

**Beitrag**  
zur  
**gasanalytischen Trennung**  
von  
**Azetylen, Aethylen und Benzol.**

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der  
**Würde eines Doktors der techn. Wissenschaften**  
genehmigte

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von  
**Friedrich Adolf Tauber, Dipl. Ing. Chem.**  
aus Wien.

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell.  
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

229

ZÜRICH 1919.

Dem Andenken meiner lieben Eltern in herzlicher  
Dankbarkeit gewidmet.

## Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im Analytisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt, woselbst ich seit Herbst 1917 als Assistent tätig bin.

Ich möchte hier meines hochverehrten Lehrers

Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell

gedenken, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm und dessen reges Interesse und wertvoller Beistand anlässlich meiner Untersuchungen mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell

danke ich für seine Unterstützung bei Beendigung der Arbeit.

Zürich, im Mai 1919.

Der Verfasser.

## INHALT.

	pag
I. Trennung des Aethylens vom Azetylen . . . . .	1
1. Darstellung und Aufbewahrung von Aethylen und Azetylen . . . . .	4
2. Die Bromid-Bromatmethode . . . . .	8
a) Über das Bretschger'sche Verfahren mit $\frac{n}{10}$ Bromlösung . . . . .	8
b) Versuche mit $\frac{n}{20}$ Bromlösung . . . . .	13
3. Einwirkung von Azetylen und Aethylen auf Metallsalzlösungen . . . . .	17
4. Eine neue, einfache Methode zur Trennung des Azetylens vom Aethylen . . . . .	43
II. Eine neue, einfache Methode zur Trennung des Aethylens vom Benzol . . . . .	55
III. Analyse und Vorschrift zur Trennung von Gemischen des Azetylens, Aethylens und Benzols . . . . .	61
Ergebnis der Arbeit . . . . .	63

---

# Beitrag zur gasanalytischen Trennung von Azetylen, Aethylen und Benzol.

## I. Trennung des Aethylens vom Azetylen.

Die beiden Kohlenwasserstoffe Aethylen  $H_2C=CH_2$  und Azetylen  $HC\equiv CH$ , welche unter anderem fast immer bei der trockenen Destillation von organischen Substanzen entstehen, stellen uns, was durch die doppelte, bezw. dreifache Bindung der Kohlenstoffatome ausgedrückt wird, stark ungesättigte Verbindungen dar, die einander in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten vielfach gleichen. Beide sind leicht oxydierbar, addieren Halogene sowie die verschiedensten Gruppen und Verbindungen und zeigen sogar gegenüber Metallsalzlösungen, welche speziell mit Azetylen charakteristische, explosive Fällungen liefern, in gasanalytischer Hinsicht große Ähnlichkeit. Wir haben infolgedessen fast gar keinen Anhaltspunkt für eine volumetrische Trennungsmöglichkeit und dürfte das wohl auch der Grund sein, weshalb die Literatur nur unbedeutende diesbezügliche Ergebnisse aufweist, trotzdem gerade in der neuesten Zeit, da die Gas-technik, besonders aber die Azetylenindustrie einen so gewaltigen Aufschwung genommen hat, das Bedürfnis nach einem brauchbaren Trennungsverfahren sehr rege geworden ist.

Bisher beschränkte man sich in den meisten Fällen darauf, in einem Gasgemische die schweren Kohlenwasserstoffe, deren Hauptvertreter Aethylen und Azetylen sind, als Gesamtsumme durch Absorption in rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) oder gesättigtem Bromwasser zu bestimmen.

Berthelot<sup>1)</sup> analysierte zwar Gasgemische, die Azetylen und Aethylen enthielten, indem er das Gasgemisch sukzessive solange mit kleinen Mengen ammoniakalischer Kupferchlorürlösung versetzte, als noch die durch Azetylen hervorgerufene Fällung entstand, betonte aber gleichzeitig, daß dabei ebenfalls ein Teil des Aethylens mitabsorbiert wird, was eine Korrektur der Resultate erfordert. Nach dieser umständlichen und auch ungenauen Methode arbeiteten später Sabatier und Senderens<sup>2)</sup>. Nur selten wurde die ebenso umständliche und zeitraubende gravimetrische Bestimmung ausgeführt, welche allerdings eine Trennung des Azetylens vom Aethylen gestattete, indem beide Gase in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert wurden, die durch Azetylen entstehende Fällung von  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  abfiltriert, gewaschen und nach Zersetzung mit Säure darin das Kupfer gravimetrisch oder elektrolytisch bestimmt wurde. Auf ähnliche Weise arbeitete H e m p e l zur Bestimmung des Azetylens und später T u c k e r und M o o d y<sup>3)</sup> zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe. Die an und für sich ungenauen Angaben von Tucker und Moody über eine Trennung durch Absorption in ammoniakalischer Silberchloridlösung<sup>4)</sup> sind unrichtig. (Vergl. diese Dissertation »Einwirkung auf Metallsalze«.) Außerdem seien hier noch die übrigen Vorschläge zur Bestimmung von Azetylen und Aethylen erwähnt, welche aber infolge der einfacheren Absorptionsmethoden mit Oleum und Bromwasser keinen Eingang in die Technik fanden. Chavastelon<sup>5)</sup> ließ Azetylen auf eine bekannte Silbernitratlösung einwirken und titrierte die in Freiheit gesetzte Salpetersäure mit Lauge, wobei er als Voraussetzung die Abwesenheit von anderen Gasen annimmt, welche mit Silbernitrat reagieren würden.

<sup>1)</sup> Ann. ch. (4) 9, 425 (1866).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 251 (1900).

<sup>3)</sup> Amer. chem. Soc. 1901, 674.

<sup>4)</sup> Amer. chem. Soc. 1901, 674.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 125, pag. 245.

Die von Burrell und Seibert<sup>1)</sup> erwähnte Methode zur Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Fraktionieren bei tiefen Temperaturen kommt für Azetylen und Aethylen kaum in Betracht, da die Dampfspannungen der beiden Gase nicht sehr differieren. (Vergl. Travers, Exp. Unters. von Gasen, 274 [1905].) Diesbezügliche Versuche sind bisher nicht bekannt. Nach Hempel<sup>2)</sup> läßt sich Azetylen auch durch Verbrennung bestimmen, wobei aus 1 Vol. Azetylen nach der Verbrennung 2 Vol. Kohlendioxyd entstehen. Neumann<sup>3)</sup> führt diese Methode auch zur Bestimmung des Aethylens an, wobei aus 1 Vol. Aethylen ebenfalls wieder 2 Vol. Kohlendioxyd entstehen, welche direkt gemessen oder in Lauge absorbiert werden. Diese Methode ist, obwohl umständlich wie alle Verbrennungsmethoden, zur Bestimmung je eines der beiden Gase immerhin verwendbar, würde aber, wie Hempel und auch Neumann bereits betonen, bei Anwesenheit von anderen Kohlenwasserstoffen versagen.

Harbeck und Lunge<sup>4)</sup> bestimmten Aethylen durch Hydrierung, indem sie das Gas mit Wasserstoff gemischt über Platinmohr leiteten, wobei die Volumskontraktion direkt die vorhandene Aethylenmenge ergab, da  $1 \text{ Vol. } C_2H_4 + 1 \text{ Vol. } H_2 = 1 \text{ Vol. } C_2H_6$ , also Aethan lieferte. Sie benutzten diesen Umstand zur Bestimmung des Aethylens neben Benzol. Diese Methode liefert, wie F. P. Treadwell angibt, gute Resultate, ist aber wegen ihrer Umständlichkeit nicht zu empfehlen und kommt zur Bestimmung des Aethylens neben Azetylen nicht in Frage. Endlich wäre noch die Haber'sche Methode<sup>5)</sup> zu nennen, wobei Aethylen mit titriertem Bromwasser absorbiert und der Bromüberschuß durch Jod und gestellte Natrium-

1) Chem. News 110, pag. 5.

2) Hempel, »Gasanalytische Methoden«.

3) Neumann, »Gasanalyse u. Gasvolumetrie«.

4) Z. f. anorg. Chem. 16, pag. 26, 1898.

5) Schill. Journ. f. Gasbeleuchtung 1896, 804. B. B. 29, 2700.

thiosulfatlösung ermittelt wird. Auf diese Weise bestimmte Haber Aethylen neben Benzol.

Bretschger<sup>1)</sup> versuchte dann durch fraktionierte Bromierung die Trennung des Aethylens vom Azetylen durchzuführen. Unter bestimmten, jedoch engbegrenzten Bedingungen gelang ihm das auch; ein befriedigendes Trennungsvorgehen wurde aber damit nicht erreicht.

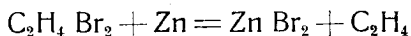
Prof. F. P. Treadwell veranlaßte mich nun, die Bretschger'sche Methode weiter auszubauen, um einen klaren Einblick in ihre Leistungsfähigkeit zu gewinnen.

Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit versuchte ich dann, einer Anregung von Prof. W. D. Treadwell folgend, das Azetylen als Metallsalz (Quecksilberkarbid) unter Bedingungen, bei denen das Aethylen unangegriffen bleibt, aus dem Gasgemische zu fällen und so durch eine gewöhnliche Absorptionsmethode der Gasanalyse eine einfache Trennung zu erreichen.

## 1. Darstellung und Aufbewahrung von Aethylen und Azetylen.

### a) Darstellung des Aethylens.

Reines Aethylen wird am besten nach der Methode von Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> dargestellt. Dabei wirkt Zinkstaub auf eine alkoholische Aethylenbromidlösung nach folgender Gleichung ein:



Zweckmäßig benutzt man hiezu scharf getrockneten absoluten Alkohol, da die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgemische den Wasserstoffgehalt des Aethylens entsprechend erhöhen würde.

Ausführung: In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen, 500 ccm fassenden Rundkolben befand

<sup>1)</sup> Bretschger, Diss. Zürich 1911.

<sup>2)</sup> B. B. 7, 364 (1874)

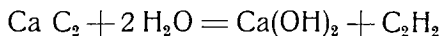


sich ein Brei von 50 g Zinkstaub mit wenig absolutem Alkohol. Der Kolben tauchte in ein Wasserbad, welches auf 75° — 80° erwärmt wurde. Gleichzeitig ließ man aus dem Trichter eine Lösung von 50 g Aethylenbromid in 500 ccm absoluten Alkohol zu dem Zinkbrei langsam zufließen. Das sich entwickelnde Aethylen wurde im Rückflußkühler zum größten Teil von den Alkoholdämpfen befreit, passierte dann eine Waschflasche mit Kalilauge, danach zwei Waschflaschen mit Wasser und gelangte schließlich durch ein langes Chlorkalziumrohr in den Gasometer. Das so hergestellte Aethylen enthielt durchschnittlich 98 — 99% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, der Rest bestand aus wenig Wasserstoff (0,5%) und Luft.

#### b. Darstellung des Azetylens.

Die Darstellung von reinem Azetylen gestaltet sich nicht so einfach, da beim Behandeln von technischem Kalziumkarbid mit Wasser immer je nach den Versuchsbedingungen eine Menge gasförmiger Nebenprodukte mitentstehen (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO u. a. m.), welche durch Waschflüssigkeiten allein nicht gut vollständig zu entfernen sind. Deshalb wurde das möglichst gereinigte Gas noch kondensiert und der fraktionierten Destillation unterworfen. (Die Darstellung durch Zersetzung von Azetylenkupfer ist nicht empfehlenswert, da hierbei immer auch beträchtliche Mengen von Aethylen und Vinylchlorid entstehen<sup>1)</sup>).

Im Anfange stellte ich das Rohazetylen direkt aus Kalziumkarbid und Wasser her,



während ich das Gas später einer Bombe entnahm, worin es sich unter Druck in Aceton gelöst befand.

Ausführung: Das Rohazetylen wurde zuerst durch saure Kupfersulfatlösung, dann durch wässrige Chromsäure, hierauf durch Kalilauge (1:2) geleitet, (CO<sub>2</sub> — Absorbtion)

<sup>1)</sup> Treadwell, Quant. Analyse 1913, pag. 645.

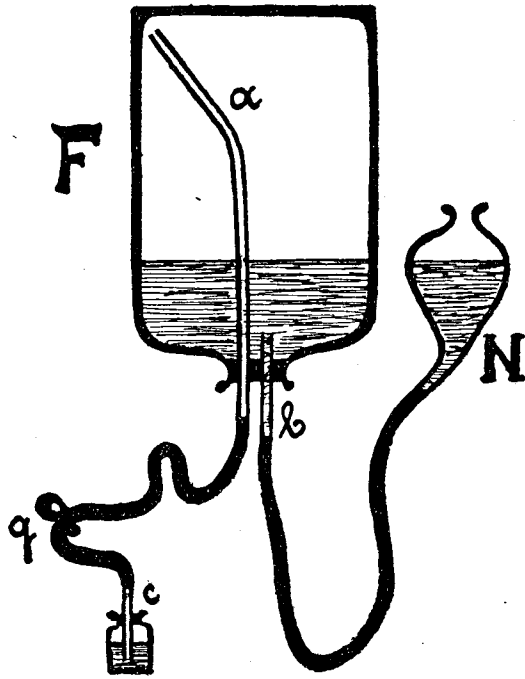


Fig. 1.

und gelangte schließlich durch einen mit Kalk gefüllten Trockenturm in das Kondensationskölbchen. Die saure Kupfersulfatlösung hatte den Zweck,  $\text{HS}_2$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{NH}_3$  zu absorbieren, während die Chromsäure eventuell noch zurückgebliebenen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$  zerstören sollte. Da zur Verdichtung des Azetylen ein rascher Gasstrom notwendig war (damit sich das Einleitungsrohr nicht verstopft), hatte ich die Reinigungsflüssigkeit in je zwei Waschflaschen verteilt, damit das passierende Gas genügend lange damit in Berührung kam. — Das beim Trockenturm austretende Gas wurde nun in raschem Tempo in ein 50 ccm fassendes Rundkölbchen geleitet, welches sich in einem mit flüssiger Luft gefüllten Dewargefäß befand. Das Kölbchen war mit Gummistopfen, weitem Einleitungs- und einem zu einer Spitze ausgezogenen Ableitungsrohr versehen. Nachdem das Kölbchen bis ungefähr zu  $\frac{1}{3}$  mit dem zu einer schneeähnlichen Masse verdichteten Azetylen gefüllt war, wurde die Gaszufuhr unterbrochen und der Stopfen durch einen anderen, mit Toluolthermometer (bis  $-130^\circ$  anzeigend) und Ableitungsrohr versehen, ersetzt. Hierauf wurde das Kölbchen in eine Kohlensäure-Äthermischung (etwa  $-75^\circ \text{C}$ ) gebracht, wobei das bei  $-81^\circ$  siedende Azetylen langsam fraktioniert werden konnte. Von dem verdampfenden Azetylen wurde die mittlere bei  $-81^\circ$  siedende Fraktion gesammelt. Das so erhaltene frisch hergestellte Azetylen war praktisch vollständig rein, Oleum absorbierte durchschnittlich 99,9%  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

### c.) Aufbewahrung der beiden Gase (Fig. 1).

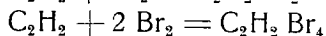
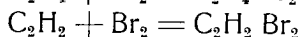
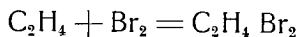
Bevor die gereinigten Gase in die Aufbewahrungsgefäße geleitet wurden, ließ man einige Zeit Gas wegströmen, um die Luft aus Apparat und Schlauchleitung vollständig zu vertreiben. Zur Aufbewahrung wurde je eine Literflasche F verwendet, die, den Flaschenhals nach unten gekehrt, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen war, durch welchen ein Einleitungsrohr a bis zum Boden und ein zweites mit dem Niveau-Gefäß N verbundenes Rohr b bis gerade über

den Stopfen in die Flasche hineinreichte. Die Flasche wurde vom Niveau-Gefäß her mit Quecksilber vollständig gefüllt, bis dasselbe durch das Gasentbindungsrohr c ausfloß; hierauf wurde der Quetschhahn q geschlossen. Um den Gasometer zu füllen wurde c mit der Gasquelle verbunden, q geöffnet und durch Senken von N das Gas in die Flasche eingesaugt, wobei das entsprechende Volumen Quecksilber bei N ausfloß. Wenn der Gasometer gefüllt war, wurde N wieder so weit gehoben, daß das Quecksilber mit dem in der Flasche kommunizierenden auf gleichem Niveau stand, worauf q geschlossen wurde. Überdies wurde noch c in ein mit Quecksilber gefülltes Fläschchen getaucht, damit nicht bei dem nie absolut dicht schließenden Quetschhahn Luft eindringen könnte. Zur Gasprobenahme wurde N gehoben, sodaß in der Flasche Überdruck herrschte und hierauf q geöffnet. Eine kleine Menge Gas ließ man wegströmen und entnahm erst dann die eigentliche Probe für den Versuch. Das Gas konnte auf diese Weise über Quecksilber praktisch unverändert aufbewahrt werden. Vollständig dicht war jedoch dieser Abschluß nicht. Durch den Kautschuk diffundierten immer Spuren von Luft in den Gasometer, welche schließlich Beträge bis zu 2% erreichten.

