darstellungsmethode wird zwar in allen Lehrbüchern angegeben, ist aber in keiner Beziehung, schon wegen der schlechten Ausbeuten, zu empfehlen.

⁴ Aus einem Gemenge der Salzlösungen, wie angegeben, darstellbar.

⁵ Aus C₂H₅J nach GLADSTONE und TRIBE: Reinigung wie die des CH₄.

⁶ Aus CH₃J.

⁷ Ähnlich verhalten sich die Alkohole gegen Reduktionsmittel: Methylalkohol wird schon beim Erwärmen mit Zinkstaub zu CO und H reduziert, Äthylalkohol erst bei Rotglut angegriffen. (Vergl. JAHN, *Grundätze der Thermochemie*, 150.)

⁸ Nach GLADSTONE und TRIBE aus Isopropyl- bez. Isobutyljodid erhalten

Nr. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
15	5) Iso- butan ⁸	3.1 Isobut. 96.9 Luft	Palladium- asbest	1) 236°, 2) 225°, 3) 250°, 4) 220°, 5) 225°, 6) 250°
16	„	„	Ruthenium- asbest	1) 250°, 2) 236°, 3) 230°, 4) 225°, 5) 214°, 6) 222°
17	6) Pentan ⁹	2	Palladium- asbest	1) 210°, 2) 200°, 3) 180°, 4) 170°, 5) 210°
18	7) Heptan ¹⁰	3	Palladium- asbest	1) 270°, 2) 270°, 3) 280°, 4) 275°, 5) 300°, 6) 290°.

Bei zur Oxydation nicht ausreichender Luftmenge reduziert das aus dem Rohr austretende, durch NaOH gereinigte Gas PdCl_2 zu Metall (Gegenwart von CO s. später) und trübt dann Kalkwasser. Bei genügender Luftmenge entsteht nur CO_2 und H_2O . Olefine und Acetylen entstehen somit, da keine Reduktion von PdCl_2 eintrat, nicht.

Demnach liefern die Paraffine CH_4 , C_2H_6 C_7H_{16} bei der Oxydation durch Palladiumasbest und einen Überschufs von Luft selbst bei möglichst niedriger Temperatur, wie es scheint, lediglich CO_2 und H_2O , jedoch durchaus nicht proportional der Menge des angewendeten Kohlenwasserstoffs.

und in der bei CH_4 beschriebenen Weise gereinigt und geprüft. Bei Propan ist die Reaktion weniger stark, die Ausbeute jedoch genügend.

⁹ Petroleumgasolin blieb mehrere Wochen mit conc. H_2SO_4 in Berührung, wurde dann fraktioniert und der bei ca. 37° übergehende Anteil, der, wie eine Dampfdichtebestimmung bestätigte, hauptsächlich aus Pentan bestand, aber sicher auch geringe Mengen niedriger siedender Paraffine enthielt, in der Art verwendet, daß trockene Luft durch den in einer Waschflasche befindlichen Kohlenwasserstoff hindurch geleitet und dies Gemenge in das Rohr geleitet wurde.

¹⁰ Das früher in San Francisco als Ersatz von Benzol gehandelte, durch Destillation eines Harzes der *Pinus sabiniana* hergestellte Theolin besteht nach THORPE (*Chem. soc. Journ.* 1879, 296) aus unreinem normalen Heptan und ist durch Digerieren mit konz. H_2SO_4 leicht rein mit konstantem Siedepunkt (98—99°) zu erhalten. Das Durchleiten geschah ebenso wie bei ⁹. Da Heptan leicht rein darzustellen, wurde mit ihm die oben geschilderte Prüfung auf etwaige Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation durch Palladiumasbest vorgenommen.

