

Die Reindarstellung von Äthylen

Von

Ludwig Moser und Franz Lindinger

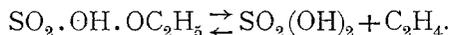
Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1923)

I. Aus Alkohol und Schwefelsäure.

Die zumeist im Laboratorium übliche Darstellung des Äthylens geschieht durch Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure, wobei ein unreines Gas entsteht, das Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, wie auch etwas Kohlenmonoxyd enthält. Da man jedoch so leicht größere Mengen Äthylen erzeugen kann, die häufig zur Bereitung von Äthylenbromid dienen, aus dem man dann reinstes Äthylen erhält (siehe unter V), so beschäftigten wir uns auch mit der Verbesserung dieses alten Verfahrens. Die Äthylenabspaltung ist durch das Bestehen des Gleichgewichtes gekennzeichnet:



Die Beeinflussung dieses Gleichgewichtes im gewünschten Sinne kann durch möglichst rasche Entfernung des Äthylens und durch geeignete Erhöhung der Temperatur erfolgen, andererseits liegt aber in einer zu weitgehenden Temperatursteigerung die Hauptursache der Verunreinigung der Gasphase, indem die Schwefelsäure den Alkohol verkohlt, wobei sie selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird und sich gleichzeitig Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd bilden.

Weniger störend wirken das im Schrifttum als »Weinöl« bezeichnete, in geringer Menge entstehende Nebenprodukt und der gleichzeitig gebildete Äther, da diese beiden Stoffe leicht kondensiert werden können.

Es sollte deshalb versucht werden, ob man nicht durch Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylenbildung günstig beeinflussen und so die Zersetzungstemperatur niedriger

halten könne. Der Gedanke, gewisse Stoffe zuzusetzen, welche den Zerfall der Äthylschwefelsäure beschleunigen sollen, ist an sich nicht neu, so empfahl Wöhler¹ die Zugabe von Sand und Senderens² schlägt hierfür das wasserfreie Aluminiumsulfat vor; wir werden zeigen, daß von diesen beiden Stoffen nicht die gewünschte Wirkung zu erwarten ist.

1. Einfluß verschiedener Stoffe auf die Äthylbildung.

Die Versuchsanordnung bestand in einem starkwandigen 500 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben, welcher das Reaktionsgemisch im molaren Verhältnis (167 Vol.-T. Alkohol, 96prozentig und 146 Vol.-T. Schwefelsäure, $D=1.84$) und 0.5 bis 2% des jeweilig zugesetzten Katalysators enthielt. Daran schlossen sich ein in eine Kältemischung tauchendes U-Rohr, ein Quecksilbermanometer und verschiedene Absorptionsapparate, die mit dem Zweck des Versuches wechselten. Die Messung der Temperatur geschah durch ein ständig in das Reaktionsgemisch eingetauchtes Thermometer.

Das Ergebnis der mit einer großen Anzahl von Salzen³ oder Oxyden durchgeführten Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Verlauf der Reaktion durch die Mehrzahl dieser Stoffe beeinflusst wird, sie erniedrigen fast durchwegs die Temperatur, bei der die Gasentwicklung beginnt (ohne Zusatz bei 140°, mit Zusätzen bei durchschnittlich 125°), einige, wie Quecksilberoxyd und Molybdänsäure fördern die Schwefeldioxydbildung derart, daß schon frühzeitig starke Verkohlung eintritt, andere, wie Aluminium-, Kupfer- und Nickelsalze sind wieder für die Äthylbildung sehr günstig. Besondere Aufmerksamkeit wendeten wir dem Zusatz von Sand zu, dem auch die Äthylbildung bei niedrigerer Temperatur zugeschrieben wird, was nicht zutreffend ist. Die auf dem Boden des Gefäßes befindlichen Sandteilchen erleiden eine Überhitzung, so daß das Gemisch in ihrer nächsten Umgebung eine höhere Temperatur haben muß, als durch das in die Flüssigkeit oder sogar in den Sand selbst eingetauchte Thermometer angezeigt wird. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die Verkohlung bei Sandzusatz früher beginnt (ohne Sand bei 170°, mit Sand bei 150°) und vom Boden nach oben zu schreitet. Deshalb ist der Zusatz von Sand nicht nur zwecklos, sondern schädlich und sollte in Hinblick bei der Darstellung des Äthylens aus Alkohol und Schwefelsäure unterbleiben.