## 2. Die Bromid – Bromatmethode.

a) Über das Bretschger'sche Verfahren mit  $\frac{n}{10}$  Bromlösung.

Bei der Einwirkung von Brom auf Aethylen und Azetylen entsteht einerseits Aethylendibromid, andererseits Azetylendibromid oder -tetrabromid. Alle drei Reaktionsprodukte sind flüssig.



Die Haber'sche Methode<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Aethylens besteht darin, daß Aethylen durch eine gemessene Menge Bromlösung quantitativ in Aethylendibromid übergeführt und daß durch das überschüssige Brom aus nachher hinzugefügtem Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden und mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

Bretschger<sup>2)</sup> benutzte dann die verschieden große Reaktionsgeschwindigkeit von Aethylen und Azetylen gegenüber Brom zur quantitativen Trennung der beiden Gase. Daß die Bromierungsgeschwindigkeit der beiden Kohlenwasserstoffe nicht allzu verschieden ist, war Bretschger zwar bekannt. Den starken Einfluß aber, den die physikalischen Eigenschaften, vor allem die Mengenverhältnisse des Gemisches auf den Gang der Reaktion ausüben, dürfte er jedoch unterschätzt haben. Bretschger arbeitete nur mit Mischungen von 9,9% Azetylen und maximal 5,4% Aethylengehalt und ließ es offen, ob die Methode auch noch bei höheren Azetylen- und Aethylenkonzentrationen anwendbar ist. Auch verwendete Bretschger in Abweichung von der Haber'schen Methode, welche direkt  $\frac{n}{10}$  Bromwasser für die Aethylenbestimmung vorschreibt, tatsächlich nicht  $\frac{n}{10}$  Bromlösung, da er zu seinen 17,8 ccm  $\text{KBrO}_3$   $\frac{n}{10}$  noch Kaliumbromidlösung und schließlich noch verdünnte Salzsäure einsaugt, sodaß die Endkonzentration in Wirklichkeit eine schwächere Bromlösung als  $\frac{n}{10}$  ergibt. Daß dadurch die vollständige Bromierung des Aethylens beträchtlich verzögert wird und bei höherem Prozentgehalt nicht wie bei der Haber'schen Methode in 2 bis 3 Minuten beendet ist, geht aus meinen Versuchen mit  $\frac{n}{20}$  Bromlösung hervor. F.P. Tread-

<sup>1)</sup> Schill. Journ. 1896, 803.

<sup>2)</sup> Bretschger, Diss. Zürich 1911.

well<sup>1)</sup> schreibt für das Bromieren des Aethylens nach der Bromid-Bromatmethode ein 8 Minuten langes Schütteln vor.

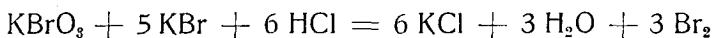
Die beiden Leitfragen für die Verallgemeinerung der Bromid-Bromatmethode müssen daher folgendermaßen lauten:

1. Welches ist, bei Anwendung eines Bromüberschusses von gegebener Konzentration, die zur quantitativen Bromierung des Aethylens erforderliche Zeit bei verschiedenen Partialdrucken?

2. Es ist zu untersuchen, bis zu welchen Azetylenkonzentrationen keine merkliche Bromierung dieses Gases innerhalb der gefundenen Minimalzeit der Aethylenbromierung erfolgt.

### Experimentelles.

Ich verwendete eine Kaliumbromatlösung, welche die notwendige Menge Kaliumbromid enthielt und deren Stärke so gewählt war, daß das Reaktionsgemisch nach Hinzufügen der Salzsäure gemäß dem Vorgange von Koppeschaar<sup>2)</sup>



eine  $\frac{n}{10}$  Bromlösung ergab. Damit eine  $\frac{n}{10}$  Bromlösung resultiert, müßten 2,7837 g  $\text{KBrO}_3$  + 9,92 g  $\text{KBr}$  im Liter gelöst werden (entspr.:  $\frac{\text{KBrO}_3}{60} = 2,78366 \text{ g}$ ;  $\frac{5 \text{KBr}}{20} = 9,92 \text{ g}$ ). Zu den folgenden Versuchen sollten jeweils 20 ccm [ $\text{KBrO}_3$  + 5  $\text{KBr}$ ]-Lösung und 5 ccm doppeltnormale  $\text{HCl}$  gemischt werden. Daher mußte die Bromatlösung entsprechend 3,47926 g  $\text{KBrO}_3$  statt 2,7837 g  $\text{KBrO}_3$  im Liter enthalten.

Es wurden also 3,48 g  $\text{KBrO}_3$  und 15 g  $\text{KBr}$  (theoretisch 12, 42) pro Liter aufgelöst und der Titer mit Natriumthio-sulfatlösung bestimmt. Gefunden:  $f \text{KBrO}_3 = 1,2566$ .

Die Versuchsausführung gestaltete sich folgendermaßen: Im Hempel-Apparat wurde ein bestimmtes Volumen Aethylen,

<sup>1)</sup> Treadwell, Analyt. Ch. II, 1913, 704.

<sup>2)</sup> Z. f. analyt. Chem. 15 (1876) 233.

bezw. Azetylen abgemessen, mit der gewünschten Menge Luft verdünnt und das Gemisch in die unten mit einem Zweiweghahn versehene, mit Quecksilber vollständig gefüllte Buntbürette übergetrieben. Hierauf wurde der obere Hahn geschlossen und durch weiteres Senken des Niveaugefäßes das Quecksilber aus der Bürette bis zur Mitte der unteren Hahnbohrung abgesaugt und dieser Hahn geschlossen. — Es ist genau darauf zu achten, daß weder beim Übertreiben aus der Hempelbürette noch bei Herstellung des Minderdruckes Quecksilbertröpfchen in der Bürette zurückbleiben, da diese Brom binden würden. Nachdem in der Bürette Minderdruck hergestellt war, wurden 20 ccm der gestellten Bromid-Bromatlösung in den Trichter der Buntbürette abpipettiert und durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des Hahnes in die Bürette eingesaugt. Im Trichter haftende Reste der Bromlösung wurden nun mit den aus einer Pipette zufließenden 5 ccm  $\text{HCl } s = 1,08$  abgespült und in die Bürette zugelassen. Nach 2 Minuten langem Hinundherschwenken wurde durch den Trichter eine 25prozentige Kaliumjodidlösung (6 ccm) eingesaugt und kräftig durchgeschüttelt. Dann wurde der obere und untere Hahn geöffnet und der Büetteninhalt durch Nachgießen von Wasser quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gespült und das durch den Bromüberschuß ausgeschiedene Jod mit der gestellten Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Differenz aus der Titration von 20 ccm Bromlösung und dem nach beendeter Reaktion anwesenden Bromüberschuß ergab den Bromverbrauch.

Es wurden zuerst durch mehrere Versuche die Angaben Haber's<sup>1)</sup> und somit auch zum Teile jene Bretschgers<sup>2)</sup> bezüglich des Aethylens bestätigt, nämlich, daß Aethylen von  $\frac{n}{10}$  Bromlösung innerhalb zwei Minuten vollständig bromiert

1) Schill. Journ. 1896, 804. B. B. 29, 2700.

2) Bretschger, Diss. Zürich, 1911.

wird. Es blieb nun noch die Einwirkung auf Azetylen festzustellen.

In der folgenden Tabelle gebe ich einen Auszug aus einer Reihe angestellter Versuche wieder, deren Ergebnisse zeigen, daß Azetylen von  $\frac{1}{10}$  normaler Bromlösung auch noch in Verdünnung mit 90% Luft angegriffen wird. Eine Wiederholung der Versuche bestätigte die Ergebnisse.

Tabelle I.

Versuch No.	1	2	3	4
Angewandte ccm $C_2H_2$	2,9	6,1	16,6	17,2
Angewandte ccm Luft	27,0	24,0	15,0	53,2
Summe beider Gase	29,9	30,1	31,6	70,4
t° C	16,4	16,7	16,0	16,1
b mm	710,4	714,0	719,0	719,0
Summe beider Gase reduziert auf 0°C und 760 mm	26,37	26,64	28,24	62,89
% $C_2H_2$ im Gesamtvolumen	9,70	20,27	52,54	24,43
ccm $\frac{n}{10}$ Br	25,13	25,13	25,13	25,13
Bei der Titration verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	24,12	22,21	16,02	22,41
Verbrauchtes Brom in ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ ausgedrückt	1,01	2,92	9,11	2,72
Hinzugefügte ccm HCl (s = 1,08)	5	5	5	5
Hinzugefügte ccm K J-Lösung (25 prozentig)	6	6	6	6

Die Versuche zeigen, daß die Bromierungsgeschwindigkeit wie zu erwarten, annähernd proportional von der Konzentration des Azetylen abhängt und nicht von seiner absoluten Menge. Diese Ergebnisse beweisen aber, daß eine Trennung



durch Brom in Verdünnung einer  $\frac{n}{10}$  Lösung nicht durchführbar ist, da sogar schon 10 prozentiges Azetylen mitangegriffen wird.

Um nun möglicherweise durch verdünntere Bromlösung eine Trennung zu erreichen und andererseits den Einfluß der Konzentrationsänderung der Bromlösung auf die Reaktion zu untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen mit  $\frac{n}{20}$  Bromlösung ausgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind.

b) Versuche mit  $\frac{n}{20}$  Bromlösung.

Die Versuchsausführung gestaltete sich ähnlich wie mit  $\frac{n}{10}$  Bromlösung, nur daß nach dem Einlassen der 20 ccm  $(\text{KBrO}_3 + \frac{50}{5} \text{KBr}) \frac{n}{10}$  noch 20 ccm Wasser hinzugefügt wurden und so mit den 10 ccm HCl ( $s = 1,08$ ) die Konzentration einer  $\frac{n}{20}$  Bromlösung erhalten wurde (entspricht also etwa 50 ccm  $\frac{n}{20}$  Bromlösung). Im Vergleich zu den früheren Versuchen wurde die Konzentration der Salzsäure beibehalten, die Konzentration des Broms dagegen auf die Hälfte reduziert. — Ich untersuchte zuerst die Einwirkung von  $\frac{n}{20}$  Bromlösung auf Aethylen-Luftgemische und gelangte dabei zu folgenden Ergebnissen:

(Siehe Tabelle II umseitig.)

Tabelle II zeigt in Übereinstimmung mit den Versuchen mit  $\frac{n}{10}$  Bromlösung, daß die Bromierung erst nach zwei Minuten vollständig ist, womit also das Zeitminimum für die Bromierung zur eventuellen Trennung gegeben ist. Steigt der Aethylengehalt auf etwa 60%, so ist die Bromierung erst nach 6 Minuten beendet (Versuch 7). Zu Versuch 8 wurde

Tabelle II.

Versuch No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Angew. ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (0°, 760 mm)	1,40	2,57	66,32	9,04	11,70	14,96	18,22	18,10	26,62
Ang. ccm Luft 0°, 760 mm	28,72	27,20	24,54	20,98	18,63	14,86	11,54	11,55	3,40
Summed. Gase 0°, 760 mm	30,12	29,77	30,86	30,02	30,33	29,82	29,76	29,65	30,02
Darin sind % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,65	8,63	20,48	30,11	38,58	50,17	61,23	61,04	88,67
Ang. ccm $\frac{n}{10}$ KBrO <sub>3</sub> + 5KBr	25,13	25,13	25,13	25,13	25,13	25,13	25,13	37,70	37,70
Reaktionsdauer in Minuten	$\frac{1}{2}$	0,60	1,28	3,80	5,62	—, —	—, —	—, —	—, —
„	1	0,95	1,98	4,97	7,28	9,87	11,17	—, —	—, —
„	$1\frac{1}{2}$	1,16	2,25	5,48	7,88	10,40	12,48	15,12	15,17
„	2	1,26	2,33	5,69	8,15	10,53	13,48	15,40	15,50
„	3	1,26	2,30	5,70	8,14	10,55	13,48	15,84	15,81
„	4	1,27	2,32	5,72	8,15	10,53	13,46	16,09	16,06
„	5	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	16,28	16,31
„	6	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	16,40	16,30
„	7	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	16,42	16,32
„	8	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	16,41	—, —
„	9	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	23,98
„	10	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	—, —	23,97
Bromverbrauch, ausgedrückt in ccm $\frac{n}{10}$ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									

Die anfängliche Kon-

zentration von $\frac{n}{19,9}$ Br	n	n	n	n	n	n	n	n	n
sinkt dabei auf	21,0	21,9	25,7	29,4	34,3	42,9	57,3	35,1	54,7

bei ungefähr gleichem Aethylengehalt wie bei Versuch 7 die Brommenge erhöht — es wurden 30 ccm (KBrO<sub>3</sub> + 5 KBr) abpipettiert, was 37,70 ccm  $\frac{n}{10}$  Br entsprach und 35 ccm H<sub>2</sub>O nebst 10 ccm HCl (s = 1,08) hinzugefügt (ergibt etwa 75 ccm  $\frac{n}{20}$  Bromlösung) — wobei die Reaktionsdauer aber bloß um eine Minute verkürzt wurde, sodaß dieselbe immerhin noch 5 Minuten betrug. Versuch 9 zeigt, daß 90prozentiges Aethylen 9 Minuten zur quantitativen Bromierung braucht. Der Verlauf der Bromierung läßt erkennen, daß ihre Geschwindigkeit recht genau proportional der herrschenden Aethylen-

konzentration vorstatten geht. So sieht man am Bromverbrauch bei steigendem Aethylengehalt, daß beispielsweise nach einer halben Minute Einwirkung schon  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  des ursprünglich vorhandenen Aethylens, also die relativ größere Menge, bereits bromiert ist, während der Betrag nach 1 Minute durchschnittlich auf etwa  $\frac{9}{10}$  steigt. Die Zusammenfassung aller dieser Versuche zeigt also, daß Aethylen, zu 50% mit Luft verdünnt, durch  $\frac{n}{20}$  Bromlösung innerhalb 2 Minuten quantitativ bromiert wird, was bedeuten würde, daß das zu analysierende Gas, zur Hälfte mit Luft verdünnt, unter den von mir eingehaltenen Bedingungen unabhängig vom ursprünglichen Aethylengehalt auf  $C_2H_4$  analysiert werden kann.

