

# Ueber die Hydrierungswärme des Acetylens und Aethylens

Von der  
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig  
zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

## Dissertation

---

Vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Gotthard Krause  
aus Elbing in Westpreußen

---

Referent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg,  
Korreferent: Prof. Dr. K. Jellinek.

Tag der Promotion: 21. Oktober 1930

---

H e r m. P r i n z  
Bückerburg.  
1930



Über die Hydrisierungswärme  
des Acetylens und Äthylens.

---

Von der

Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig

zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n .

---

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gotthard Krause  
aus Elbing in Westpreußen.

---

Referent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg.

Korreferent: Prof. Dr. K. Jellinek.

Tag der Promotion: 21. Oktober 1930.

---

H e r m . P r i n z ,

Bückeburg.

- 1930 -

II 38695



B-ka GPG  
D/G-240/57

Meiner lieben Großmutter  
Frau Pfarrer Ewerth  
in Dankbarkeit  
gewidmet.



§ 1. Die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe (K.W.) sind bis jetzt nur aus ihren Verbrennungswärmen berechenbar, wobei die großen Verbrennungswärmen von Wasserstoff und Kohlenstoff abgezogen und die Resultate daher notwendig ungenau werden müssen. Die Folge davon ist, daß gerade bei den einfachsten K.W. recht beträchtliche Unterschiede auftreten, je nachdem man die nur wenig von einander differierenden Verbrennungswärmen Thomsens oder Berthelots einsetzt. Z.B. wird die Bildungswärme des Aethylens nach Thomsen - 8.2 Kcal und nach Berthelot - 16.2 Kcal. Es sollte daher versucht werden, die Bildungswärmen in der Weise zu bestimmen, daß die Hydrierungswärmen gemessen würden. Beginnt man mit der sehr genau aus der Zerfallswärme bekannten Bildungswärme von Acetylen von Mixer,<sup>1)</sup> so kann man durch Hydrierung im Kalorimeter Aethylen und daraus wieder Aethan herstellen und erhält so wenigstens diese Reihe als den Ausgangspunkt eventueller weiterer Schritte. Wie vorweg genommen werden soll, scheiterte dieser Versuch an der Unmöglichkeit, Acetylen bei Temperaturen von Zimmertemperatur bis 100°, wie sie im Kalorimeter brauchbar sind, ohne nebenherlaufende Kondensation zu hydrieren. Das Aethylen ließ sich dagegen gut hydrieren, und daher sollen nach einer Erläuterung der Schwierigkeiten beim Acetylen diese Messungen ausführlich behandelt werden.

§ 2. Zunächst wurde versucht, die Hydrierungswärme des Acetylens zu bestimmen. Und zwar wurden folgende Methoden untersucht:

---

1) Mixer, Am. Journ. Science (Silliman) 22. 13. 1906.

A. Katalytische

- 1) Palladiumhydrosol
- 2) Platinschwarz
- 3) Palladium und Nickel ( 1 : 10 )
- 4) Aluminiumpulver

B. Nichtkatalytische

- 1) Chromchlorür
- 2) Vanadinchlorür

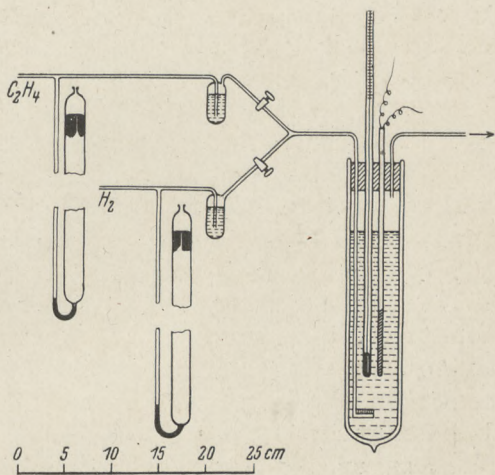
Bei der katalytischen Hydrierung des Acetylens können drei Fälle eintreten: Einmal kann sich Aethylen allein bilden, dann kann die Hydrierung auch bis zum Aethan gehen, und schließlich kann das eben gebildete Aethylen sich teilweise hydrieren zu Aethan, wodurch man nebeneinander Aethylen und Aethan bekommt. Bei meinen katalytischen Versuchen trat der letzte Fall ein. Es mußten daher beide Gase Aethylen und Aethan nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Wenn man die Mengenverhältnisse der beiden Gase kennt, kann man den Wärmebetrag, der infolge der Hydrierung des Acetylens zu Aethan entsteht, von der Wärmetönung der Gesamtreaktion abziehen und so allein die Wärmetönung für die Reaktion  $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$  erhalten.

Als erster Katalysator diente eine kolloidale Palladiumlösung, die nach Skita <sup>1)</sup> hergestellt worden war. Sie wurde nach folgender Vorschrift bereitet: Eine Lösung von 1 g Palladiumchlorür und 1 g arabischem Gummi wird mit einer kalten Lösung von 1 g Soda versetzt und zum Sieden erhitzt. Man achte darauf daß das sich bildende Palladiumhydroxyd nicht an den warmen Wänden des Gefäßes eintrocknen kann, da das auf diese Weise eingetrocknete Produkt nicht mehr wasserlöslich ist. Es empfiehlt sich daher, während des Erwärmens die Flüssigkeit mit dem Glasstabe beständig zu rühren. Die anfangs hellbraune Lösung

---

1) Skita u. Meyer, B. 45. 3584. 1912.







wird durch längeres Kochen schwarzbraun. Es genügt aber, die Lösung lediglich bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Darauf wird die Lösung der Dialyse unterworfen, bis das Außenwasser durch Silbernitrat und durch Barytwasser keine Trübung mehr zeigt.