2. Die Bildung von Äther.

Als eine auch unerwünschte Nebenreaktion muß die Bildung von Äther betrachtet werden, der sich in der auf -15°

¹ Wöhler, Ann. 90 (1850), 127.

² Senderens, C. rend. 151 (1910), 392.

³ Eine große Anzahl von Analysen und weitere Einzelheiten sind in der Dissertation von F. Lindinger enthalten.

gekühlten Vorlage ansammelt und dessen Menge abhängig ist von den gewählten Zusätzen. Äther entsteht durch die Einwirkung des Alkohols auf die Äthylschwefelsäure, und es schien daher nahelegend, durch Anwendung eines Überschusses an Schwefelsäure den Gehalt des Gemisches an freiem Alkohol und damit auch die Ätherbildung zu verringern. Dadurch aber findet die Gasentwicklung wieder erst bei höherer Temperatur statt und es wird die Verkohlung gefördert, so daß das Rohgas gleich zu Beginn der Versuche beträchtliche Mengen Schwefeldioxyd enthält.

Aus 100 cm^3 einer Mischung von 1 Mol Alkohol und 2 Molen Schwefelsäure konnten bei Gegenwart von $10/10$ Aluminiumoxyd $3 \cdot 2 \text{ cm}^3$ Äther bei Kühlung des Rohgases auf -20° erhalten werden, dagegen wurden bei Anwendung von Kupfersulfat bloß $1 \cdot 7 \text{ cm}^3$ verdichtet. Doch war dies in beiden Fällen nicht die Gesamtmenge des gebildeten Äthers, da ja seine Dampfspannung bei -20° immer noch 60 mm beträgt und demnach in der Gasphase im Durchschnitt noch ungefähr $40/10$ enthalten sein mußten. Ferner war zu bemerken, daß bei Verwendung des Aluminiumsulfats die Ätherbildung bereits bei einer Temperatur von 110° beginnt, während sie beim Kupfersulfat oder ohne Verwendung eines Katalysators erst bei rund 130° einsetzt.

3. Die Bestimmung von Schwefeldioxyd im Rohgas.

Um den Verlauf der Nebenreaktionen beobachten zu können, war es notwendig, das Auftreten wenigstens eines der Verunreinigungen quantitativ zu verfolgen; hierzu eignet sich am besten das leicht bestimmbare Schwefeldioxyd, welches neben dem Kohlendioxyd durch Lauge absorbiert und jodometrisch bestimmt wurde.

Die Kontraktion setzt sich zusammen aus der Summe der Volumina Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, ferner aus einem Anteil der Wasser-, Alkohol- und Ätherdämpfe und aus einer geringen Menge gelösten Äthylens. Vor der Titration wurde die Lösung 5 Minuten gekocht, um das gelöste Äthylen, den Alkohol und den Äther möglichst zu entfernen.

Verschiedene Versuche ließen erkennen, daß auch hier die beste Mischung jene ist, bei welcher 1 Mol Alkohol auf 2 Mole Schwefelsäure kommen, während, wie wir uns überzeugen konnten, im Falle 1:1 wesentlich mehr Äther und bei 1:3 viel mehr Schwefeldioxyd gebildet wurde.