B. Olefine.

Äthylen.¹

Wegen seiner leichten Reindarstellung und niederen Verbrennungstemperatur wurden hiermit mehrere Versuche angestellt:

No. des Versuchs	Ange- wendet	Kontaktsubstanz	Oxydationstemperatur
19	3.1 C ₂ H ₄ + 96.1 Lft.	Palladiumasbest	1) 210°, 2) 180°, 3) 224°, 4) 200°, 5) 220°, 6) 191°, 7) 224°
20	„	Palladium- Platinasbest	fast genau ebenso, also kein Unterschied: die Zersetzung erfolgt leichter als bei CH ₄ und C ₂ H ₆
21	„	30% Palladium- asbest mit CoN ₂ O ₆ durch- feuchtet, getrock- net und gegläht, um ein Gemisch von Co ₂ O ₃ mit Pd zu erzeugen	1) 227°, 2) 250°, 3) 260°, das leicht reduzierbare Metalloxyd verstärkt also dem Anschein nach nicht die Wirkung des Palladiumasbests
22 a)	„	Palladiumasbest	Nur bei heller Rotglut ist die Oxydation voll- ständig, bei dunkler entweicht noch unver- branntes Gas
b)	„	durch den Strom glühend ge- machte Platin- spirale	ist weniger wirksam als 22a
23 a)	Reines C ₂ H ₄	2 g fein ver- teiltes Pd im Rohr nach HEMPER auf 100° erhitzt	je nach Versuchsdauer werden 0.5—5 ccm Gas absorbiert, was bei quantitativen Ana- lysen beträchtliche Fehler veranlassen kann
b)	„	6% Palladium- asbest	keine Absorption
24	3.1 C ₂ H ₄ + 96.1 Lft.	Rutheniumasbest	1) 294°, 2) 281°, 3) 274°, 4) 320°
25	„	Osmiumasbest ²	1) 150°, 2) 140°, 3) 135°, 4) 120°, 5) 116°, 6, 7, 8) 160°, 9) 170°, 10) 135°

Die oben angeführten Noten befinden sich auf der nächsten Seite.

Die Oxydationstemperatur ist demnach nicht immer die gleiche, sondern differiert so beträchtlich, daß die Annahme, daß dies durch verschiedene Versuchsbedingungen verursacht wird, gänzlich ausgeschlossen erscheint! — Um die Grenzen, innerhalb welcher die Verbrennungstemperatur schwankt, nach Möglichkeit festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 26. Dieselbe Mischung von C_2H_4 und Luft. Statt Asbest gelangte in dem Glasrohr ein 1 mm starker, 25 mm langer Platindraht zur Anwendung. Vor jedem Versuch kühlte, wie stets, der Ofen gänzlich ab, die Temperatur wurde bis zum Auftreten der Carbonatfällung sehr langsam gesteigert, der Gasstrom stets in derselben Weise reguliert. Trotz größter Sorgfalt schwankte, wie folgende Werte zeigen, auch hier die Verbrennungstemperatur des C_2H_4 ganz bedeutend! Sie wurde gefunden zu:

270°, 290°, 290°, 300°, 310°, 289°, 295°, 300°, 300°, 265°, 210°, 210°, 217°, 220°, 225°, 200°, 210°, 220°, 255°, 210°, 220°, 235°, 200°, 225°.

Versuch 27. Bei vierstündigem Überleiten desselben Gemenges über Glasbruchstücke trat bei 427° keine Oxydationserscheinung ein.

Versuch 28. Angestellt wie 26: Nachdem bei 240° Verbrennung eingetreten, blieb der Gasstrom während des Fallens der Temperatur in Gang. Selbst bei 110° trat noch Bildung von CO_2 ein; erst dann blieb die Lösung klar. Ist also das Platin soweit erhitzt, daß die Verbrennung des C_2H_4 durch Luft eingeleitet ist, so hält diese noch bei weit niedriger Temperatur weiter an. Da der Gasstrom hierbei mit nur 20—50 Blasen per Minute, also sehr langsam, hindurchging, erscheint es ausgeschlossen, daß dies durch Entzündung des Gases verursacht wird. Mit CH_4 und C_2H_6 , Palladium- und Rutheniumasbest wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