Das Palladiumhydroxyd wurde dann bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff zu Palladium reduziert. So wurden 3 g Pallad·ochlorid, enthaltend 1,8 g Palladium, in kolloides Palladium mittels 3 g arabischen Gummis übergeführt. Da die Menge der Lösung etwa 400 ccm betrug, war die Konzentration der Lösung an Palladium ungefähr  $1/2$  %. Dieser Katalysator vermittelte die Vereinigung des Acetylens und Wasserstoffs mit genügender Geschwindigkeit und hat zu allen über ein Jahr dauernden Versuchen gedient.

Das Kalorimeter (siehe Zeichnung) bestand aus einem hohen Weinholdbecher, der zur Verringerung des Wärmeaustausches mit der Umgebung wärmeisoliert aufgestellt war. Die Isolation wurde folgendermaßen erreicht: Der Weinholdbecher befand sich in einem weiteren Bechergläse; sein Fuß steckte in einem Korken und oben wurde das Gefäß durch einen Filzring gehalten. Auf diese Weise berührte das Vakuummantelgefäß nirgendwo die äußere Glaswand, so daß die Luftzwischenräume für genügende Erschwerung der Wärmeübertragung sorgten. In dem Weinholdgefäß befand sich die Katalysatorflüssigkeit. Das Ende des Gasleitungsrohres, das sich am Boden des Gefäßes befand, bildete eine Glasfritte G 4 von Schott, durch deren Poren von ca  $5 \times 10^{-4}$  cm Weite das Gas sehr fein verteilt wurde. Dadurch gelangte das zu hydrierende Gemisch von Acetylen und Wasserstoff in innige Berührung mit dem Katalysator. Gleichzeitig übernahmen die Gasblasen die Rührung. Da also die Einführung eines Rührwerks nicht nötig war, konnte der Apparat mit einem Gummistopfen verschlossen und das Beckmanthermometer, die Zu- und Ableitungsrohren

und ein in Paraffinöl eingebetteter Heizdraht fest eingebaut werden. Jedoch war zur Überwindung des Widerstandes, den die Glasfilterplatte dem durchstreichenden Gase darbot, ein Druck von einer halben bis zu einer dreiviertel Atmosphäre nötig. Zur ungefähren Druckmessung und auch als Sicherheitsventil waren zwei Quecksilbermanometer eingeschaltet (siehe Zeichnung).

Die beiden Gase, Acetylen und Wasserstoff, wurden zwei Bomben entnommen. Das Acetylen wurde zur Reinigung von Sauerstoff, der sich am Katalysator mit Wasserstoff vereinigt und so durch Wärmeabgabe Fehler hervorgerufen hätte, durch alkalische Hyposulfitlösung <sup>1)</sup> in einer Spiralwaschflasche geleitet. Der Wasserstoff enthielt 1.8 % Luft; der Sauerstoff darin wurde durch erhitzten Platinasbest beseitigt. Ein Stickstoffgehalt schadete nicht, da dieser unverändert das Kalorimeter passierte.

Das Verhältnis der beiden Gase (2 Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Acetylen) wurde nach der Bläschenzahl zweier vorgeschalteter Waschfläschchen reguliert. Diese dienten gleichzeitig zur Befeuchtung der Gase, damit kein Kalorimeterwasser verdampfte und eine störende Abkühlung vermieden würde. So konnten 50 - 100 ccm Gasgemisch in der Minute durchgesandt werden, die bei ihrer Vereinigung das Kalorimeterwasser (etwa 400 g) um 0.2° C erwärmten.

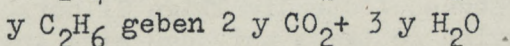
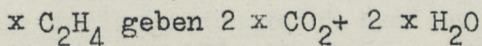
Die Abgase des Kalorimeters bestanden aus Wasserstoff, Äthylen, Aethan und Spuren von Acetylen. Der nächstliegende Weg zur Bestimmung des Aethylens und Aethans war, Wasserstoff und Acetylen durch Absorption zu entfernen und die beiden Gase durch Explosion zu bestimmen. Die Explosionsmethode war in diesem Falle jedoch nicht anwendbar, da für eine Verbrennung von einem Volumen Aethylen 3 Volumina Sauerstoff oder 15

---

1) Franzen, B. 39. 2069. 1906.

Volumina Luft, für eine Explosion eines Volumens Aethan 3.5 Volumina Sauerstoff oder 17.5 Volumina Luft erforderlich sind. So konnten nur 5 ccm mit 95 ccm Luft explodiert werden. Um keine Fehler durch Mitverbrennen des Stickstoffs zu bekommen, darf man auch den Sauerstoffgehalt nicht erhöhen. Infolgedessen wurde ein Beobachtungsfehler zwanzigmal so groß; bei ursprünglich 0.1 % Fehler kommt man zu 2 % im Endresultat. Daher wurde eine Verbrennung nach Art der organischen Elementaranalyse vorgenommen. Es wurde die gebildete Kohlensäure und das entstandene Wasser gemessen.

Die Berechnung ergibt sich dann folgendermaßen:



$$\text{Setze ich nun } 2 x + 2 y = 2 a$$

$$2 x + 3 y = b,$$

so erhalte ich schließlich

$$y = b - 2 a$$

$$x = 3 a - b,$$

wobei  $b$  den gefundenen Molen Wasser,  $2a$  den gefundenen Molen Kohlensäure entspricht.

Die Genauigkeit der Methode wurde durch die indirekte Analyse ungünstig beeinflusst. War 1 mg Fehler bei der Wasserbestimmung, so ergab sich ein Fehler von 1 % für die Kohlenwasserstoffe. Wenn die Kohlensäurebestimmung 1 mg fehlerhaft ausfiel, so wurden die Kohlenwasserstoffe  $1/2$  % falsch gefunden.