Die Einwirkung von  $\frac{n}{20}$  Bromlösung auf Azetylen-Luftgemische mit Einhaltung einer Reaktionsdauer von 2 Minuten geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle III.

Versuch No.	1	2	3	4	5
Angewandte ccm $C_2H_2$	1,5	3,4	6,8	16,6	20,3
Angewandte ccm Luft	28,3	26,8	24,4	14,6	11,1
Summe beider Gase	29,8	30,2	31,2	31,2	31,4
t° C	17,6	17,5	18,0	18,0	17,2
b mm	710,0	710,0	710,0	710,0	712,0
Summe reduziert auf 0° u. 760 mm	26,15	26,51	27,62	27,62	27,67
% $C_2H_2$ im Gesamtvolumen	5,03	11,27	21,80	53,20	64,63
ccm $\frac{n}{10}$ $KBrO_3 + 5KBr$ (f=1,2566)	25,13	25,13	25,13	25,13	25,13
Bei der Titration verbrauchte					
ccm $Na_2S_2O_3$ $\frac{n}{10}$	25,13	25,08	25,03	24,56	24,15
Verbrauchtes Brom in ccm					
$\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ ausgedrückt	0,00	0,05	0,10	0,57	0,98
Hinzugefügte ccm HCl (s=1,08)	10	10	10	10	10
Hinzugef. ccm KJ-Lösung (25%ig)	6	6	6	6	6
Hinzugefügte ccm $H_2O$	20	20	20	20	20

Die Versuche 1 und 2 zeigen, daß bei einem Azetylengehalt bis zu etwa 10% der Bromverbrauch ganz unbedeutend war, während bei 20prozentigem Gas (Versuch 3) bereits 0,1 ccm  $\frac{n}{10}$  Bromlösung verbraucht wurden, sodaß mit dieser Konzentration die zulässige Grenze bereits überschritten ist. Aus Versuch 4 und 5 ist zu ersehen, daß auch hier bei weiter steigendem Azetylengehalt der Bromverbrauch beträchtlich zunahm. Daraus folgt, daß auch bei Anwendung von  $\frac{n}{20}$  Bromlösung höchstens 10prozentiges Azetylen der Bromierung innerhalb zwei Minuten widersteht. Das stimmt mit Bretschgers Resultaten überein, läßt aber jetzt erkennen, daß mit dieser Methode in der Tat nur azetylenarme Mischungen untersucht werden können. Die Methode wäre beispielsweise für Leuchtgasanalysen geeignet, wo es sich nur um wenige Prozente Azetylen handelt. Ein unbekanntes Gasgemisch müßte so weit mit Luft verdünnt werden, bis zwei aufeinanderfolgende Proben bezogen auf das ursprüngliche Gemisch gleiche Werte ergeben würden.

Damit schien nun aber die Leistungsfähigkeit der Bromierungsmethode erschöpft zu sein und ich stand vor der Aufgabe, nach einer neuen Methode zu suchen. In der Literatur liegen meines Wissens keine befriedigenden Angaben vor über eine Trennung der beiden Gase durch fraktionierte Absorption, obwohl man die Möglichkeit einer solchen Trennung bei der ausgesprochen starken Neigung des Azetylens, Metallverbindungen zu bilden, erwarten könnte. Prof. W. D. Tre ad w e ll veranlaßte mich nun, in dieser Richtung Versuche anzustellen und zu diesem Zwecke das Verhalten von Aethylen und Azetylen gegenüber Metallsalzlösungen speziell der Quecksilbersalze, zu studieren, wobei durch sukzessive Vermehrung der komplexen Bindung des Metallions die Absorptionsfähigkeit der Metallsalzlösung zu Ungunsten des Aethylens verändert werden sollte.

### 3. Einwirkung von Azetylen und Aethylen auf Metallsalzlösungen.

Es wurden zur Erlangung einer Übersicht zunächst mit den verschiedenen Metallsalzlösungen zwei Versuchsreihen durchgeführt. So wurde erstens die Einwirkung einer größeren Menge des Absorptionsmittels auf ein gemessenes Volumen von Azetylen einerseits und Aethylen andererseits geprüft, zweitens jeder Absorptionsversuch mit nur wenigen Kubikzentimetern — durchschnittlich 10 ccm Absorbens — wiederholt. Die Gase wurden dabei zu 50% mit Luft verdünnt und von dieser Mischung durchschnittlich etwa 50 ccm zur Absorption verwendet.

#### 1. Versuche mit einer größeren Menge des Absorptionsmittels (etwa 80 ccm).

In der Pfeiffer'schen Bürette wurden ungefähr 25 ccm Azetylen (bezw. Aethylen) abgemessen, durch Einsaugen von etwa 25 ccm Luft auf das Doppelte verdünnt und beide Ablesungen notiert. Hierauf wurde das Gas in eine Berthelot'sche Pipette übergetrieben, worin sich die Absorptionsflüssigkeit befand. Nach 3 Minuten langem Schütteln wurde der Gasrest wieder in die Pfeifferbürette zurückgenommen und das Volumen abgelesen. Die Differenz mit der ersten Ablesung ergab die absorbierte Gasmenge.

#### 2. Versuche mit wenigen Kubikzentimetern Absorbens (10 ccm).

Es wurden etwa 25 ccm des Kohlenwasserstoffes in eine Buntbürette eingesaugt, welche 60 ccm Rauminhalt hatte und mit einem Niveaugefäß N verbunden war. Nachdem durch Senken von N das gewünschte Volumen Azetylen (bezw. Aethylen) in die Bürette eingetreten war, wurde der obere Zweiweghahn A geschlossen und das Gasvolumen durch Niveaustellen von N abgelesen. Sodann wurde N wieder tiefgestellt und

A so geöffnet, daß durch den Trichter T Luft eingesaugt wurde. War das Flüssigkeitsniveau in der Bürette bis gegen 50 ccm gesunken, so wurde A geschlossen und nach kurzem Warten das Volumen wieder durch Niveaustellen abgelesen. Die Differenz aus der ersten und zweiten Ablesung ergab die zur Verdünnung hinzugefügte Luftmenge. — Nun wurde N mit dem Vakuum (Wasserstrahlpumpe) verbunden und das Sperrwasser aus der Bürette bis zum unteren Hahn B abgesaugt, worauf dieser geschlossen und die Verbindung von N mit dem Vakuum gelöst wurde. Nun ließ man durch Öffnen von A aus dem Trichterrohr T von der vorherangebrachten Marke für 15 ccm das Absorbens bis zum Teilstrich 5 ccm (also 10 ccm Absorbens) in die Bürette einlaufen, worauf A wieder geschlossen wurde. Nachdem der Flüssigkeitsrest aus T in ein Schälchen weggegossen war, wurde durch 3 Minuten langes Hinundherschwenken der Bürette das Gas mit dem Absorbens in innige Berührung gebracht und so die Absorption beschleunigt. Hierauf wurde B wieder geöffnet und nach einigem Warten auf Niveau gestellt. Die Ablesungsdifferenz ergab die absorbierte Gasmenge.

### Versuche.

#### 1. Alkalische Eisenoxydultratlösung<sup>1)</sup>.

Lösung: A 40 g Fe SO<sub>4</sub> + 7 aq. in 80 ccm H<sub>2</sub>O  
 B 30 g Seignettesalz in 85 ccm H<sub>2</sub>O  
 C 60 g KOH in 75 ccm H<sub>2</sub>O

Es wurde 1 Vol. A in 5 Vol. B gegossen und 1 Vol. C hinzugefügt, wobei sich der weiße Niederschlag auflöste. (Die Lösung wird sonst zur Absorption von Sauerstoff benutzt.) Für die Versuche in der Berthelot-Pipette wurde luftfreies Azetylen und Aethylen verwendet. Für die anderen Versuche wurden die Kohlenwasserstoffe mit Stickstoff verdünnt.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Ch. 4, 727, 1890.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln wurden  
23,7 ccm zurückgemessen.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm  
38,4 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>                  Absorbens wurden 38,4 ccm zurück-  
17,8 ccm N                              gemessen. Nichts absorbiert.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,5 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln wurden  
23,5 ccm zurückgemessen. Nichts  
absorbiert.

## 2. K<sub>4</sub> Fe (CN)<sub>6</sub>.

Es wurde eine kaltgesättigte Ferrocyanidkaliumlösung verwendet (100 Teile Wasser lösen 28 Teile K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> bei Zimmertemperatur).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln wurden  
40,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft                  16,3 ccm zurückgemessen. Quan-  
16,2 ccm Luft                              titativ absorbiert.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,1 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm  
39,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft                  Absorbens wurden 37,0 ccm zurück-  
19,2 ccm Luft                              gemessen.

20,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm  
37,7 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft                  Absorbens wurden 32,4 ccm zurück-  
17,1 ccm Luft                              gemessen.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,00 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>                      Nach 3 Minuten Schütteln wurden  
38,45 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft                  37,30 ccm zurückgemessen.  
14,45 ccm Luft

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
39,4 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 39,4 ccm zurück-
<u>18,2 ccm Luft</u>	gemessen. Nichts absorbiert.
20,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm
38,2 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 37,9 ccm zurück-
<u>17,9 ccm Luft</u>	gemessen.

### 3. Cu<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> + HCl.

Da Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auch Sauerstoff absorbiert, wurde hiebei Stickstoff als Verdünnungsmittel zur Absorption verwendet. Es wurde eine 32 prozentige Kupferchlorürlösung mit HCl angesäuert.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,00 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 1 Minute Schütteln wurden
46,20 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	21,25 ccm zurückgemessen. Quanti-
<u>21,20 ccm N<sub>2</sub></u>	tativ absorbiert.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Absorbens wurden 24,1 ccm zurück-
<u>20,0 ccm N<sub>2</sub></u>	gemessen.
15,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 4 Minuten Schütteln mit 20 ccm
30,4 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	Absorbens wurden 15,1 ccm zurück-
<u>15,1 ccm N<sub>2</sub></u>	gemessen. Quantitativ absor-
	biert.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 1 Minute Schütteln wurden
45,9 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>	20,6 ccm zurückgemessen. Quanti-
<u>20,6 ccm N<sub>2</sub></u>	tativ absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

15,20 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 4 Minuten Schütteln mit 20 ccm
30,50 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>	Absorbens wurden 20,2 ccm zurück-
<u>15,30 ccm N<sub>2</sub></u>	gemessen.



#### 4. $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ .

200 g  $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$  wurden mit einer Lösung von 250 g Ammoniumchlorid in 750 ccm Wasser geschüttelt und dann noch  $\frac{1}{3}$  Volum. Ammoniak ( $s = 0,91$ ) hinzugefügt. (Vergl. Treadwell, Quant. Analyse, 1913, 652.)

##### a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

20 ccm $\text{C}_2\text{H}_2$	
39,3 „ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	
19,3 ccm $\text{N}_2$	

Nach 3 Minuten Schütteln und Entfernen der  $\text{NH}_3$ -Dämpfe durch  $\text{HCl}$  wurden 19,35 cc zurückgemessen. Das Azetylen wurde also quantitativ absorbiert. Dabei entstand ein rotbrauner Niederschlag.

##### a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,4 ccm $\text{C}_2\text{H}_2$	
40,2 „ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	
18,8 ccm $\text{N}_2$	

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens und Entfernen der  $\text{NH}_3$ -Dämpfe mit  $\text{HCl}$  wurden 18,8 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Rotbrauner Niederschlag.

##### b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

21,7 ccm $\text{C}_2\text{H}_4$	
41,7 „ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2$	
20,0 ccm $\text{N}_2$	

Nach 3 Minuten Schütteln und Entfernen der  $\text{NH}_3$ -Dämpfe mit  $\text{HCl}$  wurden 20,0 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

##### b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette.

20,8 ccm $\text{C}_2\text{H}_4$	
40,9 „ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2$	
20,1 ccm $\text{N}_2$	

Nach 3 Minuten Schütteln und Entfernen der  $\text{NH}_3$ -Dämpfe betrug der Gasrest 20,05 ccm. Quantitativ absorbiert.

#### 5. $\text{Cu SO}_4$ in $\text{Na OH}$ .

Es wurde eine kaltgesättigte Kupfersulfatlösung mit viel 10 prozentiger Natronlauge angerührt und die blaue Lösung zur Absorption verwendet.

a.) Berthelot-Pipette:

24,4 ccm $C_2H_2$	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
47,5 „ $C_2H_2 +$ Luft	44,2 ccm zurückgemessen.
<hr/> 23,1 ccm Luft	

b.) Berthelot-Pipette:

22,8 ccm $C_2H_4$	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
43,1 „ $C_2H_4 +$ Luft	42,3 ccm zurückgemessen.
<hr/> 20,3 ccm Luft	

### 6. Ag NO<sub>3</sub>.

Es wurde eine 10prozentige Silbernitratlösung verwendet.

a.) Berthelot-Pipette:

24,8 ccm $C_2H_2$	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
50,05 „ $C_2H_2 +$ Luft	25,30 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung.
<hr/> 25,25 ccm Luft	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,8 ccm $C_2H_2$	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,2 „ $C_2H_2 +$ Luft	Absorbens wurden 16,40 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert, weiße Fällung.
<hr/> 16,4 ccm Luft	

b.) Berthelot-Pipette:

22,8 ccm $C_2H_4$	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
42,3 „ $C_2H_4 +$ Luft	21,2 ccm zurückgemessen.
<hr/> 19,5 ccm Luft	

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,4 ccm $C_2H_4$	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
41,5 „ $C_2H_4 +$ Luft	Absorbens wurden 30,00 ccm zurückgemessen.
<hr/> 18,1 ccm Luft	

### 7. AgNO<sub>3</sub> + HCl + NH<sub>3</sub>

5 ccm einer 10prozentigen Silbernitratlösung wurden mit 2 ccm HCl (2 n) geschüttelt und hierauf 5 ccm NH<sub>3</sub>

(20prozentig) zugesetzt, wobei sich der gebildete Niederschlag auflöste. Von dieser Lösung wurden 10 ccm als Absorbens verwendet.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,6 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln und Entfernen der NH <sub>3</sub> -Dämpfe wurden 23,70 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert, weiße Fällung.
<u>49,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	
23,7 ccm Luft	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,10 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens und Entfernen der NH <sub>3</sub> -Dämpfe wurden 18,9 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert, weiße Fällung.
<u>42,00 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	
18,90 ccm Luft	

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln und Entfernen der NH <sub>3</sub> -Dämpfe wurden 47,35 ccm zurückgemessen.
<u>48,8 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft</u>	
23,6 ccm Luft	

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

25,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens und Entfernen der NH <sub>3</sub> -Dämpfe wurden 41,20 ccm zurückgemessen.
<u>41,9 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft</u>	
16,4 ccm Luft	

#### 8. KAg(CN)<sub>2</sub>

Es wurden 60 ccm einer 10prozentigen AgNO<sub>3</sub>-Lösung mit 20 ccm einer 50prozentigen KCN-Lösung versetzt. Dabei löste sich der anfänglich entstandene Niederschlag gerade wieder auf.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,40 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden 17,30 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.
<u>41,65 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	
17,25 ccm Luft	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,4 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 47,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft  
 23,6 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 44,3 ccm zurückgemessen.