Diese Versuche mit verschiedenen Katalysatoren zeigen unter Zugrundelegung der gleichen Entwicklungsdauer und derselben Beobachtungstemperatur, daß die Menge des gebildeten Schwefeldioxyds von den Zusätzen wesentlich beeinflusst wird, so drücken Kupfersulfat, Natriumwolframat und das von Senderens empfohlene Aluminiumsulfat seine Menge herab, indes andere Stoffe, wie Ammonmolybdat und ganz besonders das gelbe Quecksilberoxyd zu seiner Vermehrung erheblich beitragen. Aluminiumsulfat ist aber zufolge seiner fördernden Ätherbildung, wie

Angewendet: 1 Mol Alkohol und 2 Mole Schwefelsäure.

	Probenahme		Gef. SO_2^0/o
	bei Temp. von Graden C.	nach Beginn der Gasentw. Minuten	
Ohne Zusatz	160	30	23·5
	165	45	36·4
Mit 20% CuSO_4 I.	143	15	1·3
	150	30	3·6
	158	60	11·0
Mit 20% CuSO_4 II.	140	45	12·7
	159	75	14·1
Mit 20% CuSO_4 III.	150	30	4·1
	160	40	10·2
	165	75	16·7
Mit 20% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	152	60	16·4
	160	75	19·4
Mit 10% HgO	148	45	38·0 (!)
	158	60	43·6 (!)
Mit 0·50% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	164	25	23·2
Mit 10% Na_2WO_4	150	15	5·6
	160	45	11·35
Mit 0·50% V_2O_5	148	45	14·0
	159	75	25·5

wir schon oben besprochen haben, nicht günstig. Die Versuche zeigen außerdem, daß die Verunreinigungen des Äthylens mit der Entwicklungsdauer zunehmen, eine Beobachtung, die durch die Art des Reaktionsverlaufes selbstverständlich ist.

4. Die Bildung von Kohlendioxyd.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds konnte nur auf indirektem Wege erfolgen. Aus dem Rohgase wurden zuerst Wasser, Alkohol und der meiste Äther durch Kühlung auf -20° abgeschieden. Die Dampfspannung des Äthers ist wohl bei dieser Temperatur noch beträchtlich, doch war ein stärkeres Kühlen deshalb nicht ratsam, da sich sonst zu viel Kohlendioxyd in den kondensierten Flüssigkeiten gelöst hätte.

Die Menge Kohlendioxyd ergibt sich nach Absorption des Rohgases mit Kalilauge unter Abzug der Menge von Schwefeldioxyd und des Ätherdampfes.

Bei Anwendung einer Mischung von 1 Mol Alkohol auf 2 Mole Schwefelsäure wurden unter Zusatz von 20% Kupfersulfat im Rohgas bei 150° rund 20% bei 160° etwa 40% und bei 175° 60% Kohlendioxyd gefunden, also bedeutend weniger, als man bisher angenommen hatte.¹

Das Rohgas hat also durchschnittlich folgende Zusammensetzung, wobei eine mittlere Entwicklungstemperatur von 155° angenommen wurde:

Angewendet: 1 Mol Alkohol auf 2 Mole Schwefelsäure.

Katalysator	Prozente					
	C ₂ H ₄	SO ₂	CO ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₅ .OHH ₂ O	CO u. a. CH-Stoffe
20% CuSO ₄	58·5	12	3	6	20	0·5
20% Al ₂ (SO ₄) ₃	44·5	15	3	12	25	0·5

5. Die Versuchsanordnung zur Reindarstellung.

Als Entwicklungsgefäß wird ein starkwandiger Erlenmeyerkolben, der sich im Sandbade befindet, benützt, sein doppelt durchbohrter Stopfen trägt ein Thermometer und das Gasableitungsrohr, dann folgen eine auf — 15 bis — 20° gekühlte Vorlage, ein in Quecksilber tauchendes Sicherheitsrohr und drei Waschflaschen, von denen die beiden ersten mit Kalilauge (1:2) und die letzte mit konzentrierter Schwefelsäure (zur Absorption der letzten Reste von Wasser-, Alkohol- und Ätherdämpfen) gefüllt sind. Nach dem Evakuieren des ganzen Apparates auf 10 bis 12 mm wird erwärmt, und, wenn der Gasdruck auf rund eine halbe Atmosphäre gekommen ist, nochmals auf 100 mm ausgepumpt und dieser Vorgang noch ein- bis zweimal wiederholt, so daß die Luft aus dem Innern praktisch vollkommen entfernt ist.