1 mg  $\text{CO}_2$  entspricht 0,314 mg  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 0,342 mg  $\text{C}_2\text{H}_6$ . 1 mg  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht 0,556 mg Aethan 0.778 mg Aethylen.

Acetylen, das der Hydrierung entgangen war, mußte entfernt werden. Für diesen Zweck war ein Absorptionsmittel nötig, das Acetylen quantitativ, nicht jedoch Aethylen absorbierte. Es wurden in dieser Hinsicht untersucht: Ammoniakalische Silbernitratlösung,<sup>1)</sup> alkalische  $\text{Hg}_4\text{K}_2$ -Lösung (hergestellt durch Auflösen von 25 g  $\text{HgJ}_2$ , 30 g KJ in 100 ccm Wasser und Versetzen mit Alkali)<sup>2)</sup>, 1%ige Silbersulfatlösung<sup>3)</sup> und alkalische Quecksilbercyanidlösung.<sup>4)</sup> Die ammoniakalische Silbernitratlösung löste bei einem Versuche in einer Gaspipette über 20 ccm Aethylen in 25 Min. Die alkalische  $\text{Hg}_4\text{K}_2$  = Lösung absorbierte das Acetylen zu langsam, so daß eine weitere Untersuchung nicht vorgenommen wurde. Ebenso löste die 1%ige Silbersulfatlösung das Acetylen so träge auf, daß eine Anwendung nicht in Frage kam. Am geeignetsten erwies sich das letzte Absorptionsmittel, da 100 ccm von ihm nur 2.5 ccm Aethylen lösten und die Geschwindigkeit der Absorption beim Durchperlen durch ein schräg liegendes Absorptionsrohr von 40 cm Länge und 2 cm Weite genügend groß war. Dies wurde auf folgendem Wege ermittelt: Hinter die Absorptionslösung wurde Ilosvaysches Reagenz (hergestellt durch Auflösen von 1 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und

1) Tucker u. Moody. J. Am. Ch. Soc. 23. 671. 1901.

2) Lebeau u. Damiens, C. r. 156. 557. 1913.

3) Glud, B. 57. 254 u. 848. 1924.

4) Treadwell u. Tauber, Helv. chim. acta 2. 601. 1919.

4 ccm konzentriertem Ammoniak in 50 ccm Wasser)<sup>1)</sup> eingeschaltet und 10 Minuten lang Acetylen und Wasserstoff durch die beiden Flüssigkeiten geleitet. Das ausgefallene Acetylenkupfer wurde filtriert, gelöst und das Kupfer auf einer kleinen Platinkathode elektrolytisch abgeschieden und auf einer Mikrowage gewogen. Aus der Kupfermenge wurde das Acetylen berechnet. Es wurden bei zwei Versuchen 0.15 mg Cu gefunden, was 0,03 ccm Acetylen entspricht.

Für die Wasserbestimmung mußte der Wasserstoff von den Kohlenwasserstoffen getrennt werden. Zu diesem Zwecke wurden die Kohlenwasserstoffe mittels flüssiger Luft kondensiert, während der Wasserstoff ins Freie entwich. Dann wurde das Kondensationsrohr zwei Minuten lang mit Luft gespült. Durch vorsichtiges Senken des Gefäßes mit flüssiger Luft wurde das Kondensat langsam sich ausdehnen gelassen und gelangte durch einen mit Kalilauge gefüllten Blasenähler und ein Chlorkalziumrohr in den Verbrennungsofen. Dieser bestand aus einem Quarzrohr von 45 cm Länge und 1.5 cm lichter Weite, das in einer Länge von 20 cm mit grobkörnigem Kupferoxyd gefüllt und auf helle Rotglut erhitzt wurde. Zur Verhütung der Kohleabscheidung wurde an der Einleitungsseite eine Kapillare angeschmolzen und vor das Oxyd eine Kupferdrahtnetzrolle von 3 cm Länge gelegt. Hinter dem Ofen waren ein Chlorcalziumrohr und zwei Natronkalkkröhen zum Wägen angebracht. Den Schluß bildete ein Chlorcalziumrohr, das den Wasserdampf, der von dem Gase

---

1) Ilosvay, B. 32. 2697. 1899.

aus den Natronkalkröhren fortgeführt wurde, aufnehmen sollte. War das kondensierte Gas vollständig abgedampft, so wurde durch das Kühlrohr Luft in die Apparatur geleitet, um die Kohlenwasserstoffe quantitativ hinauszutreiben.

Das Ergebnis dieser Versuche war folgendes: Es trat neben Aethylen immer Aethan auf und zwar 21-38 % der Gesamtanalyse. Die Wärmetönung wurde  $1\frac{1}{2}$  bis 3 mal zu hoch gefunden. Aus den Verbrennungswärmen von Aethylen und Acetylen läßt sich die gesuchte Wärmetönung zu 43-45 Kcal für ein Mol berechnen. Es wurden jedoch 64-118 Kcal ermittelt. Offenbar hatte Kondensation des Acetylens zu höheren Kohlenwasserstoffen stattgefunden. Dies wurde schon von Paal und Hohenegger<sup>1)</sup> festgestellt. Diese beiden Autoren gaben an, daß sich beim Einleiten von Acetylen in kolloide Palladiumlösung ein Teil des Gases in flüssige Kohlenwasserstoffe verwandelte. Nur der Rest ging in Aethan über.