¹ Nach dem Verfahren von ERLMEYER und BUNTE (*Ann.* 168, 64) erhält man nur geringe Ausbeuten. Die alte MITSCHERLICH'sche Methode (KOLBE, *Lehrbuch* I, 349): Einleiten von heißem Alkoholdampf in ein Gemenge von 10 Teilen H_2SO_4 und 3 Teile H_2O bei 165° giebt unabhängig von der Stärke der H_2SO_4 mehr Äther als Äthylen, hat aber den Vorzug, daß das Schäumen nicht eintritt. Durch schnelles Durchleiten durch H_2SO_4 ist der Äther nicht zu entfernen, wohl aber, wenigstens zum Teil, durch Schütteln mit viel kaltem H_2O , vollständig durch lange Berührung mit H_2SO_4 . Das Gas wird dann mittels Na_2CO_3 und $K_2Cr_2O_7$ und mehrtägiges Behandeln mit H_2SO_4 gereinigt. — Auch durch Auftropfen von in 2 Teilen Alkohol gelöstem Äthylendibromid auf Zinkpulver (*Journ. Chem. Soc.* 1874, 27, 406) wurde Äthylen hergestellt und wie oben angegeben gereinigt, eine Methode, die zur Gewinnung kleiner Mengen geeignet ist.

² Wegen der Flüchtigkeit von OsO_4 schwer darstellbar: Aus Osmiumsäure durch Alkohol reduziertes Metall wurde auf dem Asbest verteilt.

No. des Versuchs	Kohlenwasserstoff	Gemenge	Kontaktsubstanz	Ergebnis
29	9. Propylen ¹	3.1 C ₃ H ₆ und 96.9 Luft	Palladiumasbest	170°, 180°, 200°, 200°
30	"	"	Rutheniumasbest	235°, 252°, 256°, 239°
31	"	"	Rhodiumasbest	283°, 284°, 270°, 290°
32	10. Trimethylen ²	3.1 Trimethylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	260°, 290°, 270°
33	"	"	Osmiumasbest	200°, 200°, 180°, 165°
34	11. Isobutylen ³	3.1 Isobutylen 96.9 Luft	Palladiumasbest	180°, 160°, 170°, 185°, 155°
35	12. Acetylen ⁴	3.1 C ₂ H ₂ und 96.9 Luft	"	3 Versuche: oberhalb 339° (KNO ₃) CO nicht, sondern nur CO ₂ und H ₂ O nachweisbar. In 1 Versuch: " 359° (KClO ₃) Beständigkeit den Paraffinen gleichkommend, ist es sicher beständiger als Olefine.
36	13. Benzol ⁴	s	"	290°, 250°, 270°: der Asbest erglüht leichter als bei allen anderen untersuchten Kohlenwasserstoffen
37	14. Alkoholdampf	mit Luft durchgesaugt	"	160°, 240°, 150°, 150°
38	CO ^a	10 CO, 90 Luft	"	3 Versuche bei 339°, 1 Versuch etwas höher 1 Versuch 359° (KClO ₃), 1 Versuch 290°
39	" Xylole	" (Meta-, Para-, Ortho-)	Rutheniumasbest	194°, 209°, 182°, 188° besitzen anscheinend verschiedene Verbrennungstemperatur. Die Resultate stimmten jedoch schlecht untereinander.

Die Noten zu vorstehender Tabelle befinden sich auf Seite 225.