Analyse des Reingases:

Angewendet: 1 Mol Alkohol auf 2 Mole Schwefelsäure ($D = 1.84$).

Die Bestimmung des Äthylens geschah mit rauchender Schwefelsäure und der geringe Gasrest wurde nach Entfernung der sauren Dämpfe mittels verdünnter Kalilauge im Absorptometer zurückgemessen, er bestand aus Kohlenoxyd und einem oder mehreren mit schwach leuchtender Flamme brennbaren Kohlenwasserstoffen.

Zur Darstellung von Äthylen aus Alkohol und Schwefelsäure verwendet man am besten eine Mischung von 1 Mol Alkohol (96%) auf 2 Mole Schwefelsäure ($D = 1.84$) und setzt 1.5 bis 2% Kupfersulfat als Katalysator zu. Die Ausbeute beträgt dann 15 bis 20% der Theorie, während sie sonst nur schwer über 10 bis 12% zu bringen ist. Die Entwicklungstemperatur betrage

¹ Marchand, J. f. prakt. Ch. 15 (1839), 1.

Zusatz	Entwicklungstemperatur Grade C.	Gefunden Äthylen 0/0
20/0 CuSO ₄ I.	140	99·2
II.	150	98·6
1·50/0 CuSO ₄	145	99·1
10/0 Al ₂ (SO ₄) ₃	150	98·8
1·50/0 Al ₂ (SO ₄) ₃	150	98·6

145 bis 150°. Die Verunreinigungen des Äthylens nehmen proportional der Entwicklungsdauer zu, sie bestehen hauptsächlich aus Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Wasser-, Alkohol- und Ätherdämpfen, die Menge an Kohlenoxyd ist sehr gering. Bei nur chemischer Reinigung kann man ein Gas mit mehr als 99·2% Äthylen nicht erhalten.

II. Aus Alkohol und Orthophosphorsäure.

Dieses Verfahren wurde bereits im Jahre 1832 von Pelouze¹ empfohlen, geriet dann in Vergessenheit und wurde erst wieder von Newth² aufgenommen, einige Verbesserungen wurden von dem einen von uns³ angegeben, auf die hier nur verwiesen werden soll. Die Äthylendarstellung geschieht durch Zutropfenlassen von 96prozentigem Alkohol in die auf 220° erhitzte Phosphorsäure, von der Dichte 1·70. Da diese beim Evakuieren unter Spritzen Wasser abgibt, so darf das Entfernen der Luft nur stufenweise geschehen.

Zu Beginn der Entwicklung ist das erhaltene Äthylen durch viel Alkoholdampf (18 bis 25 Vol. Prozent) verunreinigt, dies rührt daher, daß die ersten Anteile des zufließenden Alkohols zufolge der Oberflächenspannung der Phosphorsäure sich mit dieser nur schwer mischen und deshalb unzersetzt verdampfen. Verschiedene Abänderungen der Versuchsanordnung zur Zurückdrängung dieser unerwünschten Nebenreaktion hatten nicht den gewünschten Erfolg. Mit der fortschreitenden Bildung von Äthylphosphorsäure findet leichteres Mischen der beiden Flüssigkeiten und damit Abnahme der Alkoholverdampfung zugunsten der Äthylenentwicklung statt. Die Bestimmung des Äthylens geschah wieder mit rauchender Schwefelsäure, auffällig ist, daß hier die Absorption verhältnismäßig langsam vor sich geht, sie brauchte ungefähr eine halbe Stunde, während sonst dieselbe Gasmenge in 3 bis 4 Minuten verschwunden ist. Daraus durften wir schließen, daß neben dem Äthylen vielleicht

¹ Pelouze, Ann. Chim. Phys. 52 (1833), 37.