§ 3. Infolgedessen wurde dieses Verfahren aufgegeben und die Versuche mit Platinschwarz fortgesetzt. Sabatier und Senderens<sup>2)</sup> haben angegeben, daß Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur die katalytische Vereinigung von Acetylen und Wasserstoff zu Aethan quantitativ bewirkt, sofern man nur mehr als zwei Mole Wasserstoff auf ein Mol Acetylen anwendet. Das Abgas ist ausschließlich aus Aethan und Wasserstoff gebildet, ohne Acetylen oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Auch wenn das Gas umgekehrt einen Überschuß von Acetylen enthält, sind letztere nur spurenweise vorhanden, aber das Abgas enthält Acetylen, Aethylen und Aethan. Die daraus entspringende größere Komplikation der Analyse und damit entstehende Analysungenauigkeit überwiegt ohne weiteres den theoretischen Vorteil, die Hydrogenierungswärme des Acetylens nur zu einem Teile in Abzug bringen zu müssen.

1) Paal und Hohenegger, B. 48. 276. 1915.

2) Sabatier und Senderens, C.r. 131. 40.1900.



Es wurde deshalb die erste Mischung vorgezogen. Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase wurde mit Hilfe zweier Kapometer vorgenommen, die vorher geeicht wurden.

Zu den Versuchen wurde ein Glasrohr, das in eine Spirale übergang, mit dem auf Asbest aufgetragenen Platinschwarz gefüllt und in einem weiten Dewargefäß aufgebaut, das in einer Blechbüchse stand. Der Platinmohr war nach Sabatier durch Reduktion von  $\text{PtCl}_4$  mit Zink in der Kälte bereitet und kalt vollständig ausgewaschen, was Wochen dauerte. Der Zwischenraum zwischen dem Vakuumgefäß und der Blechbüchse wurde mit feinem Sand gefüllt und so gegen die Temperatureinflüsse der Umgebung isoliert. Die Rührung wurde von einem spiralig gebogenen Zinkblechstreifen bewirkt, der von einem Elektromotor betrieben wurde. In dem Kalorimeter befand sich außerdem ein Heizwiderstand, der zur elektrischen Eichung diente. Die Analyse wurde auf dieselbe Art wie oben vorgenommen.

Bei den Messungen ergab sich dasselbe Bild wie bei der ersten Versuchsreihe. Es wurde Aethylen neben Aethan nachgewiesen. Die Wärmeentwicklung war  $1\frac{1}{2}$  bis 2 mal zu hoch und schwankte zwischen 63 und 80 Kcal für ein Mol Acetylen unter Berücksichtigung der Hydrierungswärme des Aethylens. In dem Platinasbest blieb nach Auflösen des Platins reichlich Kohle zurück. Somit war erwiesen, daß auch in diesem Fall Kondensation zu höheren Kohlenwasserstoffen stattgefunden hatte. Dasselbe behaupten N. Caro und R. Frank,<sup>1)</sup> die nach der gleichen Methode im großen reichlich Kondensationsprodukte finden.

---

1) D.R.P. 255 160 und 339 493.

§ 4. Da das Verfahren mit Platinschwarz als Katalysator folglich nicht brauchbar war, wandte ich mich der Methode der eben genannten Autoren zu. Nach dem D.R.P. 339 493 läßt Acetylen sich durch einen Katalysator aus Nickel und Palladium (10:1) bei 90-100° wohl zu Aethylen hydrieren bei einem Verhältnis  $C_2H_2 : H_2 = 1 : 1$ , aber 30 % wandeln sich auch in flüssige Kondensationsprodukte um. Bei einem Verhältnis  $C_2H_2 : H_2 = 1 : 2$  dagegen tritt praktisch 90%ige Umwandlung ein in Aethan, dagegen keine Kondensation zu höheren Kohlenwasserstoffen.

Man muß also den Vorschriften des D.R.P. 253 160 entsprechend Tonscherben mit  $Ni(NO_3)_2$  tränken, bei möglichst niedriger Temperatur reduzieren und darauf mit  $Pd(NO_3)_2$  tränken und erneut reduzieren. Wenn man dann Acetylen mit über der doppelten Menge Wasserstoff bei 90-100° darüber leitete, war zu erwarten, daß keine Kondensationsprodukte auftreten würden.

Für die Versuche wurde das zu hydrierende Gas zunächst ohne Kalorimeter über den so hergestellten Katalysator in einem U-Rohr geleitet, das in Wasser auf 90-100° erhitzt wurde, und dann wurden die Abgase ebenso wie früher kondensiert und analysiert. Das Verhältnis von Acetylen zu Wasserstoff wurde mit Hilfe der Strömungsmesser von 1 : 2 bis 1 : 20 variiert. Jedoch ergab sich, daß wieder Aethylen und Aethan zusammen auftraten, und zwar waren 6-25% der Gesamtanalyse Aethylen. In dem Katalysator wurden flüssige oder feste Abscheidungen wie folgt nachgewiesen: Nach Beendigung des

Versuches wurden die Tonscherben in einem schwer schmelzbaren Glasrohre bis zur Rotglut erhitzt und Sauerstoff darübergeleitet, um alle kohlenstoffhaltigen Produkte zu verbrennen. Die Verbrennungsgase durchströmten ein Natronkalk- und ein Chlorcalciumrohr, wodurch beim Wägen sich ein Mehrgewicht einmal von 20, dann von 28 mg  $\text{CO}_2$  feststellen ließ.

Somit war erwiesen, daß ein Teil (es waren ungefähr 10% ) des Acetylens sich kondensiert hatte.