23,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 46,1 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft  
 22,5 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm Absorbens wurden 40,3 ccm zurückgemessen.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 42,8 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 17,2 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 42,0 ccm zurückgemessen.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

22,2 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 42,7 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 20,5 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 42,7 ccm zurückgemessen. Nichts absorbiert.

22,4 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 39,8 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 17,4 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm Absorbens wurden 39,5 ccm zurückgemessen.

### 9. KAg(CN)<sub>2</sub> mit NaCl gesättigt.

Eine Lösung von (60 ccm 10prozentig. AgNO<sub>3</sub> + 20 ccm 50prozentig. KCN) wurde mit Kochsalz gesättigt.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 39,8 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft  
 16,0 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 25,1 ccm zurückgemessen.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 40,5 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 15,9 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 40,1 ccm zurückgemessen.

### 10. HgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Es wurde eine Lösung von 10 g Mercurisulfat in 100 ccm 25prozentiger Schwefelsäure verwendet.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,75 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
49,0 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
24,25 ccm Luft	

24,3 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
41,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
18,3 ccm Luft	

Absorbens wurden 18,3 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
47,4 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	
22,10 ccm Luft	

22,10 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,7 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,8 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	
20,1 ccm Luft	

Absorbens wurden 23,5 ccm zurückgemessen.

### 11. HgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaCl gesättigt.

Eine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung von Mercurisulfat in 25prozentiger Schwefelsäure wurde mit Kochsalz gesättigt.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
49,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
24,3 ccm Luft	

24,3 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
20,0 ccm Luft	

Absorbens wurden 20,0 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,85 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
48,20 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	23,40 ccm zurückgemessen.
<u>23,35 ccm Luft</u>	Quantitativ absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 22,0 ccm zurück-
<u>19,3 ccm Luft</u>	gemessen.

### 12. Hg Cl<sub>2</sub>.

Es wurde eine kaltgesättigte Sublimatlösung verwendet (bei 20° lösen 100 Teile Wasser .... 7,4 Teile Hg Cl<sub>2</sub>).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

21,0 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln wurden
41,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	20,5 ccm zurückgemessen. Quan-
<u>20,5 ccm Luft</u>	titativ absorbiert. Weißer Nie-
	derschlag.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

23,1 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln mit 10 ccm
45,1 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	Absorbens wurden 40,7 ccm zurück-
<u>22,0 ccm Luft</u>	gemessen. Weißer Niederschlag.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln wurden
45,3 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	42,1 ccm zurückgemessen.
<u>22,1 ccm Luft</u>	

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

18,9 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln mit 10 ccm
39,4 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 39,4 ccm zurück-
<u>20,5 ccm Luft</u>	gemessen. Nichts absorbiert.

### 13. Hg Cl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gesättigt.

In eine kaltgesättigte Sublimatlösung wurde eine Stunde Aethylen eingeleitet.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

27,00 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wurden in der Berthelot-Pipette mit dem Absorbens geschüttelt. Nach der 1. Minute wurden 25,00 ccm zurückgemessen, nach der 2. Minute 22,8 ccm.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden unterlassen, da die vorstehenden Ergebnisse keine Aussicht für das Gelingen einer raschen, einfachen Trennung boten.

14. Hg Cl<sub>2</sub> + HCl.

Eine kaltgesättigte Sublimatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,8 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln wurden
44,6 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	34,3 ccm zurückgemessen. Nach
18,8 ccm Luft	weiteren 2 Minuten 29,9 ccm. Nur
	teilweise Absorption.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Keine Absorption.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,7 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 1 Minute Schütteln wurden
48,3 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	47,2 ccm zurückgemessen.
22,6 ccm Luft	

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

24,4 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln mit 10 ccm
47,0 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 47,00 ccm zurück-
22,6 ccm Luft	gemessen. Nichts absorbiert.

15. Hg Br<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O.

Es wurde eine kaltgesättigte Quecksilberbromidlösung verwendet (100 Teile Wasser lösen bei 9° C einen Teil HgBr<sub>2</sub>).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

22,4 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
42,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	20,15 ccm zurückgemessen. Quan-
20,1 ccm Luft	titativ absorbiert. Geringe,
	weiße Fällung.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,5 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

41,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

19,8 „ ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 37,5 ccm zurückgemessen. Geringe, weiße Fällung.

20,0 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

39,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

19,0 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm Absorbens wurden 31,7 ccm zurückgemessen. Geringe, weiße Fällung

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,5 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

47,95 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

23,45 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 41,20 ccm zurückgemessen.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,1 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

40,6 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

19,5 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 19,45 ccm zurückgemessen. Nichts absorbiert.

19,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

37,1 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

17,3 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 20 ccm Absorbens wurden 36,5 ccm zurückgemessen.

#### 16. Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

2 g Mercuronitrat wurden mit 100 ccm Wasser längere Zeit geschüttelt und die Lösung filtriert. Die Lösung enthält etwa 0,5% Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

45,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

21,2 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 21,3 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung, die bald grau wird.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

21,4 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

41,6 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

20,2 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 34,0 ccm zurückgemessen. Weiße Fällung, die bald grau wird.



b<sub>1</sub>) Berthelot-Pippette:

21,00 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
45,25 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	32,05 ccm zurückgemessen.
24,25 ccm Luft	Geringe graue Fällung.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
42,3 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 38,35 ccm zurück-
21,8 ccm Luft	gemessen. Geringe graue Fällung.

17. Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 8 aq + HNO<sub>3</sub>

10 g Mercurinitrat wurden in einer Mischung von (40 ccm H<sub>2</sub>O + 60 ccm HNO<sub>3</sub> 2n) aufgelöst.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

25,05 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
48,60 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	23,60 ccm zurückgemessen. Quan-
23,55 ccm Luft	titativ absorbiert. Weiße Fällung.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
39,8 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	Absorbens wurden 19,5 ccm zurück-
19,5 ccm Luft	gemessen. Quantitativ absor-
	biert. Weiße Fällung.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,1 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
47,6 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	24,5 ccm zurückgemessen.
24,5 ccm Luft	Quantitativ absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,4 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,4 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 20,1 ccm zurück-
20,0 ccm Luft	gemessen. Quantitativ absorbiert.

18. Hg (CH<sub>3</sub> COO)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> COOH.

Es wurde eine 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung von Mercuriacetat mit wenig Essigsäure angesäuert. Das Ansäuern ist notwendig,

da die Lösung sonst nach kurzem Stehen gelbes basisches Salz abscheidet.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,8 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
40,1 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	20,3 ccm zurückgemessen. Quanti-
20,3 ccm Luft	tativ absorbiert. Weiße Fällung.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,7 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
40,9 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	Absorbens wurden 20,3 ccm zurück-
20,2 ccm Luft	gemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

21,00 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
39,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	18,5 ccm zurückgemessen. Quanti-
18,5 ccm Luft	tativ absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
39,9 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens wurden 19,6 ccm zurückge-
19,6 ccm Luft	gemessen. Quantitativ absorbiert.

### 19. Hg (CN)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O.

Es wurde eine 9%ige Quecksilbercyanidlösung verwendet.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,95 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
39,60 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	35,6 ccm zurückgemessen. Nur
19,65 ccm Luft	ganz geringe Absorption.

### 20. Hg (CN)<sub>2</sub> + NaOH.

12 g Quecksilbercyanid wurden in 100 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,70 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
<u>48,20 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	23,5 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung.
23,50 ccm Luft	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,3 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
<u>40,7 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	Absorbens wurden 20,45 ccm zurück-
20,4 ccm Luft	gemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

14,9 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
<u>31,2 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft</u>	30,4 ccm zurückgemessen. Sehr
16,3 ccm Luft	wenig absorbiert.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,7 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
<u>43,6 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft</u>	Absorbens wurden 43,6 ccm zurück-
22,9 ccm Luft	gemessen. Nichts absorbiert.

21. Hg O + NH<sub>4</sub> Cl.

Eine heiß gesättigte Ammoniumchloridlösung wurde solange mit gefällttem gelbem Quecksilberoxyd versetzt und gekocht, als solches noch gelöst wurde. Nach der Erkaltung wurde filtriert (Lösung: 2% Hg O).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

20,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
<u>40,2 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	19,9 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert.
19,7 ccm Luft	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

22,6 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
<u>39,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft</u>	Absorbens und Entfernen der NH <sub>3</sub> -
16,7 ccm Luft	Dämpfe wurden 33,2 ccm zurückgemessen.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

20,2 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
38,1 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	41,8 ccm zurückgemessen. Dieser
17,9 ccm Luft	Gaszuwachs rührte von NH <sub>3</sub> -Dämpfen
	her. Nach Entfernen derselben mit
	HCl hinterblieben noch 34,5 ccm.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

19,9 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm
39,9 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	Absorbens und Entfernen der NH <sub>3</sub> -
20,0 ccm Luft	Dämpfe wurden 39,6 ccm zurück-
	gemessen.

### 22. Hg O in Na<sub>2</sub> S.

Eine heiß gesättigte Natriumsulfidlösung wurde solange mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, als solches gelöst wurde. Nach dem Erkalten wurde filtriert (Lösung 4% Hg O).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

20,0 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
38,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	37 ccm zurückgemessen.
18,5 ccm Luft	

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,6 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden
37,1 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	37,1 ccm zurückgemessen. Nichts
17,5 ccm Luft	absorbiert.

### 23. Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Na<sub>2</sub> S.

Eine schwach ammoniakalische kalt gesättigte Mercurinitratlösung wurde solange mit einer kaltgesättigten Natriumsulfidlösung versetzt, bis der entstandene Niederschlag gerade gelöst blieb (Lösung: 1,5% Hg O).

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,4 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 2 Minuten Schütteln wurden
35,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	16,15 ccm zurückgemessen. Quanti-
16,1 ccm Luft	tativ absorbiert.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

19,9 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

38,7 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

18,8 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 36 ccm zurückgemessen.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

22,30 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

40,25 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

17,95 ccm Luft

Nach 2 Minuten Schütteln wurden 39 ccm zurückgemessen.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,4 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

40,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

20,2 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 40,55 ccm zurückgemessen. Nichts absorbiert.

#### 24. HgO in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>.

Eine kalt gesättigte, schwach ammoniakalische Ammoniumkarbonatlösung wurde solange mit gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt, als solches noch gelöst wurde. Die Lösung enthielt 1%<sub>0</sub> HgO.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,1 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

38,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

18,9 ccm Luft

Nach 2 Minuten Schütteln und Entfernen der NH<sub>3</sub>-Dämpfe wurden 18,9 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Weiße Fällung.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

41,1 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft

20,3 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens und Entfernen der NH<sub>3</sub>-Dämpfe wurden 37,5 ccm zurückgemessen. Weiße Fällung.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

19,6 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

38,0 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft

18,4 ccm Luft

Nach 2 Minuten Schütteln und Entfernen der NH<sub>3</sub>-Dämpfe wurden 36 ccm zurückgemessen.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,5 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 40,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 19,8 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens und Entfernen der NH<sub>3</sub>-Dämpfe wurden 40,25 ccm zurückgemessen. Nichts absorbiert.

25. Hg Cl<sub>2</sub> + KJ.

Eine kaltgesättigte Sublimatlösung wurde solange mit einer konzentrierten Kaliumjodidlösung versetzt, bis der entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst wurde.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,0 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 43,6 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft  
 20,6 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 20,6 ccm zurückgemessen. Quantitativ absorbiert. Feiner, gelber Niederschlag.

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

19,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
 40,3 „ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Luft  
 20,5 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 36,7 ccm zurückgemessen. Feiner, gelber Niederschlag.

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

20,3 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 42,5 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 22,2 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln wurden 38,3 ccm zurückgemessen.

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

19,8 ccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
 39,5 „ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + Luft  
 19,7 ccm Luft

Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 39,3 ccm zurückgemessen. Fast nichts absorbiert.

26. Hg Cl<sub>2</sub> + KJ + NaOH.

Eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid in doppelt normaler Natronlauge wurde solange mit Quecksilberchlorid versetzt, als solches noch gelöst wurde.

a<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

24,5 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden 21,3 ccm zurückgemessen. Quanti- tativ absorbiert. Gelber Nieder- schlag.
45,8 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
<u>21,3 ccm Luft</u>	

a<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

20,0 ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 20,0 ccm zurück- gemessen. Quantitativ absorbiert. Gelber Niederschlag.
40,0 „ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	
<u>20,0 ccm Luft</u>	

b<sub>1</sub>) Berthelot-Pipette:

23,65 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln wurden 44,30 ccm zurückgemessen.
45,60 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	
<u>21,95 ccm Luft</u>	

b<sub>2</sub>) Bunte-Bürette:

15,9 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Nach 3 Minuten Schütteln mit 10 ccm Absorbens wurden 14,55 ccm zurück- gemessen. Nichts absorbiert.
30,5 „ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	
<u>14,6 ccm Luft</u>	

Die oben angeführten Versuchsergebnisse zeigen, daß außer Azetylen auch Aethylen von den meisten Metallsalzlösungen zum Teil absorbiert wird. Dabei entstehen aus Azetylen entweder Aldehyde, Doppelverbindungen des Metallsalzes mit Azetylen, oder explosive Fällungen der betreffenden Metallkarbide von wechselnder Zusammensetzung je nach Art des Absorptionsmittels, während Aethylen Anlagerungsprodukte von teilweise aldehydartigem Charakter liefert. Bei Anwendung von viel Absorptionsmittel (Versuche mit der Berthelot-Pipette) kommt jedenfalls für das ohnehin viel schwerer reagierende Aethylen auch die Wasserlöslichkeit in Betracht, indem dann schon durch die große Flüssigkeitsmenge die Auflösung begünstigt wird.