² Newth, J. Chem. Soc. 17 (1901), 915.

³ Moser, Die Reindarstellung von Gasen. 1920, Enke, Stuttgart, p. 137.

noch andere Kohlenwasserstoffe vorhanden seien, die eben viel langsamer mit der Schwefelsäure in Reaktion treten, außerdem hinterblieb nach der Absorption (und Entfernung der Dämpfe der rauchenden Schwefelsäure mit verdünnter Lauge) stets ein mit schwach leuchtender Flamme brennbarer Gasrest, dessen Menge 4.3 bis 4.8⁰/₀ betrug.

Zum Zwecke der Untersuchung dieses Gasrestes wurden 50 *cm*³ desselben gesammelt und nach der Methode von Fresenius und Henrich durch Überleiten über Kupferoxyd unter Zumischung von Sauerstoff verbrannt.

Es wurde gefunden:

	H ₂ O	CO ₂	H : C
1.	0.0219 g	0.0416 g	2.59 : 1
2.	0.0058	0.0115	2.48 : 1
3.	0.0291	0.0570	2.51 : 1

Im Mittel: C : H = 2.53 : 1.

Der Wert des gefundenen Verhältnisses vom Kohlenstoff zu Wasserstoff stimmt mit jenem für Butan C₄H₁₀ überein, für welches er 2.50 : 1 betragen müßte. Wenn damit auch nicht einwandfrei festgestellt wurde, daß der Gasrest aus reinem Butan besteht, so ist doch erwiesen, daß es sich um niedere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe handelt.

Die Ausbeute an Äthylen beträgt nach unseren Versuchen 30⁰/₀ der Theorie, sie ist also wesentlich besser, als jene mit der Schwefelsäure erzielte, trotzdem kann das Verfahren für die Reindarstellung von Äthylen nicht empfohlen werden, denn es sind diesem Gase stets etwa 5⁰/₀ eines höheren, gesättigten Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich Butan, und möglicherweise auch noch höhere Olefine beigemischt, von denen es nur durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann.

III. Durch Überleiten von Alkoholdampf über Pyrophosphorsäure.

Das Studium der eben besprochenen Einwirkung von Alkohol auf Phosphorsäure hatte uns erkennen lassen, daß die Bildung von Äthylen erst bei einer Temperatur von 215° beginnt, denn wir konnten uns durch eine Anzahl von Versuchen überzeugen, daß man aus einem Gemisch von Alkohol und Orthophosphorsäure den ersteren bis zu einer Temperatur von ungefähr 205° quantitativ überdestillieren könne, ohne daß auch nur eine Spur Äthylen entsteht. Dadurch kamen wir auf die Vermutung, daß eigentlich die Pyrophosphorsäure die Äthylenbildung bewirke, denn wenn auch nach neueren Angaben¹ die vollständige Überführung der Ortho- in Pyrophosphorsäure bei einer etwas höheren Temperatur

¹ Watson, Chem. News, 68 (1893), 199.

als 220° , nämlich bei 255° vor sich geht, so darf angenommen werden, daß bei der stufenweisen Entwässerung Gleichgewichte zwischen den beiden Formen und vielleicht auch noch der Metaphosphorsäure bestehen, eine Ansicht, die auch von Watson vertreten wird, demnach sicher Pyrophosphorsäure vorhanden sein wird.