§ 5. Weiterhin wurden Versuche mit Aluminiumpulver gemacht nach dem englischen Patente Nr. 325 695. Laut Patentschrift werden beim Überleiten eines Gemisches von 7.2% Acetylen und 92.8% Wasserstoff über Aluminiumpulver bei  $320^\circ$  84% des Acetylens in Aethylen verwandelt. Unsere Versuche wurden mit grobem Aluminiumpulver von Merck, das auf Asbest aufgetragen war, ausgeführt. Wir erhitzen nur auf  $100^\circ$ , obwohl zu erwarten war, daß bei dieser Temperatur die Katalyse nur schwach hervorgerufen würde. Indes kann man für kalorimetrische Messungen nicht höher gehen. Es zeigte sich auch, daß das Acetylen bei dieser Temperatur unverändert blieb. Die Versuchsanordnung war folgende: In einem U-Rohre wurde Aluminiumpulver in Wasser auf  $100^\circ$  erhitzt, dann 100 ccm Wasserstoff und 4-5 ccm Acetylen in der Minute durchgeschickt. Das Abgas wurde mit alkalischer Quecksilberzyanidlösung von Acetylen befreit, dann über rotglühendes Kupferoxyd geleitet. Hier ver-

brannte der Wasserstoff und eventuell gebildetes Aethylen bzw. Aethan zu Kohlensäure und Wasser. Doch konnte keine Kohlensäure gefunden werden. Mithin tritt die Wirkung des Katalysators erst bei höherer Temperatur ein.

§ 6. Zum Schluß will ich noch über Versuche berichten, die ohne Katalysator mit Chromchlorür gemacht wurden. Nach Traube und Passarge<sup>1)</sup> geht ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff unter Einwirkung von saurer Chromchlorürlösung in Aethylen über. Die Verfasser behaupten, es sei dies das einzige Verfahren, bei dem die Reaktion beim Aethylen stehen bliebe. Indessen geht die Reaktion so langsam vonstatten, daß diese Methode für thermochemische Untersuchungen sich als ungeeignet erwies. Die Lösung des Chromchlorürs wurde nach Recoura<sup>2)</sup> hergestellt. Es wurden 50 g Kaliumbichromat feingepulvert oder in Wasser gelöst, dann mit 300 g Zink und 300 ccm konzentrierter Salzsäure und 200 ccm Wasser in einer mehrere Liter fassenden Mariotteschen Flasche reduziert, bis die Lösung rein himmelblau erschien.

Dann wurde die Flüssigkeit unter Kohlensäure in eine Waschflasche übergeführt, deren Einleitungsrohr wieder in einer gefritteten Glasplatte von Schott endigte. Das Acetylen wurde zusammen mit Wasserstoff durchgepreßt. Die Analyse wurde in folgender Weise durchgeführt: Nachdem das Gas ein schräg liegendes Absorptionsrohr von 40 cm Länge und 2 cm Weite, das zur Absorption des Acetylens mit alkalischer Quecksilberzyanidlösung gefüllt wurde, passiert hatte, wurde das Gas zur Sicherheit mit derselben Lösung auf Acetylen geprüft und dann in eine Bromwasserpipette eingeführt. Dabei wurde festgestellt, daß kein

---

1) Traube und Passarge. B. 49. 1692. 1916.

2) Recoura, Annales de chimie et phys. 10. 10.1887.

Aethylen vorhanden war. Man vermutete, daß der langsame Verlauf der Reaktion zwischen Acetylen und Chromchlorürlösung mit der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Acetylens in Wasser zusammenhängen könnte. Daher wurde die Lösungsgeschwindigkeit des Acetylens in reinem Wasser untersucht. Es wurde aus einer Bombe ein konstanter Strom von Acetylen durch 100 ccm Wasser in einer Waschflasche geleitet und dann nach je 5 Minuten 10 ccm abpipettiert. Diese wurden in 10 ccm einer Lösung von 1 g Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 ccm konzentriertem Ammoniak, die auf 50 ccm aufgefüllt wurden,<sup>1)</sup> einlaufen gelassen. Das ausfallende Kupferacetylid wurde abfiltriert und mit etwa 3%igem Ammoniak gewaschen. Darauf wurde es in Schwefel- oder Salpetersäure gelöst und aus der Menge des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers das in Lösung gegangene Acetylen berechnet. Es wurden so folgende Mengen in ccm, in 10 ccm Wasser absorbierten Acetylens gefunden.

min.	5	10	15	20	∞
ccm	1.5	3.5	5.2	7.0	10

Die Lösung war also nach 20 Minuten zu  $\frac{2}{3}$  gesättigt bei einer Löslichkeit von einem Volumen Acetylen in einem Volumen Wasser. Es wurde also eine halbe Stunde durch eine mehrfach tubulierte Wulffsche Flasche, mit 220 ccm Wasser gefüllt,

---

1) Ilosvay, B. 32. 2697. 1899.

Acetylen geleitet, so daß gerade 220 ccm gleich einem Hundertstel Mol gelöst wurden. Dann wurde eine äquivalente Menge Chromchlorürlösung, die in einem Tropftrichter bereitet worden war, zulaufen gelassen. Jedoch trat nach einer halben Stunde kein Farbumschlag nach grün ein. Somit liegt der langsame Verlauf der Reaktion nicht an der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Acetylens, sondern die Reaktion verläuft an sich träge.

Ebenso verliefen Versuche, die mit Vanadochloridlösung als Hydrierungsmittel unternommen wurden, ergebnislos. Diese wurde durch Reduktion von Vanadintrichloridlösung mit Zink und Salzsäure gewonnen, die aus Vanadintrioxyd durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade dargestellt worden war. Auch in Wasser gelöstes Acetylen wurde von Vanadochloridlösung nicht mit genügender Geschwindigkeit in Aethylen übergeführt.

§ 7. Wie in der Einleitung erwähnt, hatten die Versuche zur Aethylenhydrierung Erfolg. Es wurde dazu Aethylen aus einer von der I.G. Farbenindustrie freundlichst zur Verfügung gestellten Bombe mit Wasserstoff zusammen durch den in § 2 beschriebenen Skitaschen Palladiumkatalysator gesandt, die Wärmetönung gemessen und die Abgase durch Verbrennung analysiert.