Alkalische Eisenoxydulartratlösung (Abs. 1) absorbierte, in größeren Mengen angewandt (Vers. a<sub>1</sub>), wenig

Azetylen, während Aethylen (Vers.  $b_1$ ) gar nicht aufgenommen wurde. Von größeren Mengen Ferrocyankaliumlösung (Abs. 2, Vers.  $a_1$ ) wird Azetylen quantitativ absorbiert, aber auch Aethylen (Vers.  $b_1$ ) zum Teil aufgenommen. Wenig Absorbens (Vers.  $a_2$ ) nimmt auch nur wenig Azetylen auf, ebenfalls aber bereits merkliche Mengen Aethylen (Vers.  $b_2$ ). Über das Azetylenreaktionsprodukt ist nichts bekannt. Die Aethylenaufnahme besitzt offenbar physikalischen Charakter, d. h. sie wird durch die Wasserlöslichkeit (große Flüssigkeitsmenge) begünstigt. Beim Sättigen des Absorptionsmittels mit Kochsalz konnte aber diese Absorptionswirkung bei den zur quantitativen Absorption erforderlichen Mengen Absorbens auch nicht vollständig aufgehoben werden. Saure Kupferchlorürlösung (Abs. 3) nimmt Azetylen und Aethylen quantitativ auf, wobei aber die Aethylenaufnahme in relativ geringem Maße erfolgt. Azetylen liefert hierbei nach Chavastelon<sup>1)</sup> die lösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung  $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$ . Über das Reaktionsprodukt des Aethylens mit saurer Kupferchlorürlösung scheint nichts bekannt zu sein. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (Abs. 4) wird Azetylen quantitativ absorbiert und erzeugt eine explosive, braunrote Fällung, welcher nach Keiser<sup>2)</sup> die Formel  $C_2Cu_2$  zukommt. Berthelot<sup>3)</sup> hielt den Niederschlag für  $(C_2Cu_2H)_2O$  oder  $C_2CuH + nCuO$ , Blochmann<sup>4)</sup> für  $C_2H_2Cu_2O$  und Reboul<sup>5)</sup> für  $C_2CuH$ , während Scheiber<sup>6)</sup> ermittelte, daß Kupferazetylür in einer wasserfreien Form  $C_2Cu_2$  und in einer monohydratischen Form  $C_2Cu_2 \cdot H_2O$  existiert. Auch Aethylen wird schon von

<sup>1)</sup> Compt. rend. **126**, 1810.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. **14**, 285.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. **123**, 214; **138**, 245; **139**, 150, 374.  
Compt. rend. **54**, 1044; **62**, 455.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. **173**, 176; B. B. **7**, 274.

<sup>5)</sup> Compt. rend. **54**, 1229; Liebigs Ann. **124**, 267.

<sup>6)</sup> B. B. **41**, 3816.



kleinen Mengen ammoniakalischer Kupferchlorürlösung quantitativ aufgenommen (Vers. 4,  $b_2$ ), doch ist über den sich hierbei abspielenden Vorgang in der Literatur nichts bekannt. Natronalkalische Kupfersulfatlösung (Abs. 5) absorbierte nur wenig Azetylen und Aethylen. Die Lösung enthält eben nur sehr wenig Kupfersalz. Von mäßig starker Silbernitratlösung (Abs. 6) wird Azetylen quantitativ absorbiert unter Bildung einer weißen Fällung, die Keiser<sup>1)</sup> als  $Ag_2 C_2$  identifizierte. Aethylen wird auch in beträchtlicher Menge aufgenommen (Vers.  $b_1$ ,  $b_2$ ), über das Reaktionsprodukt ist aber nichts bekannt. Ammoniakalische Silberchloridlösung (Abs. 7). absorbierte Azetylen quantitativ, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, dem nach Berthelot und Delépine<sup>2)</sup> die Formel  $C_2 Ag_3 Cl$  zukommt. Aethylen wird von dem Absorbens nur in geringer Menge aufgenommen, was offenbar durch die erhöhte Komplexität der Silberverbindung bedingt wird. Immerhin konnte auch beim Variieren der Silberkonzentration und der angewandten Mengen keine Indifferenz gegenüber Aethylen erreicht werden. Kaliumsilbercyanidlösung (Abs. 8) absorbierte, in großer Menge angewandt, Azetylen quantitativ (Vers. 8,  $a_1$ ), in kleinerer Menge (Vers.  $a_2$ ) nur noch teilweise. Aethylen wurde von großen Mengen Absorbens auch zum Teile aufgenommen (Vers.  $b_1$ ), während wenig Absorbens (10 ccm) keines absorbierte. Es konnte auch hier durch Variieren der Silberkonzentration bei der zur quantitativen Azetylenabsorption erforderlichen Menge Absorbens keine Indifferenz gegenüber Aethylen erzielt werden. Das Kaliumsilbercyanid weist eben viel stärkere Komplexität auf als das Ammoniumsilberchlorid (vorherg. Vers.), welche sich in der viel geringeren Reaktionsfähigkeit gegenüber Azetylen und Aethylen äußert. Im Daraufolgenden (Abs. 9) wurde versucht, ob sich die Absorptions-

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **15**, 535.

<sup>2)</sup> Comt. rend. **129**, 361. (1899).

wirkung von größeren Mengen  $KAg(CN)_2$  gegenüber Aethylen durch Sättigen des Absorbens mit Kochsalz aufheben ließe. Die Ergebnisse fielen negativ aus. Einerseits zeigte die Lösung noch immer geringe Absorption gegenüber Aethylen (Vers. 9,  $b_1$ ), während andererseits auch die Aufnahmefähigkeit für Azetylen so stark herabgesetzt wurde, daß dasselbe auch von relativ großen Absorbensmengen nicht mehr quantitativ absorbiert wurde (Vers. 9,  $a_1$ ). Diese Versuche zeigen aber, daß der Kupferkomplex als relativ locker anzusehen ist, da er mit Aethylen noch lebhaft reagiert, während sich der Silberkomplex viel beständiger verhält (vergl. besonders Abs. 4 und Abs. 7). Die dann folgenden Versuche sollten über das Verhalten der beiden Gase gegen verschiedene Quecksilbersalze Aufschluß geben. Da nämlich Quecksilbersalze, vor allem Mercurisalze, eine auffallend große Tendenz zur Bildung von Komplexsalzen zeigen, war anzunehmen, daß durch Einfügen solcher Komplexe die Festigung der Atombindung gerade so weitgehend erreicht werden könnte, daß wohl noch quantitative Reaktion mit der stark ungesättigten dreifachen Bindung des Azetylens, aber keine Reaktion mit der Doppelbindung des Aethylens stattfinden würde.

Die Versuchsergebnisse bestätigen in der Tat diese Vermutungen. Saure Mercurisulfatlösung (Abs. 10) absorbiert Azetylen quantitativ, ohne dabei eine Fällung zu erzeugen. Dem dabei auftretenden Aldehydgeruch nach zu urteilen, dürfte die Absorption auf Aldehydbildung zurückzuführen sein, wie ja überhaupt viele Quecksilberverbindungen den ungesättigten Kohlenstoff durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser in Acetaldehyd überführen. Aethylen wurde von größeren Mengen des Absorptionsmittels ebenfalls quantitativ aufgenommen.

K. A. Hofmann<sup>1)</sup> erhielt durch längere Einwirkung des Aethylens eine Fällung, welche er als Aethylätherquecksilber-

---

<sup>1)</sup> B. B. 33, 1340 (1900).

sulfat mit der Zusammensetzung  $C_6H_4(SO_4)_2 O_4H_{10}$  bestimmte. Unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen trat keine Fällung ein. Bei Sättigung der sauren Mercurisulfatlösung mit Kochsalz (Abs. 11) wurden ähnliche Absorptionsresultate erzielt. Sublimatlösung (Abs. 12) absorbierte nur in größeren Mengen angewandt das Azetylen quantitativ, wobei eine weiße Fällung entstand, die nach Kutscherow<sup>1)</sup>  $C_2(HgCl_2)_4 + H_2O$  ist und beim Zersetzen mit HCl hauptsächlich Acetaldehyd gibt. Aethylen wurde nur teilweise und von wenig Absorbens gar nicht aufgenommen. Die sich hierbei abspielende Reaktion beruht offenbar auf Bildung einer Zwischenstufe zu dem von Hofmann hergestellten bei längerem Einleiten von Aethylen in Sublimatlösung ausfallenden Doppelsalze  $CH_2(OH)CH_2HgCl + HgCl_2$ . Mit dieser Annahme deckt sich das Ergebnis von Versuch 13. Nach einstündigem Einleiten von Aethylen in Sublimatlösung wurde bei dem Absorptionsversuch (Abs. 13 a<sub>1</sub>) noch immer Aethylen absorbiert. Die Aethylenaufnahme erfolgt eben stufenweise sehr langsam. Absorbens 14, saure Sublimatlösung, zeigt gegenüber beiden Kohlenwasserstoffen nur schwache Absorptionswirkung. Azetylen bildet hierbei einen wahren Azetylenabkömmling,  $C_2H_2 HgCl_2$ , aus welchem die überschüssige Säure bis zur Einstellung des Gleichgewichtes sofort wieder das meiste Azetylen in Freiheit setzt. Die Aethylenaufnahme verläuft wahrscheinlich im Sinne des bei Absorbens 12 Erwähnten, wird aber, wie das Versuchsergebnis zeigt, durch die anwesende Säure stark verzögert. Quecksilberbromid (Abs. 15) zeigte ein den bei  $HgCl_2$  (Abs. 12) aufgetretenen Absorptionerscheinungen ganz analoges Verhalten. Kutscherow<sup>2)</sup> bestimmte die hierbei durch Azetylen entstehende weiße Fällung als  $3 Hg Br_2 . 3 Hg O . 2 C_2H_2$ ,

<sup>1)</sup> B. B. 17, 13; 14, 1532.

<sup>2)</sup> B. B. 14, 1532, 1540; 42, 2759.

welche mit Säuren Azetaldehyd liefert. Größere Mengen von Mercuronitratlösung (Abs. 16) absorbieren Azetylen quantitativ unter Abscheidung eines Gemisches von weißer und grauer Fällung. Dasselbe besteht nach Hofmann<sup>1)</sup> aus  $C_2 Hg_2 NO_4 H$  und Hg. Erdmann und Köthner<sup>2)</sup> hielten die weiße Fällung, die auch bei Einwirkung auf Mercurinitrat entsteht, für  $C_2 Hg_3 NO_4 H_2$ . Kleinere Mengen des Absorptionsmittels (Versuch 16, a<sub>2</sub>) absorbierten nur wenig Azetylen. Gegenüber Aethylen zeigte Mercuronitrat nur geringe Absorptionswirkung, ebenfalls unter Quecksilberabscheidung, sodaß offenbar das hiebei zum Teil gebildete Mercurinitrat absorbierend wirkte. Saure Mercurinitratlösung (Abs. 17) absorbierte sowohl Azetylen als auch Aethylen quantitativ, wobei Azetylen eine weiße Fällung erzeugte, welcher nach Hofmann<sup>3)</sup> die Formel  $C_2 Hg_2 NO_4 H$  zukommt und die mit verdünnter Salzsäure Aldehyd liefert. Das mit Aethylen entstehende Reaktionsprodukt ist nach Hofmann<sup>4)</sup>  $CH_2 = CH \cdot Hg \cdot NO_3$ . Saure Mercuriacetatlösung (Abs. 18) zeigt die gleichen Absorptionserscheinungen wie Mercurinitrat. Der hierbei durch Azetylen entstehende weiße Niederschlag besteht nach Plimpton<sup>5)</sup> aus  $2 C_2 H_2$ ,  $3 Hg O$ , ist nicht explosiv und liefert mit Salzsäure Aldehyd. Über die Zusammensetzung des mit Aethylen entstehenden Reaktionsproduktes ist meines Wissens in der Literatur nichts bekannt. Wässrige Quecksilbercyanidlösung (Abs. 19) absorbierte nur ganz wenig Azetylen während kleine Mengen natronalkalischer Quecksilbercyanidlösung (Abs. 20) Azetylen quantitativ und Aethylen gar nicht absorbierten. Beim Schütteln von großen Mengen Absorbens mit Aethylen (Versuch 20. b<sub>1</sub>) wurde ganz wenig Aethylen aufgenommen,

1) B. B. **31**, 2783 (1898).

2) Z. f. anorg. Ch. **18**, 48.

3) B. B. **31**, 2212 (1898).

4) B. B. **33**, 1349 (1900).

5) Proc. Chem. Soc. **1892**, 109.

was aber jedenfalls auf die Wasserlöslichkeit des Gases zurückzuführen ist. Im übrigen wird auf diesen Punkt noch im weiteren Verlauf der Arbeit genauer eingegangen. Damit war aber die Möglichkeit einer Trennung gegeben. In den hierauf folgenden Versuchen sollte nun das Verhalten speziell alkalischer Metallsalz-, besonders Quecksilbersalzlösungen bei der Absorption geprüft werden. Es lag nämlich die Vermutung nahe, daß speziell die Alkalinität des Komplexes die Indifferenz gegenüber Aethylen begünstige. Quecksilberammonchloridlösung (Abs. 21) absorbierte, in größerer Menge angewandt (Versuch  $a_1$ ), Aethylen quantitativ und Azetylen teilweise (Versuch  $b_1$ ). Wenig Absorbens (Versuch  $a_2, b_2$ ) konnte — offenbar wegen der geringen Substanzmenge — nur wenig Azetylen aufnehmen, immerhin aber auch etwas Aethylen. Über die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte existieren bisher keine Literaturangaben. Quecksilbernatriumsulfidlösung (Abs. 22) absorbierte nur wenig Azetylen und gar kein Aethylen. Mercurinitratnatriumsulfidlösung (Abs. 23) absorbierte, in größerer Menge angewandt, Azetylen quantitativ und Aethylen wenig. Aus diesem (Versuch 23) und dem vorhergehenden Versuche (Versuch 22) ist zu ersehen, daß Mercurinitrat in Natriumsulfid Azetylen quantitativ absorbiert, Aethylen nur wenig und daß Quecksilberoxyd in Natriumsulfid nur wenig Azetylen und gar kein Aethylen absorbiert. Es wurde deshalb versucht eine Zwischenstufe zu erreichen, welche wohl die quantitative Absorption von Azetylen erlaubte, aber gegen Aethylen indifferent sein sollte. Zu diesem Zwecke wurde Absorbens 22 ( $HgO$  in  $Na_2S$ ) sukzessive mit einer konzentrierten Natriumnitratlösung versetzt und mit verschiedenen Mengen Absorptionsversuche ausgeführt. Es zeigt sich nun, daß die Absorptionswirkung von  $HgO$  in  $Na_2S$  dadurch nur ganz wenig erhöht wurde, in keinem Falle aber eine nur annähernd quantitative Absorption erreicht werden konnte. Quecksilberoxydammoncarbonatlösung (Abs. 24)

absorbierte Azetylen quantitativ und Aethylen teilweise. Die hiebei durch Azetylen entstehende weiße Fällung ist offenbar mit der von Plimpton und Travers<sup>1)</sup> analysierten Verbindung 3 ( $C_2 Hg$ ) .  $H_2 O$  identisch. Jodkaliumquecksilberjodidlösung (Abs. 25) absorbierte, in größerer Menge angewandt, Azetylen quantitativ unter Abscheidung einer gelben Fällung, während Aethylen nur wenig aufgenommen wurde. Durch Zusatz von Natronlauge erlangt diese Verbindung ähnlich dem Quecksilbercyanid eine viel intensivere Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Azetylen, während dieselbe gegenüber dem Aethylen praktisch ganz verschwindet. Es tritt auch hier bei Anwendung von größeren Mengen des Absorptionsmittels (Versuch 26 b<sub>1</sub>) geringe Aethylenabsorption auf, was aber offenbar auch wieder der Leichtlöslichkeit von Aethylen in der großen Flüssigkeitsmenge zuzuschreiben ist. — Dem durch Azetylen hiebei entstehenden gelben Niederschlag kommt nach Bassett<sup>2)</sup> die Formel  $C_2 H Hg J . Hg O$  zu.