¹ Durch Eintropfen von 80 g Propyljodid in 50 g Alkohol und 50 g Kali auf dem Wasserbade (nach ERLMMEYER, *Zeitschr. f. Chemie* 1864, 647) bei 40° erhalten und durch Waschen mit H₂O, kalter H₂SO₄ und KOH gereinigt. Auch nach GLADSTONE und TRIBE (*Journ. Chem. Soc.* 1874) und NIEDERIST (*Ann.* 196, 358) durch Auftropfen einer Mischung von 20 ccm Allyljodid und 3 Vol. Alkohol auf 30 g granuliertes Zink und 10 g Zinkstaub auf dem Wasserbade nach der Gleichung $C_3H_5J + C_2H_6.OH + Zn = Zn(OC_2H_5)J + C_3H_6$ dargestellt und wie angegeben gereinigt. Zusatz des granulierten Zinks verhindert das lästige Zusammenbacken der Masse, stetes Umschwenken befördert die Entwicklung des Gases. Jodverbindungen waren in demselben nicht nachweisbar. — Als der Kohlenwasserstoff nach der von BEILSTEIN und WIEGAND (*Ber.* 1882, 1498) angegebenen Methode aus Propylalkohol und 120 g P₂O₅ dargestellt wurde, mußte die zuerst eintretende heftige Reaktion durch Kühlung des Kolbens gemäßigst werden. Nach Zusatz von 130 ccm Alkohol hörte die Einwirkung auf: Gute Methode mit geringer Ausbeute. — Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub (CLAUS und KERSTEIN, *Ber.* IX, 695) giebt schlechte Ausbeute. Wegen starken Schäumens kann man schlecht regulieren. — Aus Allyljodid bereitetes Propylen scheint nach seinem Verhalten am reinsten zu sein. — Die 3 ersten Methoden wurden benutzt.

² Aus 20 ccm Trimethylenbromid, 60 ccm Alkohol und 60 g Zinkstaub bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur nach GUSTAVSON erhalten, durch Eiskühlung, Digestion mit H₂SO₄ und verdünnter KMnO₄-Lösung gereinigt. Letztere beseitigt nach WAGNER (*Ber.* 1888, 1230) Propylen durch Überführung in das entsprechende Glykol.

³ Aus einer in der Kälte bereiteten Mischung von 100 gr Isobutylalkohol und 100 g H₂SO₄ mit 160 g CaSO₄ und 40 gr KHSO₄ durch Erhitzen bis zur lebhaften Gasentwicklung nach PUCHOT (*Ber.* 1883, 2284 R) dargestellt. Das Gas ist unrein, da andere weniger flüchtige Körper in Dampfform mit fortgehen. Aus gepulvertem KOH und Isobutyljodid oder -bromid erhält man leicht reineres Gas: KJ umhüllt wegen seiner Löslichkeit in Alkohol nicht das KOH und ist deswegen dem Bromid vorzuziehen! Nach dieser Methode dargestelltes, durch H₂SO₄ gereinigtes, von Jodverbindungen freies Gas wurde verwendet. Es muß wegen seiner Löslichkeit in H₂O über Salzlösungen aufbewahrt werden.

⁴ Zu 100 g rohem Kali wurde mittels Tropftrichters eine Mischung von 150 g Alkohol und 50 g Äthylenbromid langsam zugesetzt, das entweichende Gas durch siedendes KOH geleitet und in ammoniakalischer Kupferlösung absorbiert. Der zuerst mit Kupferlösung, dann mit NH₃ ausgewaschene Niederschlag von Cu₂C₂ giebt mit HCl zersetzt H₂C₂ und Cu₂Cl₂ (KEYSER, *Am. chem. Journ.* 1892, 285). Acetylenkupfer muß bei Luftabschluß aufbewahrt werden, sonst erhält man schlechte Ausbeuten an Gas. Es empfiehlt sich deswegen das Auswaschen in einer CO₂-Atmosphäre.

MAQUENNE hat (*Compt. rend.* 115, 558) durch die sehr interessante Methode: Reduktion von BaCO₃ durch Mg-pulver unter oft sehr heftiger Einwirkung Baryumcarbid, welches mit H₂O fast reines C₂H₂ giebt, erhalten.

⁵ Wegen seines niedrigen Siedepunktes und häufigen Vorkommens hier mit besprochen. Durch dasselbe wurde Luft geleitet.

⁶ Aus H₂C₂O₄ und H₂SO₄. Mit NaOH gereinigt.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergeben sich die folgenden wichtigen Thatsachen:

1) Die Oxydationstemperatur hängt, wie bereits bekannt, von der Natur der Kontaksubstanz ab.