Das Aethylen, das zur Verwendung kam, hatte folgende Zusammensetzung. Es bestand aus 0,3 % Sauerstoff, 0,3 % Wasserstoff und 1,5 % Stickstoff neben 97,9 % Aethylen. Da beim Umfüllen des Gases die neue Bombe zur Luftveränderung mit Kohlensäure gespült wurde, war das Gas auch mit Kohlensäure verunreinigt. Infolgedessen wurde es über eine Spiralwaschflasche mit Kalilauge zu deren Entfernung geleitet. Darauf war eine Spiralwasch-

flasche mit Natriumhyposulfit eingeschaltet, deren Aufgabe es war, den Sauerstoffgehalt des Gases zu beseitigen.

Der Wasserstoff, der 0,4 % Sauerstoff und 1,4% Stickstoff enthielt, wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und passierte zum Glühen erhitzten Platinasbest, der sich in einem 40 cm langen und 0.5 cm weiten Porzellanrohr in einer Ausdehnung von 10 cm befand. Dieser sollte die Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoff schon vor dem Kalorimeter bewirken und ihn so unschädlich machen. Denn wie bei den Versuchen mit Acetylen mußten die Gase sauerstofffrei sein, konnten dagegen Stickstoff enthalten. Es wurden Versuche gemacht, die zeigten, daß der Sauerstoff durch diese Behandlung quantitativ verschwand. Es waren nun, noch zur Regulierung je zwei im Gegensinn zueinander angebrachte Waschfläschchen in die Gasleitung eingesetzt. Nach der Anzahl der durchperlenden Bläschen wurde das Verhältnis von Aethylen und Wasserstoff geregelt. Darauf gelangten die Gase zu je einem Quecksilbermanometer, das aus einem U-Rohr bestand, dessen mit dem Gas in Verbindung stehender Schenkel eine Glasröhre von 0.5 cm lichter Weite war, die sich in dem anderen Schenkel zu einem Rohr von 2.5 cm Durchmesser erweiterte. Sie gestatteten, den Druck annähernd zu bestimmen, und dienten gleichzeitig als Sicherheitsventil. Darauf traten die Gase gemeinsam in das Kalorimeter ein, das 30 cm hoch, 5 cm weit war und 5-600 ccm faßte. Im übrigen war es so gebaut, wie in § 2 beschrieben wurde.

Die ersten Versuche wurden mit Paalscher Palladiumlösung gemacht. Indes gelang es trotz aller Bemühungen nicht, den bleibenden Schaum, der durch das Schutzkolloid (protalbinsaures Natron) hervorgerufen wurde, zu beseitigen, ohne daß die kataly-

tische Kraft darunter litt. Infolgedessen wurde Skitasches kolloides Palladium als Katalysator verwendet. Dessen Herstellung wurde ebenfalls bereits in § 2 beschrieben. Die Versuche wurden in der Weise eingeleitet, daß zunächst Wasserstoff hindurchgeleitet wurde, der die Rührung bewirkte, so daß der Gang während zehn Minuten festgestellt werden konnte. Darauf wurde Aethylen von etwa demselben Drucke zugesetzt, worauf sich die Reaktion vollzog. Es wurden in der Minute 50 - 100 ccm Gasgemisch durchgeleitet. Begünstigt wird die Katalyse durch die ziemlich starke Löslichkeit des Aethylens, die etwa 12 Volumprozent beträgt, während das entstehende Aethan infolge geringerer Löslichkeit größtenteils entweicht. Die Temperaturerhöhung betrug im Maximum  $0.1^{\circ}\text{C}$  in der Minute. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch etwa 20 Minuten lang allein Wasserstoff durchgesandt, um alle gebildeten Produkte quantitativ hinauszuspülen. Auf diese Weise fiel die Lösungswärme des Aethylens heraus, die vermutlich gering und von ähnlicher Größe wie die des Aethans ist, indem das gelöste Aethylen als Aethan wieder ausgetrieben wird. Die Abgase, bestehend aus Wasserstoff, nicht hydriertem Aethylen, aus Aethan und Stickstoff, sollten durch Gasanalyse bestimmt werden. Dazu wurde nach Absorption des Aethylens mit Bromwasser das Gesamtvolumen bestimmt, und dann je 100 ccm auf die einzelnen Bestandteile hin analysiert. Der Wasserstoff wurde mit einer



aktivierten Kaliumchloratlösung nach Hofmann<sup>1)</sup> oder mit Paalscher natriumpikrathaltiger Palladiumlösung,<sup>2)</sup> das Aethan durch Explosion bestimmt. Hier traten die schon in § 2 erwähnten Schwierigkeiten, Ungenauigkeit bis zu 2 und mehr Prozenten, in Erscheinung, sodaß von dieser Methode Abstand genommen wurde.<sup>3)</sup> Darauf wurde die Methode von Ubbelohde und Castro angewendet. Diese besteht darin, daß Wasserstoff und Aethan über Kupferoxyd fraktioniert verbrannt werden. Aethylen kann man nicht für sich bestimmen, daher wurde es ebenso wie vorher abgetrennt. Auch diese Methode zeigte zu große Fehlerquellen, wegen der zu geringen Menge der Gase, die zu verwenden möglich war. Es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen: Die Abgase sammelten sich in einem Quecksilberglockengasometer an und wurden dann insgesamt der Verbrennung unterworfen. Die Abgase gingen durch ein schräg liegendes, mit Glasperlen und flüssigem Brom gefülltes Absorptionsrohr von 30 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser. Die Absorption von Aethylen in wässrigen Bromlösungen erfolgt bekannterweise sehr langsam. Es wurde gefunden, daß flüssiges Brom sehr rasch und in großen Mengen absorbiert, indem eine Lösung von Aethylenbromid in Brom entsteht. Weiterhin gingen die Gase durch eine kleine Waschflasche mit Kalilauge für die Bromabsorption und eine in Eis gekühlte und mit Glasperlen gefüllte Spiralwaschflasche, die das Aethylenbromid kondensieren sollte. Letzteres hat bei 0°C 2 mm Dampfdruck, die nichts schaden. Kühlung mit fester Kohlensäure änderte jedenfalls an dem Resultate nichts. Dann traten die Gase aus dem Gasometer über einen Blasenzähler

---

1) Hofmann B. 49. 1650. 1916.