Ich möchte es an dieser Stelle nicht unterlassen, auf die Unrichtigkeit der Notiz Orlow's<sup>3)</sup> hinzuweisen, in welcher ein durch Aethylen in alkalischer Jodkaliumquecksilberjodidlösung erzeugter gelber Niederschlag erwähnt ist. Orlow leitete ein Gemisch von O, CO, N, H,  $C_2 H_4$  in eine starke Lösung von  $Hg J_2 . 2 KJ + NaOH$ , erhielt eine gelbe Fällung und schloß daraus: » . . . ein Zeichen, daß wir es mit Aethylen oder überhaupt mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe zu tun haben . . .«. Nachher: » . . . behandelt man den Niederschlag in Gegenwart von Aethan mit Jodlösung, so verschwindet er und es tritt Jodoformgeruch auf, ein Beweis, daß Aethylen vorgelegen hatte . . .«. Diese Folgerungen sind durchwegs unrichtig. Erstens erzeugt Aethylen,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894 (65) 265.

<sup>2)</sup> Chem. News, 19, 28.

<sup>3)</sup> B. B. 1909, 893.

wie aus meinen Versuchen ersichtlich, gar keinen Niederschlag in  $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KJ} + \text{NaOH}$  und zweitens ist das Auftreten des Jodoformgeruches kein Beweis für die Anwesenheit von Aethylen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß Orlow in seinem Reaktionsprodukte Azetylen beigemischt hatte, welches tatsächlich in  $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{KJ} + \text{NaOH}$  eine gelbe Fällung hervorruft (vergl. meine diesbezüglichen Versuche Nr. 26 a).

Die Versuche führten also auch noch mit natronalkalischer Jodkaliumquecksilberjodidlösung zu einem positiven Ergebnis. Da aber die quantitative Azetylenaufnahme eine höchst konzentrierte Quecksilberjodidlösung beanspruchte, wurde der Billigkeit <sup>1)</sup> halber die Cyanidlösung vorgezogen und dieses Reagens zur Ausarbeitung der neuen Absorptionsmethode verwendet.

### Eine neue, einfache Methode zur Trennung des Azetylens vom Aethylen.

Über das Wesen der alkalischen Quecksilbercyanidlösung und deren Einwirkung auf Azetylen.

Das Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , ist das in kaltem Wasser leichtest lösliche Quecksilbersalz (12 : 100). Dieser Umstand gestattet vor allem die vorteilhafte Anwendung von möglichst viel Substanz in wenig Wasser. Die wässrige Lösung zeigt nur ein sehr geringes elektrisches Leitungsvermögen. Diese minime Dissoziation bewirkt, daß Quecksilbercyanid mit OH-Ionen keine Fällung liefert. Scheele <sup>2)</sup> erklärte noch: »Wird von wässrigen Alkalien nicht ange-

<sup>1)</sup> Die Regeneration der Analysenrückstände müßte rationell im zweiten Falle (Versuch 23) Quecksilber und Jod umfassen, während beim Cyanid (Versuch 15) bloß das Quecksilber wiederzugewinnen wäre.

<sup>2)</sup> Opuscula 2, 159.

griffen«, während es später Hofmann und Wagner<sup>1)</sup> gelang, aus Lösungen von Quecksilbercyanid in Kalilauge je nach den Mengenverhältnissen die Verbindungen  $(\text{Hg C}_2\text{N}_2)_2$ ,  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Hg C}_2\text{N}_2 \cdot \text{KOH}$  zur Kristallisation zu bringen. In Übereinstimmung mit den letztgenannten Autoren konnte ich auch deren Beobachtung bestätigen, daß beim Übergießen von Quecksilbercyanid mit gesättigter Lauge bald gelbes Quecksilberoxyd gefällt wird, welches sich beim Verdünnen mit Wasser wieder auflöst.

Die alkalische Quecksilbercyanidlösung bildet somit eine durch Anlagerung von Alkalihydroxyd entstandene Zwischenstufe, welches die Cyanquecksilberbildung soweit lockert, daß schließlich durch stark erhöhte Konzentration der OH-Ionen Quecksilberoxydabspaltung eintritt. Diese Auflockerung hat nun eine überraschende Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Salzes zur Folge. Diese äußert sich auch in der stark halogenwasserstoffentziehenden Eigenschaft dieses Körpers, welche Hofmann und Kirmreuther<sup>2)</sup> benutzten, um die Halogensubstitutionsprodukte von Methan und Aethan zu charakterisieren. So entsteht beispielsweise beim Behandeln von Dichloraethylen  $\text{ClHC} = \text{CHCl}$  mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung unter HCl-Abspaltung Mercurichlorazetylid  $\text{Hg}(\text{C} \equiv \text{CCl})_2$ , das als gut kristallisierter Körper erhalten werden kann.

Die beim Zusammenbringen des alkalischen Quecksilbercyanides mit Azetylen sofort entstehende weiße Fällung ist nach Untersuchungen Keisers<sup>3)</sup>, welche später auch von Hofmann bestätigt wurden, Quecksilberazetylid, dem die Formel  $\text{C}_2\text{Hg}$  zukommt. Die Reaktionsgleichung wäre somit unter Zugrundelegung der von Hofmann<sup>4)</sup> für alkalisches Quecksilbercyanid ermittelten Formel folgende:

<sup>1)</sup> B. B. 1908, I. 317.

<sup>2)</sup> B. B. 1908, 314.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. 15, 535.

<sup>4)</sup> B. B. 1908, I, 317.



$C_2H_2 + HgC_2N_2 \cdot NaOH + NaOH = \underline{C_2Hg} + 2 NaCN + 2 H_2O$ .  
 Das hierbei gebildete Quecksilberkarbid ist im Gegensatz zu den meisten anderen Metallkarbiden sehr beständig. Es läßt sich auf dem Wasserbade gut trocknen und explodiert erst, wenn man es rasch über  $100^\circ$  erhitzt<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

Um über die Löslichkeit des Quecksilbercyanides in Natronlauge Aufschluß zu bekommen, prüfte ich dieses Verhalten mit verschiedenen Mengenverhältnissen. Dabei erwies sich hinsichtlich möglicher Konzentration eine Auflösung von 20 g  $Hg(CN)_2$  in 100 ccm  $NaOH$  2 n am günstigsten. Stärkere Lösungen schieden nach einigem Stehen einen schwarzen Körper ab (Quecksilber), konzentrierte Lauge sofort Quecksilberoxyd, während schwächere Lauge nicht soviel Quecksilbercyanid löste.

Es blieb nun noch die Minimalzeit der quantitativen Absorption und die maximale Absorptionsmenge von Azetylen zu ermitteln. Zu diesem Zwecke sollten Proben eines Azetylen-Luftgemisches mit gleichen Mengen Quecksilbercyanidlösung verschieden lange geschüttelt werden, wobei sich zeigte, daß die Absorption schon nach der ersten Minute quantitativ war.

Versuche: Durch Absorption in Oleum wurden im Gasgemische 47, 75%  $C_2H_2$  bestimmt.

Versuch 1. Angewandt 96,8 ccm  $C_2H_2$ -Luft.

Das Gasgemisch wurde in der Bunte-Bürette eine Minute mit 5 ccm einer 20prozentigen ( $Hg [CN]_2$  in  $NaOH$  2 n)-Lösung geschüttelt. Das zurückbleibende Gasvolumen betrug 50,6 ccm. Es wurden demnach  $96,8 - 50,6 = 46,2$  ccm absorbiert, d. i. 47,73%  $C_2H_2$ . Die Absorption verlief also bereits innerhalb einer Minute quantitativ. Um zu erfahren, ob auch die letzten Spuren von Azetylen aus dem Gase entfernt waren, wurde der Gasrest in eine durch Hydroxylamin entfärbte ammoniakalische

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 15, 535.

Kupferlösung<sup>1)</sup> geleitet, welche schon durch Spuren von Azetylen intensiv rot gefärbt wird, eventuell einen roten Niederschlag liefert.

Bereitung des Reagens: 1 g Kupfersulfat wurde in wenig Wasser gelöst, mit 4 ccm Ammoniak (20%  $\text{NH}_3$ ) versetzt und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Entfärbung geschüttelt und dann auf 50 ccm verdünnt. Von dieser Lösung, die sich etwa eine Woche brauchbar erhält, genügen wenige Kubikzentimeter zur Ausführung der Probe.

Beim Einleiten des durch Quecksilbercyanid von Azetylen befreiten Gasgemisches in die Kupferlösung wurde diese nicht im geringsten verändert, ein Beweis, daß das Gas keine Spur von Azetylen mehr enthielt.

Zur Bestimmung der Absorptionsmenge wurde ein großer Überschuß von Azetylen mit wenigen Kubikzentimetern Quecksilbercyanidlösung geschüttelt.

Versuch: 68,8 ccm  $\text{C}_2\text{H}_2$                     17,5° C und 727,0 mm  
           98,2 „  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Luft}$   
           29,4 ccm Luft

Das Gasgemisch wurde in der Bunte-Bürette eine Minute mit 5 ccm einer Lösung von 20 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 100 ccm  $\text{NaOH}$  2 n geschüttelt und hierauf das zurückbleibende Gasvolumen gemessen. Dasselbe betrug 42,3 ccm. Demnach wurden  $98,2 - 42,3 = 55,9$  ccm absorbiert. Diese 55,9 ccm Azetylen bei 17,5° C und 727 mm entsprechen 50,25 ccm  $\text{C}_2\text{H}_2$  bei 0° und 760 mm.

Das würde Reaktion von 0,57 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  auf 1 Mol. alkalisches  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  bedeuten, während theoretisch 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit 1 Mol. Cyanid reagieren sollte. Die Absättigung der Quecksilbervalenzen ist hiebei durch die Komplexsalzbildung soweit vorgeschritten, daß nur noch ein Teil der normalen Sättigungskapazität entsprechend 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_2$  auf 1 Mol. Cyanid zur Wirkung gelangt, während die Sättigungs-

<sup>1)</sup> B. B. 32, 2698 (1899)

kapazität gegen das Aethylen, wie spätere Versuche zeigen, bereits erloschen ist.

Die 20prozentige ( $\text{Hg} [\text{CN}]_2$  in  $\text{NaOH}$  2 n)-Lösung ist also im Stände ihr zehnfaches Volumen Azetylen zu absorbieren.

Die Indifferenz des Absorptionsmittels gegenüber Aethylen ist bereits aus den Versuchen Nr. 20 (Einwirkung auf Metallsalze) zu ersehen, wo gezeigt wurde, daß 10 ccm Absorbens innerhalb 3 Minuten kein Aethylen absorbieren, während zur quantitativen Azetylenabsorption, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, bloß 5 ccm Absorbens und 1 Minute Reaktionsdauer notwendig sind. Trotzdem wurde noch durch den folgenden Versuch das Verhalten von Aethylen bei langer Einwirkung des Absorptionsmittels geprüft:

Ein Aethylen-Luftgemisch wurde längere Zeit mit 5 ccm der Lösung von 20 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 100 ccm  $\text{NaOH}$  2.n stehen gelassen:

Angewandtes Gemisch:	19 <sup>o</sup> C, 718,8 mm
	27,00 ccm $\text{C}_2\text{H}_4$
	<u>52,70 „ <math>\text{C}_2\text{H}_4</math> + Luft</u>
	25,70 ccm Luft

Das Gesamtvolumen von 52,70 ccm entspricht 46,51 ccm, 0<sup>o</sup> C, 760 mm.

Nach 17stündigem Stehen wurden gemessen:

51,75 ccm, 16,7<sup>o</sup> C, 722,4 mm = 46,37 ccm, 0<sup>o</sup> C, 760 mm.

Es wurden also sogar nach 17stündiger Einwirkung bloß 0,14 ccm  $\text{C}_2\text{H}_4$  absorbiert.

Schließlich wurde noch versucht, ob die Absorption des Aethylens ein umkehrbarer Vorgang sei, und zwar in dem Sinne, daß nach Absorption beider Gase in saurer Quecksilbersalzlösung das Aethylen durch Hinzufügen von Kaliumcyanid wieder freigemacht werden sollte. Zu diesem Zwecke wurde vor allem das Verhalten von Aethylen nach Absorption in essigsaurer Mercuriacetatlösung (vergl. »Einwirkung auf

Metallsalze«, Vers. 18) und Hinzufügen von Kaliumcyanid geprüft.

Versuch 1. Angewandtes Gemisch:

$$\begin{array}{r} 20,4 \text{ ccm } \text{C}_2\text{H}_4 \\ 39,2 \text{ „ } \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Luft} \\ \hline 18,8 \text{ ccm Luft} \end{array}$$

Das Gasgemisch wurde in der Bunte-Bürette 3 Minuten mit 10 ccm 15%iger essigsaurer Mercuriacetatlösung geschüttelt, wobei alles Aethylen aufgenommen wurde. Hierauf wurden 10 ccm 60%ige natronalkalische Kaliumcyanidlösung in die Bürette eingesaugt, was eine lebhaft Gasentwicklung zur Folge hatte. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurden noch weitere 3 ccm Kaliumcyanidlösung zugesaugt, welche aber kein Gas mehr freimachten. Das Gasvolumen betrug 37,1 ccm. Es blieben also  $39,2 - 37,1 = 2,1$  ccm Aethylen gelöst. Es war naheliegend, anzunehmen, daß diese Erscheinung bloß durch die Wasserlöslichkeit bedingt war, welche für Aethylen 1:10 beträgt und mit diesen Ergebnissen — 2,1 ccm gelöstes Aethylen, 23 ccm Flüssigkeit — auffallend übereinstimmte.

Daß dies aber nicht der Fall ist, beweist der folgende Versuch:

$$\begin{array}{r} \text{Versuch 2.} \quad 21,9 \text{ ccm } \text{C}_2\text{H}_4 \\ 34,0 \text{ „ } \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Luft} \\ \hline 12,1 \text{ ccm Luft} \end{array}$$

Nach 3 Minuten Schütteln mit 5 ccm 25%iger essigsaurer Mercuriacetatlösung und Hinzufügen von 5 ccm natronalkalischer 60%iger Kaliumcyanidlösung wurden 22,7 ccm Gasrest gemessen. Es blieben also  $34,0 - 22,7 = 11,3$  ccm Aethylen in Lösung. Diese beträchtliche Aethylenmenge konnte aber nicht physikalisch gelöst sein, sondern war offenbar durch das Quecksilbersalz bereits so weitgehend chemisch verändert worden, daß Kaliumcyanid keine Rückbildung mehr bewirken konnte. Diese chemische Um-

wandlung nimmt, wie aus diesem Versuche (25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Hg-Lösung) gegenüber dem vorhergehenden Versuche (15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Hg-Lösung) ersichtlich ist, mit steigender Quecksilberkonzentration schnell zu.

Daraus folgt, daß das Aethylen durch die saure Quecksilbersalzlösung tatsächlich chemisch verändert wird und deshalb die Umkehrung des Trennungsverfahrens auf diesem Wege keine Aussicht zu haben scheint.