2) Es sind oft, jedoch nicht immer, zwei Stadien des Oxydationsprozesses zu erkennen: Nachdem bei steigender Temperatur ein Moment eingetreten, wo nur minimale Mengen von CO_2 entstehen und bei einer Steigerung von 20, 30 und mehr Graden hierin keine Veränderung eingetreten, bildet sich momentan viel CO_2 , was an einen Übergang von langsamer Verbrennung zu solcher mit Flammenentwicklung erinnern könnte.¹ Oft läßt sich überhaupt nur die heftige Reaktion beobachten: Dem Anschein nach sind bei hohen Temperaturen die Kohlenwasserstoffmoleküle gegenüber Sauerstoff sehr labil.

3) Unter im übrigen vollständig gleichen Versuchsbedingungen schwankt die Oxydationstemperatur desselben Kohlenwasserstoffes oft innerhalb weiter Grenzen: Ohne Einfluß ist hierauf eine Änderung in dem Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoff und Luft.

4) Die Paraffine sind gegen erhitzte Luft und Palladiumasbest am beständigsten; dann folgen C_2H_2 und CO , während die Olefine am leichtesten zersetzt werden.

5) Die niedrigsten Glieder einer homologen Reihe sind am beständigsten.

6) Von allen brennbaren Gasen oxydiert sich unter dem Einfluß von Palladiumasbest nur H in der Kälte.

7) Bei Luftüberschuß bilden sich aus Kohlenwasserstoffen stets gleichzeitig H_2O und CO_2 .

8) Auch wenn bei Luftüberschuß ein beträchtlicher Teil des Kohlenwasserstoffes unzersetzt entweicht, oxydiert sich der übrige Teil stets vollständig unter gleichzeitiger Bildung von H_2O und CO_2 . Bei nicht genügender Sauerstoffmenge kann auch CO entstehen.

9) Nach der Stärke ihrer Oxydationswirkung geordnet, bilden die geprüften Metalle folgende Reihe:

1. Osmium (am kräftigsten wirkend), 2. Palladium, 3. Platin, Ruthenium, 4. Iridium, 5. Rhodium, 6. Gold.

Das die Oxydation des Äthylens schon bei unter 150° bewirkende Osmium wirkt ausgesprochen am kräftigsten; gegenüber Wasserstoff ist Rhodium schwächer als Palladium. Offenbar hängt dies nicht von der Größe des Atomgewichtes ab; die Oxydationswirkung

¹ Bei den mitgetheilten Versuchen beziehen sich die Temperaturangaben auf lebhaftes CaCO_3 -Bildung.

der Mehrzahl der aufgeführten Metalle erklärt sich wohl dadurch, daß sie unbeständige, den Sauerstoff leicht abgebende Oxyde bilden. Doch genügt nur der Hinweis, daß Platin überhaupt hierbei keine Sauerstoffverbindung erzeugt, um die Notwendigkeit einer weiteren Erforschung dieser Verhältnisse darzuthun!

10) Bei Luftüberschuß und heller Rotglut wirkt Palladiumasbest ebenso vollständig wie Kupferoxyd.

11) Erglühen des Palladiumasbestes ist für die Einleitung der Verbrennung, falls dieselbe nicht quantitativ zu sein braucht, nicht notwendig.

12) Die Menge des auf dem Asbest fein verteilten Metalles ist ohne Einfluß: 2%iger Palladiumasbest wirkt nicht anders als 30%iger, doch wächst mit der Menge des Metalles, infolge der Schwierigkeit der gleichmäßigen Verteilung, die Neigung zum Erglühen.

Nach BERLINER¹ beginnt bei der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ die katalytische Wirkung jedes Metalles bei einer bestimmten Temperatur und steigert sich in dem Maße als jene wächst: Platinblech soll bei 170°, Kupfer bei 280°, Zink bei 350°, Aluminium noch nicht bei 440° wirken; bei einer bestimmten Temperatur soll ferner eine ganz bestimmte Menge Wasser gebildet werden. Nach meinen Versuchen ist dies jedoch nicht der Fall. — Nach KRAUSE und MEYER² beginnt bei Anwesenheit von Quecksilber die Oxydation des Wasserstoffes bei 305° und wird durch Steigen der Temperatur beschleunigt. Glas bewirkt die Verbrennung desselben zwischen 650 und 730°.

3. Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff.

In einer Reihe von Versuchen wurde der Einfluß, welchen Wasserstoff auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Metallen ausübt, untersucht. Es sei hierüber folgendes mitgeteilt:

Wird eine Mischung von CH_4 , Luft und wenig H langsam über Palladiumasbest geleitet, so bildet sich zuerst Wasser und das Methan verbrennt bei 400°, also ebenso, als wenn kein H zugegen ist.³ Schnelleres Durchleiten bewirkt lebhafteres Verbrennen des Wasserstoffes, infolgedessen Erglühen des Asbestes und sofortige Bildung von CO_2 .

¹ Pogg. Ann. N. F. 35, 791.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 1891, 698 R.

³ HEMPEL, der gleichfalls zu diesem Ergebnis kommt, giebt die Verbrennungstemperatur zu 200° an.

Auch Wasserstoff und Athan zeigen dasselbe Verhalten, überhaupt läßt sich sagen, daß Paraffine bei Gegenwart von Wasserstoff und überschüssiger Luft durch Palladiumasbest nur dann verbrannt werden, wenn durch zu schnelle Oxydation des Wasserstoffes Erglühen des Palladiums eintritt.

Für Olefine, Wasserstoff und Luft gilt dasselbe: Die Oxydationstemperaturen jener liegen nur niedriger, als diejenigen der entsprechenden Paraffine. Unterhalb derselben tritt oft eine, wahrscheinlich durch Occlusion bedingte Volumkontraktion ein.

Wird Wasserstoff zu einem Gemenge von CO und Luft gesetzt, so sinkt bei Anwendung von Palladiumasbest die Verbrennungstemperatur von 300 auf 100°.

Wird ein Gemenge von 3.1 Teilen Propan, 2 Teilen Wasserstoff und 94.9 Teilen Luft langsam über Palladiumasbest geführt, so wird ersteres zwischen 270 und 339° ohne Bildung von CO und Olefinen verbrannt, was mit dem Verhalten von Gemengen von Kohlenwasserstoffen und Luft übereinstimmt.

4. Verhalten von Kohlenwasserstoffen gegen Metalloxyde.

Bei der Sorgfalt, mit welcher die Temperaturermittelung und die Herstellung des metallischen Asbestes bei den oben beschriebenen Versuchen erfolgte, erscheint der Schluß berechtigt, daß das bereits erwähnte Schwanken der Verbrennungstemperatur nicht auf Apparat und Materialien zurückzuführen ist.

Als zur weiteren Klärung dieser Frage das Verhalten von CuO, PbCrO₄, Ag₂O, AgMnO₄, Ag₂Cr₂O₇ untersucht wurde, stellte sich — nur dieses Ergebnis sei hier angeführt — z. B. heraus, daß Äthylen durch letzteres bei 320°, 279°, 300°, 250°, 265°, 260°, 280° zu CO₂ verbrannt wurde, daß also auch hier derartige Schwankungen zu beobachten waren. Ebenso bildeten sich auch hier, lange vor Eintritt der Hauptreaktion, Spuren von CO₂. Diese langsame Verbrennung hörte aber auf, sobald die Temperatur genügend hoch geworden war. —

HEMPEL empfiehlt, aus einem Gasgemenge mittels fraktionierter Oxydation die einzelnen Komponenten zu entfernen. Die oben mitgeteilten Resultate lassen die Durchführbarkeit einer derartigen Methode fraglich erscheinen, wovon allerdings die von HEMPEL und WINKLER so vervollkommnete Verbrennung des Wasserstoffes auszunehmen ist.

Allegheny, Pa., Western University, Chemical Laboratory.

Eingegangen bei der Redaktion am 23. Dezember 1893.