2) Brunck, Chem. Zeitg. 34. 1313. 1331. 1910.

3) Journ. f. Gasbeleuchtung, 54. 810. 1911.

mit Kalilauge und ein Chlorcalciumrohr in den Verbrennungssofen ein. Dieser bestand aus einem Porzellanrohr von 45 cm Länge und 2 cm Weite, das in einer Ausdehnung von 20 cm mit Kupferoxyd gefüllt war. Es wurde in einem kleinen Schamotteofen von einem kräftigen Schwalbenschwanzbrenner auf Rotglut erhitzt. Da das gebildete Wasser von der Verbrennung sowohl des Aethans wie des Wasserstoffes herührte, konnte es nicht zur Bestimmung dienen; infolgedessen wurde es durch ein Chlorcalciumrohr beseitigt. Es wurde mithin nur die entstehende Kohlensäure durch zwei Natronkalkröhren, die auf der analytischen Wage gewogen wurden, bestimmt. Die Genauigkeit wurde etwas vermindert, indem 3 Apparate nacheinander zur Wägung gelangten. Zur Aufnahme des mit dem Gasstrom aus den Natronkalkröhren mitgeführten Wassers war nämlich außerdem ein Chlorcalciumrohr nötig. Eine der beiden Natronkalkröhren war U-förmig gebogen, die andere war gerade, jedoch mit je zwei kapillaren Verengungen vorn und hinten versehen. Dadurch wurde die Geschwindigkeit der zur Absorption kommenden Kohlensäure geregelt und zu schnelles Durchleiten verhindert. Wenn die hintere Röhre eine Gewichtszunahme von mehr als einigen Milligramm aufwies, wurde die vordere Röhre frisch mit Natronkalk beschickt.

Wenn der Gasometerinhalt fast ausgepreßt war, wurde durch eine Nebenleitung kohlensäurefreie Luft in ihn gesaugt, etwa  $1/2$  l und das Gas wiederum durch das Verbrennungsrohr ausgepreßt. Dies wurde noch zweimal wiederholt, um den Gasometer vollständig von den Gasresten zu befreien und auch im Verbrennungsrohr eventuell abgeschiedene Kohle zu verbrennen. Es hatte sich nämlich bei Blindversuchen gezeigt, daß Kohlensäure in geringer Menge vorhanden war, wenn man bloß kohlentstofffreie Gase über das Kupferoxyd leitete.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine weitere Ausspülung mit Luft keine Kohlensäure-Vermehrung herbeiführte. Auf diese Weise entsprachen also die gefundenen  $x$  mg  $\text{CO}_2$   $0,342 x$  mg  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Nach dem jedesmaligen Überleiten der verbrennbaren Gase wurde das Kupferoxyd durch Ausglühen mit Luft regeneriert.

Durch Blindversuche, bei denen bloß Gemische von Aethylen durch die Apparatur strömten, wurde festgestellt, daß alles Aethylen vom flüssigen Brom absorbiert wurde, indem die Natronkalkröhren keine Gewichtszunahme zeigten. Es kam nur auf die Menge des gebildeten Aethans an, da nur dessen Bildung im Kalorimeter den Wärmeeffekt herbeigeführt hatte. Die Berechnung des Resultates geschah auf folgende Weise: Liefern  $a$  g Kohlensäure  $b$  cal, so liefern 88 g  $\text{CO}_2$ , die ein Mol Aethan anzeigen,

$$\frac{88}{a} \cdot b \text{ cal.}$$

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde mit einem darin befindlichen Heizdraht ab und zu elektrisch geeicht, indem Strom und Spannung mit geeichten Weston-Instrumenten, die Zeit mit einer verglichenen Taschenuhr gemessen wurden. Wie die in der Tabelle Spalte fünf zusammengestellten Werte zeigen, änderte sich der Wasserwert nicht erheblich, da die Wassermenge fast unverändert blieb, indem die Gase feucht ein- und austraten. Es wurden stets dieselben Gradintervalle des bei der Kalibrierung für gut befundenen Thermometers bei der Eichung und den einzelnen Messungen benutzt, so daß eine Eichung desselben sich erübrigte. Die Temperaturerhöhung wurde nach der Methode von Biltz<sup>1)</sup> für den Einfluß des Ganges korrigiert.

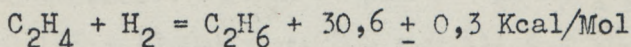
In der Tabelle stehen in Spalte 1 die laufende Nummer, in Spalte 2 die beobachtete Temperaturerhöhung, in Spalte 3 der Gang pro Minute, in Spalte 4 die korrigierten Temperaturerhöhungen, in Spalte 6 die daraus

1) H. Biltz, Z. anorg. Ch. 121 . 1. 1922.

berechneten Kalorien, in Spalte 7 die gefundenen mg Kohlensäure, in Spalte 8 die daraus hervorgehenden mg Aethan und Spalte 9 die daraus berechneten Kcal/Mol.