Um die Genauigkeit der Methode bei verschiedenen Mengenverhältnissen kennen zu lernen, wurden drei Versuchsreihen in Intervallen von ungefähr 10 zu 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Kohlenwasserstoffgehalt mit 1. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Luftgemischen, 2. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Luftgemischen und 3. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gemischen ausgeführt. Ich bediente mich dazu einer Bürette B (Fig. 2) welche sowohl oben, als auch unten einen Zweiweghahn besaß, deren oberer h<sub>1</sub> die Verbindung mit dem Zuleitungsrohr a einerseits und einem Trichterrohr T andererseits herstellte, und deren unterer Hahn h<sub>2</sub> zwei Ausflußrohre trug, die je mit einem Niveaugefäß N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> verbunden waren. Als Sperrflüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung. Nachdem der ganze Apparat — Bürette und beide Niveaugefäße — mit Kochsalzlösung gefüllt waren, wurde das Einleitungsrohr a mit der Gasquelle verbunden, der obere Hahn h<sub>1</sub> und dann der untere h<sub>2</sub> geöffnet, wobei Gas in die Bürette gelangte, während Flüssigkeit in das Niveaugefäß N<sub>1</sub> abfloß. Dann wurden beide Hähne (h<sub>1</sub>, h<sub>2</sub>) geschlossen, die Verbindung mit der Gasquelle unterbrochen, der untere Hahn wieder geöffnet und durch Heben des Niveaugefäßes N<sub>1</sub> auf gleiches Niveau das Volumen des in der Bürette vorhandenen Gases abgelesen. Hierauf wurde N<sub>1</sub> wieder gesenkt, wodurch in der Bürette Minderdruck entstand und der obere Hahn h<sub>1</sub> so geöffnet, daß durch den Trichter T die gewünschte Luftmenge in die Bürette zugesaugt wurde. Zur Herstellung der Azetylen-Aethylengemische wurde an das Einleitungsrohr a der Bürette B ein Vierweghahn H angeschlossen, dessen oberes Ansatzrohr m einen Trichter trug,

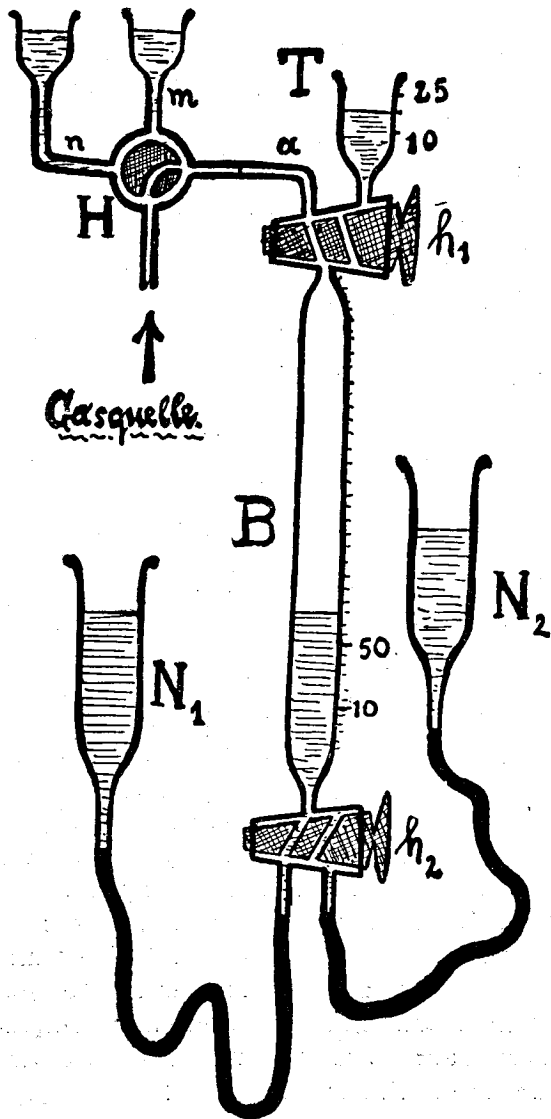


Fig. 2.

durch welchen nachfließende Kochsalzlösung den Azetylenrest nach dem Einsaugen in die Bürette aus dem Einleitungsrohr a in die Bürette verdrängte. Das seitlich horizontale Ansatzrohr n trug ebenfalls einen Trichter, aus welchem durch entsprechende Stellung des Hahnes H Kochsalzlösung durch das nach unten ragende mit der Gasquelle zu verbindende Ansatzrohr b ausfloß und dasselbe mit Flüssigkeit füllte. So konnte auf dem gleichen Wege zu dem bereits in der Bürette befindlichen Gase das andere Gas zugesaugt werden. Nach dem Schließen des oberen Hahnes  $h_1$  wurde wieder auf Niveau gestellt und das Volumen abgelesen. Die Differenz aus der zweiten minus der erster Ablesung ergab die eingesaugte Luft — respektive Kohlenwasserstoffmenge. Nun wurde  $N_1$  mit dem Vakuum verbunden und die Flüssigkeit aus der Bürette bis genau zum unteren Hahn  $h_2$  abgesaugt und hierauf dieser geschlossen. Nun ließ man durch vorsichtiges Öffnen und Schließen von  $h_1$  aus dem Trichter T 5 ccm einer Lösung von 20 g Hg (CN)<sub>2</sub> in 100 ccm NaOH 2 n zufließen und schüttelte eine Minute gut durch. Danach wurde der untere Hahn  $h_2$  geöffnet, wobei die Kochsalzlösung aus  $N_1$  in die Bürette stieg und sich mit der Quecksilberlösung, die den durch Azetylen hervorgerufenen Niederschlag suspendiert enthielt, mischte. Hierauf wurde abermals nach  $N_1$  abgesaugt,  $h_2$  geschlossen und schließlich nach dem zweiten Niveaugefäß  $N_2$  hin geöffnet, wodurch aus letzterem klare Kochsalzlösung in die Bürette emporsteigen und durch Niveaustellen von  $N_2$  das zurückgebliebene Gasvolumen gemessen werden konnte. Da durch das Schütteln Wärme erzeugt wird, empfiehlt es sich, vor dem Ablesen einige Minuten zu warten, bis das Gas wieder die Zimmertemperatur angenommen hat. Das zweimalige Absaugen ist deshalb notwendig, da der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag erstens die genaue Ablesung erschwert und zweitens die Durchmischung der spezifisch sehr verschieden schweren Flüssigkeiten nur sehr langsam vor sich geht, was bei einer raschen Ablesung Fehler ergeben würde.

Auf diese Weise wurden die folgenden Versuchsergebnisse erhalten, welche die Genauigkeit der Methode beweisen:

Tabelle IV.

% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,34	6,03	13,17	27,39	36,72	50,15	59,92	74,02	83,04	93,58
Angew. ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,65	3,00	6,75	13,65	18,50	24,70	30,80	35,75	40,40	46,50
Angew. ccm Luft	47,80	46,80	44,50	36,20	31,90	24,55	20,60	12,55	8,25	3,20
Summe C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + Luft	48,45	49,80	51,25	49,85	50,40	49,25	51,40	48,30	48,65	49,70
Gasrest ccm	47,80	46,85	44,50	36,15	31,80	24,50	20,60	12,50	8,35	3,30

Tabelle V.

% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,62	10,50	20,41	35,52	51,14	60,14	69,83	84,98	94,84
Angew. ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,80	5,20	9,95	17,90	25,80	31,00	34,25	40,35	47,80
Angew. ccm Luft	48,50	44,40	38,80	32,50	24,65	20,55	14,80	7,15	2,60
Summe C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Luft	49,30	49,60	48,75	50,40	50,45	51,55	49,05	47,50	50,40
Gasrest ccm	49,30	49,60	48,70	50,40	50,45	51,55	49,00	47,50	50,40

Tabelle VI.

Angew. ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,80	3,70	10,25	16,05	20,40	35,20	45,30
Angew. ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50,05	46,50	40,00	33,15	29,10	12,65	3,30
Summe C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50,85	50,20	50,25	49,20	49,50	47,85	48,60
Gasrest ccm	50,00	46,50	39,90	33,10	29,00	12,60	3,30

Außerdem wurde die Methode für die Arbeitsweise der »Exakten Gasanalyse nach Hempel« geprüft, wobei als Sperrflüssigkeit Quecksilber verwendet wurde. Hiezu wurde an den Hempel'schen Apparat wieder der vorerwähnte Vierweghahn mit den beiden Trichterrohren angeschlossen, welcher das Mischen der beiden Gase direkt im Apparate



gestattete. Das bekannte Gasgemisch wurde in eine Drehschmidt'sche Pipette übergetrieben, das Quecksilber durch Tiefstellen des Niveaugefäßes aus der Pipette möglichst bis zum Hahn abgesaugt und hierauf 5 ccm Absorbens durch die Schwanzbohrung des oberen Hahnes eingesaugt und mit wenig Wasser und Quecksilber nachgespült. Nachdem 1 Minute geschüttelt wurde, wurde der Gasrest wieder in den Hempelapparat zurückgetrieben und das Volumen abgelesen<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Resultate stimmten vorzüglich mit der anderen Arbeitsweise (Bunte-Bürette) überein. Es können somit beide Arbeitsweisen für die Praxis empfohlen werden. Nachstehend einige nach der Hempel'schen Methode erhaltene Resultate:

Tabelle VII.

Angew. ccm $C_2H_2$	1,20	5,70	25,55	44,30
Angew. ccm $C_2H_4$	48,50	45,00	24,60	5,20
Summe $C_2H_2 + C_2H_4$	49,70	50,70	50,15	49,50
Gasrest ccm nach Abs.	48,50	45,05	24,60	5,25

Ich gebe demnach zusammenfassend folgende

#### Vorschrift zur Trennung von Azetylen und Aethylen:

Man messe etwa 45 bis 50 ccm des Gasgemisches in einer graduierten Bunte-Bürette (oben Zweiweghahn mit Einleitungs- und Trichterrohr, unten Zweiweghahn mit zwei Niveaugefäßes verbunden) ab, erzeuge durch Absaugen der Sperrflüssigkeit bis zum unteren Hahn in der Bürette Minderdruck und lasse hierauf aus dem Trichteransatz 5 ccm einer Lösung von 20 g Hg (CN)<sub>2</sub> in 100 ccm NaOH 2n in die Bürette zufließen. Man schüttle eine Minute gut durch, lasse Flüssigkeit aus dem einen Niveaugefäß in die Bürette emporsteigen und sauge hierauf die nun mit dem Niederschlag gemengte Flüssigkeit wieder bis zum unteren Hahn

<sup>1)</sup> Vergl. Treadwell, Analyt. Chem. II 1913, 665.

ab, öffne gegen das andere Niveaugefäß hin und lasse die klare Sperrflüssigkeit in die Bürette steigen. Nach kurzem Warten kann das Volumen abgelesen werden. Die Differenz ergibt das absorbierte Azetylen. — Das übrigbleibende Aethylen kann eventuell noch mit Oleum, Bromwasser, oder nach der im II. Teil ausgearbeiteten Methode mit Mercurinitrat absorbiert werden. Die Hempel'sche Arbeitsweise führt auch in diesem Falle, wie die vorangehenden Versuche zeigen, zu gleich guten Ergebnissen.

---

### Verhalten der alkalischen Quecksilbercyanidlösung zu Benzol.

Um darüber Aufschluß zu erhalten, ob die Anwesenheit von Benzol in einem Gasgemenge die Absorptionsergebnisse mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung beeinflusse, wurde durch die folgenden Versuche das Verhalten von Benzol gegenüber diesem Absorbens untersucht.

#### Experimentelles.

In einer Pipette wurde feuchte Luft einige Zeit mit Benzol geschüttelt und das Gasgemisch darauf analysiert. Dabei wurden durch Absorption in Oleum nach Entfernen der Säuredämpfe mit Lauge 6,73%  $C_6H_6$  gefunden.

#### Versuch 1.

Apparatur: Graduierte Bunte-Bürette, Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

47,9 ccm des Benzol-Luftgemisches (6,73%  $C_6H_6$ ) wurden mit 5 ccm der Lösung von 20 g Hg (CN)<sub>2</sub> in 100 ccm NaOH 2 n eine Minute geschüttelt. Dabei wurde nichts absorbiert. Die gleichen 5 ccm wurden hierauf nochmals eine Minute mit dem Gase geschüttelt, wobei wieder keine Absorption stattfand.

## Versuch 2.

Mit 47,1 ccm eines Benzol-Luftgemisches mit 0,53%  $C_6H_6$  wurde Versuch 1 wiederholt. Auch diesmal fand keine Absorption statt.

Somit war bewiesen, daß sich Benzol dem Absorbens gegenüber bei den erwähnten Bedingungen indifferent verhält, seine Anwesenheit im Gasgemische also die Genauigkeit der Azetylenabsorption nicht beeinträchtigt.

## II. Eine neue, einfache Methode zur Trennung des Aethylens vom Benzol.

Die bisher bekannten Absorptionsmittel für Benzol sind Oleum und bromhaltiges Bromwasser, wobei einerseits Benzol-sulfosäure,  $C_6H_5HSO_3$  gebildet wird, während die Absorption in Bromwasser rein physikalischen Charakter besitzt<sup>1)</sup>. Die Trennung des Aethylens vom Benzol ist zu wiederholten Male<sup>n</sup> versucht worden<sup>2)</sup>, hat aber nur in einem Falle ein brauchbares Verfahren ergeben. Diese Methode von Haber und Oechelhäuser<sup>3)</sup> beruht darauf, daß Benzol von Bromwasser wohl quantitativ absorbiert, aber nicht verändert wird.

Vorschrift<sup>4)</sup>: In einer Probe des Gases ermittelt man die Summe des Aethylens und Benzols durch Absorption mit Bromwasser oder rauchender Schwefelsäure, absorbiert in einer zweiten Probe das Aethylen und Benzol mit titriertem Bromwasser und bestimmt den Überschuß des Broms auf jodometrischem Wege. — Die Methode liefert gute Re-

<sup>1)</sup> M. Korbuly, Inaug. Diss. Zürich 1902.

<sup>2)</sup> Treadwell u. Stockes, B. B. **21**, 3131 (1888); Z. f. anorg. Ch. **16**, 26. Schill. Journ. **1899**, 697; **1896**, 804.

<sup>3)</sup> Schill. Journ. **1896**, 804; B. B. **29**, 2700.

<sup>4)</sup> Treadwell, Quant. Anal. **1913**, 646.

sultate, ist aber, wie aus der Vorschrift ersichtlich, ziemlich umständlich.

Da aber bisher keine einfachere Methode bekannt war, veranlaßte mich Prof. W. D. Treadwell, diesbezügliche Versuche anzustellen. Auf Grund des Studiums der Einwirkung von Aethylen auf Metallsalzlösungen (siehe 3. Teil dieser Diss.) wurde zuerst versucht, eine Trennung mittels Quecksilberacetat herbeizuführen. Aus den Angaben Nr. 18 des 3. Teiles dieser Arbeit ist bereits ersichtlich, daß eine Lösung von Mercuriacetat in Essigsäure Aethylen quantitativ absorbieren kann. Diesbezügliche Versuche konnten nicht gut über Quecksilber ausgeführt werden, da dieses in Berührung mit dem Absorbens sofort eine weiße Fällung von Mercuracetat erzeugt. Deshalb sollte Wasser oder gesättigte Kochsalzlösung verwendet werden, deren Verhalten gegenüber Benzol aber vorerst noch zu untersuchen war.

#### a) Absorption des Benzols in Wasser.

Die von M. Korbuly<sup>1)</sup> veröffentlichte ähnliche Versuchsreihe konnte ich durch folgende Versuche bestätigen:

##### Versuche:

1. 5 ccm destilliertes Wasser wurden 1 Minute mit 45,05 ccm Benzol-Luft (6,73%  $C_6H_6$ ) geschüttelt. Es wurden 44,25 ccm Gasrest gemessen. Demnach wurden 0,80 ccm  $C_6H_6$  absorbiert.