No.	$\Delta t$	Gang in OC/min.	$\Delta t$ korr.	Was- serw.	cal.	mg CO <sub>2</sub>	mg C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Kcal pro Mol
1	0,603	-0,0002	0,606	411	248,5	715,8	244,1	30,6
2	0,335	-0,0010	0,353	411	144,8	426,3	145,3	30,0
3	0,487	-0,0007	0,495	411	203,0	592,5	202,1	30,2
4	0,437	-0,0010	0,460	410	188,6	543,7	185,5	30,5
5	0,633	-0,0003	0,640	410	262,4	756,2	258,0	30,6
6	0,514	+0,0003	0,505	410	207,0	607,7	207,1	30,0
7	0,367	+0,0003	0,369	410	151,3	424,1	144,5	31,4
8	0,455	+0,0003	0,447	410	183,2	516,0	175,9	31,3
9	0,425	-0,0012	0,454	410	186,2	546,8	186,4	30,0
10	0,472	-0,0015	0,499	410	204,7	543,9	202,5	30,3
11	0,463	-0,0013	0,494	410	202,5	567,4	193,4	31,4
12	0,516	-0,0010	0,537	410	220,2	622,7	212,6	31,1
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX

.Im Mittel folgt also:



Was nun die in der Literatur bekannten Vergleichswerte betrifft, so ist wohl am schlechtesten bestimmt die Verbrennungs- und die Bildungswärme des Aethylens. Für die erstere gibt Thomsen 333,5 bzw. - 8,2,<sup>1)</sup> Berthelot 341,5 bzw. -16,2 Kcal/Mol<sup>2)</sup> an.

Im Gegensatz dazu steht eine Bestimmung der Verbrennungswärme des Aethylens ebenfalls von Mixer<sup>3)</sup> zu 346,2 Kcal/Mol, bei deren Zugrundelegung man für die Bildungswärme - 20,9 Kcal/Mol erhält.

Noch verhältnismäßig am besten stimmen die Werte für die Verbrennungs- und Bildungswärme des Aethans überein. Thomsen<sup>4)</sup> hat 371,0, Berthelot<sup>5)</sup> 372,9 Kcal/Mol gefunden. Damit wird die Bildungswärme aus den Elementen 22,7 resp. 20,8 Kcal/Mol.

Der Mittelwert beider Bestimmungen ist somit 21,8 + 1 Kcal/Mol.

Um nun die gefundene Hydrierungswärme des Aethylens mit diesen Zahlen vergleichen zu können, erscheint am geeignetsten die Kombination der Verbrennungswärmen der einzelnen Autoren, deren systematische Fehler sich auf diese Weise zum großen Teil herausheben.

---

1) Thomsen, Thermochem. Untersuch. 2. 97.

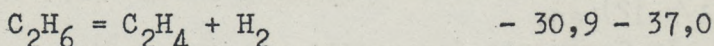
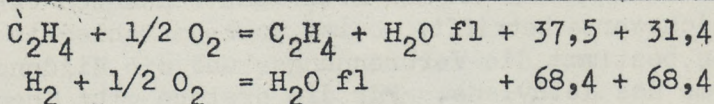
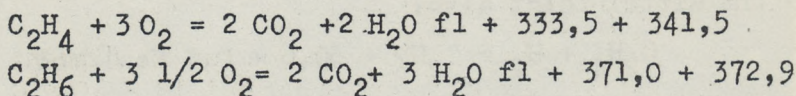
2) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 23. 180. 1881.

3) Mixer. Am. Journ. Science, 12 347. 1901.

4) Thomsen, Thermochem. Untersuch. 2. 97.

5) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 23. 179. 1881.

So ergibt sich nach Thomsen und Berthelot:



Der Mittelwert von 34 Kcal ist um mindestens 10% ungenau, wird also ganz wesentlich durch den in dieser Arbeit gefundenen  $30,6 \pm 0,3$  an Genauigkeit übertroffen. Er liegt ganz entschieden dem Thomsenschen Wert nahe. Man darf daher die Vermutung äußern, daß auch die Thomsenschen Verbrennungswärmen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe entschieden besser sind als die Berthelotschen. Für die festen und gar flüssigen sind bekanntlich die Thomsenschen Werte sicher schlechter. Es erscheint<sup>1)</sup> nicht unplausibel, daß bei Gasen seine Methode (Verbrennung in Flammenform bei konstantem Druck) besser ist als die Berthelots (Verbrennung als Explosion bei konstantem Volumen), da so wesentlich mehr Gas verbrannt werden konnte und Nebenreaktionen (NO-Bildung etc.) sicher vermieden sind.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ließ sich leider Acetylen nicht reinlich hydrieren und damit dieser Aethylenwert an die Bildungswärme des Acetylens anschließen, so daß die eigentliche Absicht der Arbeit, die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe direkt zu bestimmen, nicht erreicht ist.

---

1) Ostwald. Allgem. Chemie, II. Aufl. II, 1  
S. 364 und 365.

Zusammenfassung.

---

1. Es gelang nicht, einen Katalysator zu finden, der die Hydrierung des Acetylens bei 18 - 100° C bewirkte, ohne daß nebenbei beträchtliche Kondensation eingetreten wäre. Untersucht wurden Platinmohr, kolloides Palladium, Nickel in Gemisch mit Palladium, Aluminiumpulver und saure Chromchlorür- und Vanadochloridlösung.

2. Die Hydrierungswärme des Aethylens durch Hydrierung mit Skitascher Palladiumlösung wurde zu  $30,6 + 0,3$  Kcal/Mol bestimmt. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Werte von Thomsen 30,9 Kcal, jedoch in schlechter mit Berthelots Bestimmung, der 37,0 Kcal findet.

---





## Lebenslauf .

\*\*\*\*\*

Am 21. September 1906 wurde ich, Gotthard Krause, als Sohn des Konrektors Karl Krause in Elbing geboren. Von Ostern 1913 ab besuchte ich das dortige humanistische Gymnasium, wo ich Ostern 1924 das Zeugnis der Reife erwarb. Darauf studierte ich in Danzig auf der Technischen Hochschule Chemie. Meine Diplomprüfung bestand ich am 30. Oktober 1928.

Seit dieser Zeit war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

\*\*\*\*\*

\*







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38695

Politechniki Gdańskiej