2. Die gleichen 5 ccm wurden hierauf neuerdings mit 46,50 ccm Benzol-Luft 1 Minute geschüttelt; der Gasrest betrug 46,20 ccm. Absorbiert wurden 0,3 ccm.

3. Das Gleiche wurde nochmals mit 47,40 ccm Benzol-Luft wiederholt. Gasrest 47,35 ccm; absorbiert wurden 0,05 ccm.

4. Schließlich wurde beim Schütteln mit 45,8 ccm Benzol-Luft nichts mehr absorbiert.

---

<sup>1)</sup> Treadwell, Quant. Anal. 1907, 561.

## b) Absorption des Benzols in gesättigter Kochsalzlösung.

Die gleichen Versuche wie bei a) wurden mit 5 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung ausgeführt. Dabei ergaben sich nachstehende Resultate:

1. 48,4 ccm Benzol-Luft (6,73%,  $C_6H_6$ ) hinterließen nach 1 Minute Schütteln mit 5 ccm Absorbens einen Gasrest von 48,2 ccm. Es wurden also 0,2 ccm absorbiert.

2. Neuerliches Schütteln mit 47,45 ccm Benzol-Luft hatte keine Absorption mehr zur Folge.

Diese Ergebnisse eröffnen wohl die Möglichkeit, durch Sättigen der Sperrflüssigkeit mit Benzol die weitere Absorption zu verhindern. Da aber große Genauigkeit der Absorptionsergebnisse Quecksilber als Sperrflüssigkeit erfordert und mit Quecksilberacetat die exakte Gasanalyse über Quecksilber wegen der bei der Berührung momentan energisch einsetzenden Mercuroacetatbildung (sofortige weiße Fällung) nicht gut durchführbar ist, wurde zuerst noch versucht, ob nicht Mercurinitrat, welches ebenfalls Azetylen quantitativ absorbieren kann (siehe diese Dissert. 3. Teil, Nr. 17), günstigere Ergebnisse aufweisen würde. Dieses Absorbens erlaubt dann die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, da hiebei während des geringen Kontaktes nur relativ wenig Mercurisalz gebildet wird, das überdies löslich ist.

### Verhalten von Benzol-Luft gegenüber einer Lösung von Mercurinitrat in Salpetersäure.

Als Absorbens wurden 5 ccm einer Lösung von 20 g Hg ( $NO_3$ )<sub>2</sub> in 100 ccm  $HNO_3$  2 n verwendet. Die 5 ccm wurden mit immer neuen Gasmengen je eine Minute geschüttelt und der Gasrest gemessen.

#### Versuche:

1. 5 ccm Absorbens wurden 1 Minute mit 45,85 ccm Benzol-Luft (6,70%,  $C_6H_6$ ) geschüttelt. Der Gasrest betrug 44,90 ccm. Es wurden also 0,95 ccm absorbiert.

2. Die gleichen 5 ccm wurden hierauf mit einer neuen Menge von 47,95 ccm Benzol-Luft 1 Minute geschüttelt. Gasrest 47,40 ccm; absorbiert wurden 0,55 ccm.

3. Nach neuerlicher Einwirkung von 44,2 ccm Benzol-Luft hinterblieben 44,1 ccm. Das Absorbens hatte also nur noch 0,1 ccm aufgenommen.

4. Bei Wiederholung des Versuches mit 47,20 ccm Benzol-Luft wurde nichts mehr absorbiert.

Da im allgemeinen gesättigte Salzlösungen nur geringe Absorptionsfähigkeit gegenüber Gasen aufweisen, wurde versucht, durch Zuhilfenahme dieses Umstandes die Absorptionswirkung des Quecksilbernitrites herabzusetzen.

Die Lösung von 20 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in 100 ccm  $\text{HNO}_3$  2n wurde mit Natriumnitrat gesättigt und davon 5 ccm zur Absorption verwendet.

#### Versuche:

1. 5 ccm Absorbens wurden 1 Minute mit 49,3 ccm Benzol-Luft (6,70%  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) geschüttelt. Es wurde nichts absorbiert.

2. Nach nochmaligem Schütteln (1 Minute) fand ebenfalls keine Absorption statt.

3. Auch nach der 3. Minute wurde nichts absorbiert.

Es war somit die Möglichkeit einer einfachen Trennung gegeben.

#### Absorptionsdauer.

Es wurden gleich große Mengen Aethylen-Luft verschieden lange mit 5 ccm einer Lösung von 20 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in 100 ccm  $\text{HNO}_3$  2n mit  $\text{NaNO}_3$  gesättigt, geschüttelt und dann der Gasrest zurückgemessen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. 26,5 ccm $\text{C}_2\text{H}_4$	Nach 1 Minute Schütteln mit 5 ccm
46,0 „ $\text{C}_2\text{H}_4$ + Luft	Absorbens wurden 21,0 ccm zurück-
19,5 ccm Luft	gemessen.

2. 26,5 ccm  $C_2H_4$  Nach 2 Minuten Schütteln mit 5 ccm  
 46,0 „  $C_2H_4 +$  Luft Absorbens wurden 19,6 ccm zurück-  
 19,5 ccm Luft gemessen.
3. Der gleiche Versuch ergab nach 3 Minuten Schütteln einen  
 Gasrest von 19,55 ccm.
4. Nach 4 Minuten Schütteln wurden 19,60 ccm zurückgemessen.  
 Die Absorption war daher bereits nach 2 Minuten quantitativ.

#### Absorptionsmenge.

Es wurde überschüssiges Aethylen mit 5 ccm Absorbens geschüttelt und die absorbierte Gasmenge als Differenz des Anfangs- und Endvolumens gemessen.

Versuche: 11,9° C, 720,2 mm.

47,4 ccm  $C_2H_4$  Nach 2 Minuten Schütteln mit 5 ccm  
 54,2 „  $C_2H_4 +$  Luft Absorbens wurden 14,9 ccm zurück-  
 6,8 ccm Luft gemessen.

Es wurden also absorbiert:  $54,2 - 14,9 = 39,3$  ccm.

39,3 ccm bei 11,9° C und 720,2 mm entsprechen

35,67 ccm  $C_2H_4$  bei 0° C und 760 mm.

Das entspricht auch der von Hofmann für den Niederschlag aufgestellten Formel  $NO_3 Hg_2 C \cdot CHO$ , wonach 2 Mol.  $Hg(NO_3)_2$  mit 1 Mol.  $C_2H_4$  in Reaktion treten sollten. Aus der vorliegenden Absorptionsbestimmung ergeben sich pro 2 Mol.  $Hg(NO_3)_2$  1,04 Mol.  $C_2H_4$ .

Die mit Natriumnitrat gesättigte Lösung von 20 g  $Hg(NO_3)_2$  in 100 ccm  $HNO_3$  2 n ist also im Stande, ihr 7-faches Volumen Aethylen zu absorbieren.

Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß, obwohl beim Schütteln der Mercurinitratlösung mit Quecksilber fortgesetzt Mercuri-Ionen zu Mercuro-Ionen umgesetzt werden, das Absorbens bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen (Absaugen des Quecksilbers aus der Bürette bis zum Hahn) dieser Umwandlung jedoch nur in ganz geringem Maße unter-

worfen ist, sodaß die Absorption dadurch nicht merklich beeinträchtigt wird.

Es wurde nun noch durch drei Versuchsreihen die Genauigkeit der Methode bewiesen. Die Gasgemische wurden mit je 5 ccm Absorbens 2 Minuten geschüttelt und der Gasrest gemessen. Dabei wurden nachstehende Resultate erhalten:

Tabelle VIII.

Angewandte ccm $C_2H_4$	0,85	10,40	16,60	26,15
Angewandte ccm Luft	31,10	22,00	16,50	5,95
Summe der beiden Gase	31,95	32,40	33,10	32,10
Gasrest nach der Absorption	31,15	22,00	16,50	6,00

Tabelle IX.

Angewandte ccm Benzol-Luft (6,69% $C_6H_6$ )	4,70	10,10	24,85	35,20
Angewandte ccm Luft	30,20	22,50	9,20	0,00
Summe der beiden Gase	34,90	32,60	34,05	35,20
Gasrest nach der Absorption	34,90	32,60	34,00	35,20

Tabelle X.

Angewandte ccm $C_2H_4$	1,00	10,50	20,90	29,50
Angewandte ccm Benzol-Luft (6,69% $C_6H_6$ )	32,40	20,50	12,00	5,80
Summe der beiden Gase	33,40	31,00	32,90	35,30
Gasrest nach der Absorption	32,40	20,50	12,00	5,80

Der Vorgang eignet sich überdies auch allgemein zur Bestimmung von Aethylen, welches durch die in einer Hempel-Pipette befindliche Lösung von 20 g Hg  $(NO_3)_2$  in 100 ccm  $HNO_3$  2 n direkt quantitativ absorbiert werden kann. Allerdings ist hiefür die Abwesenheit von Azetylen und Benzol Bedingung, wofür aber der Vorteil einer direkten, einmaligen Absorption geboten ist, während nach der Absorption mit Oleum oder Brom der Gasrest noch in die Alkali-Pipette geleitet werden muß, um die Säure-, bezw. Bromdämpfe zu entfernen.



Verhalten von Kohlenoxyd gegenüber alkalischer Quecksilbercyanidlösung und mit Natriumnitrat gesättigter saurer Mercurinitratlösung.

Schließlich wurde noch durch die folgenden 2 Versuche festgestellt, daß sich sowohl die alkalische Quecksilbercyanidlösung, als auch die mit Natriumnitrat gesättigte saure Mercurinitratlösung gegenüber Kohlenoxyd indifferent verhalten.

#### Versuche:

1. 37,40 ccm CO wurden 3 Minuten mit 5 ccm Absorbens I (alkalische Quecksilbercyanidlösung) geschüttelt. Es wurden wieder 37,40 ccm zurückgemessen. Keine Absorption.

2. 38,45 ccm CO wurden 3 Minuten mit 5 ccm Absorbens II  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$  geschüttelt. Es wurden 38,45 ccm zurückgemessen. Keine Absorption.

Demnach behindert die Anwesenheit von Kohlenoxyd im Gasmische die Absorption von Azetylen und Aethylen nicht.

### III. Analyse und Vorschrift zur Trennung von Gemischen des Azetylens, Aethylens und Benzols.

Ich führe hier als Abschluß der Untersuchungen die Ergebnisse zweier Analysen von Gasmischen, enthaltend Azetylen, Aethylen, Benzol und Luft, an, welche unter Benutzung der neu ausgearbeiteten Methoden fertiggestellt wurden.

Das Gasmisch wurde zuerst eine Minute mit 5 ccm einer Lösung von 20 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 100 ccm  $\text{NaOH}$  2 n geschüttelt, wobei die Differenz aus Anfangs- und Endvolumen die absorbierte Azetylenmenge ergab. Hierauf wurde der Gasrest mit 5 ccm einer mit  $\text{NaNO}_3$  gesättigten Lösung von

20 g Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ccm HNO<sub>3</sub> 2 n 2 Minuten geschüttelt, wobei das Aethylen absorbiert wurde. Der dann noch verbleibende Gasrest, bestehend aus Benzol und Luft, wurde in eine Oleum-Pipette getrieben und nach 3 Minuten Schütteln noch in eine Kali-Pipette zur Entfernung der Säuredämpfe. Die Volumsabnahme entsprach dem Benzolgehalt. Die Versuche wurden in der im Laufe der Arbeit mehrmals benutzten modifizierten Bunte-Bürette über Quecksilber ausgeführt. Nachstehend die dabei erhaltenen Resultate:

Gasgemisch I.			Gasgemisch II.		
Zur Analyse angewandte ccm	I	II	Zur Analyse angewandte ccm	I	II
	48,50	47,80		48,00	48,20
% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	29,50	29,48	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	62,60	62,61
% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	33,40	33,40	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	14,96	14,96
% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,17	2,20	% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,35	1,32
% Luft	34,88	34,85	% Luft	21,06	21,09
Summe	99,95%	99,93%	Summe	99,97%	99,98%

Endlich möchte ich noch zusammenfassend eine kurze Vorschrift zur Trennung von Azetylen, Aethylen und Benzol geben:

Absorbens I: Lösung von 20 g Hg (CN)<sub>2</sub> in 100 ccm Na OH 2 n.

Absorbens II: Lösung von 20 g Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ccm HNO<sub>3</sub> 2 n mit Na NO<sub>3</sub> gesättigt.

Absorbens III: Oleum (20 % SO<sub>3</sub>).

Man messe etwa 50 ccm des Gasgemisches in der vorerwähnten Bunte-Bürette ab, bestimme durch Absorption mit 5 ccm Absorbens I das Azetylen, hierauf mit 5 ccm Absorbens II das Aethylen und treibe schließlich den aus Benzol und Luft bestehenden Gasrest in eine Oleum-Pipette über, welche das Benzol aufnimmt.

Der neu erweiterte vollständige Gang der Gasanalyse wäre daher:

1. Absorption des  $\text{CO}_2$  in Kalilauge
2. „ „  $\text{C}_2\text{H}_2$  in alkal.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$
3. „ „  $\text{C}_2\text{H}_4$  in saurem mit  $\text{NaNO}_3$  gesättigtem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
4. „ „  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Oleum oder Brom
5. „ „ O mit Phosphor oder Pyrogallol
6. „ „ CO in ammoniakal.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$
7. Bestimmung von  $\text{H} + \text{CH}_4$  durch Verbrennung.

### Ergebnis der Arbeit.

1. Es wurde die Bromierungsgeschwindigkeit des Azetylen und Aethylen in Abhängigkeit des Partialdruckes der Gase und der angewandten Konzentration studiert und so die Unzulänglichkeit der Bretschger'schen Trennungsmethode der beiden Gase durch fraktionierte Bromierung festgestellt.

2. Es wurde die Absorption von Azetylen und Aethylen in Metallsalzlösungen, speziell Quecksilbersalzlösungen, untersucht. Die hierbei angetroffenen Unterschiede der Absorptionsefähigkeit führten zu einer Trennung der beiden Gase durch fraktionierte Absorption.

3. Es wurde die Löslichkeit von Benzoldämpfen in verschiedenen Quecksilbersalzlösungen untersucht und in einer mit  $\text{NaNO}_3$  gesättigten Lösung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{HNO}_3$  ein selektives Absorbens für Aethylen neben Benzol gefunden.

4. Auf Grund der angeführten Löslichkeitsversuche wurde ein Verfahren zur Trennung von Azetylen, Aethylen und Benzol ausgearbeitet.

## Curriculum vitae.

Ich bin am 9. Dezember 1894 als Sohn des Seidenwarenfabrikanten Jos. J. Tauber in meiner Vaterstadt Wien geboren und besuchte dort Primar- und Realschule. Nachdem ich 1913 die Maturitätsprüfung mit Stimmeneinhelligkeit bestanden hatte, widmete ich mich dem Chemiestudium an der Eidgen. Techn. Hochschule, woselbst ich 1917 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Im Wintersemester 1917 begann ich vorliegende Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. F. P. Treadwell und beendigte dieselbe unter Prof. Dr. W. D. Treadwell. Während dieser Zeit war ich als Laboratoriumsassistent am Analyt. Chem. Laborat. d. E. T. H. tätig.

Zürich, im Mai 1919.

Der Verfasser.