Gleichzeitig waren wir bestrebt, die Versuchsanordnung in dem Sinne zu verbessern, daß nicht der kalte Alkohol im Reaktionsraum plötzlich auf hohe Temperatur gebracht wurde, was ja der unmittelbare Anlaß zu Verlusten, beziehungsweise zu schlech-

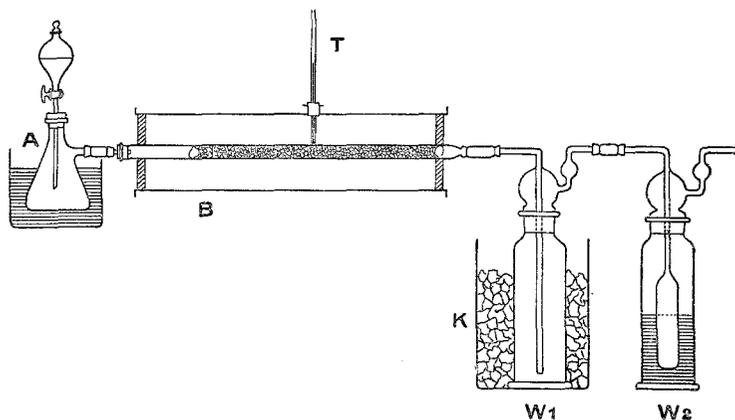


Fig. 1.

terer Ausbeute an Äthylen ist. Wir wendeten den Alkohol in Dampfform an und leiteten ihn über mit Pyrophosphorsäure getränkte Bimssteinstücke, die auf 250 bis 300° erhitzt wurden.

Versuchsanordnung (Fig. 1).

Ein kleiner starkwandiger Saugkolben *A* (Inhalt 100 bis 150 cm^3) mit Tropftrichter für die Alkoholfuhr befindet sich in einem auf 100° erhitzten Wasserbade, das seitlich angebrachte Gasableitungsrohr steht mit einem 50 cm langen, in einem Luftbade *B* befindlichen Jenenser Rohre (l. W. 10 mm) in Verbindung. Die Füllung des Rohres besteht aus mit Pyrophosphorsäure getränkten Bimssteinstücken von ungefähr Erbsengröße.¹ Dann folgen zwei Waschflaschen *W*₁ und *W*₂, von denen die erste leer und auf -10 bis -15° gekühlt ist, die nächste wird zur Trocknung des Äthylens mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Die Zusammenstellung muß derart erfolgen, daß der ganze Apparat mit der Wasserstrahlpumpe leicht zu evakuieren ist.

Erhitzt man das Luftbad und leitet gleichzeitig Alkoholdampf, den man durch Eintropfenlassen von Alkohol aus dem Tropftrichter erhält, über die Pyrophosphorsäure, so kann man beobachten, daß die Äthylenbildung bereits bei 215° beginnt, mit steigender Temperatur lebhafter wird und bei 280 bis 300° eine Geschwindigkeit von 15 bis 20 l pro Stunde erreicht.

¹ Bimssteinstücke von ungefähr Erbsengröße werden gut ausgeglüht und nach dem Erkalten mit konzentrierter Orthophosphorsäure getränkt. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 280° sind diese in Pyrophosphorsäure übergeführt.

Das so erhaltene Äthylen ist sehr rein, eine Anzahl von bei verschiedenen Versuchen genommenen Gasproben zeigte im Mittel 99·6% Äthylen. Die Untersuchung der gesammelten Gasreste ergab, daß diese aus einem mit stark leuchtender Flamme brennbaren Kohlenwasserstoffe (Butan?) bestehen, der von der rauchenden Schwefelsäure nicht absorbiert wird.

Die Ausbeute an Äthylen beträgt bei einer Korngröße des Bimssteines von 4 *mm* einer auf 300° erhitzten Schichte von 25 *cm* rund 50% der Theorie. Als Nebenprodukt tritt eigentlich nur unzersetzter Alkohol auf, der in der ersten Waschflasche verdichtet, mit einem Teil des bei der Reaktion entstehenden Wasserdampfes nahezu quantitativ wieder zurückgewonnen werden kann, Ätherbildung wurde keine nachgewiesen. Durch weitere Zerkleinerung des Bimssteines auf eine Korngröße von 2 bis 3 *mm* und bei einer wirksamen Schichtlänge von 40 *cm* kommt man leicht zu einer Ausbeute von 90% der Theorie. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man gar keine wertlosen Abfallstoffe, und ohne Einschaltung von Waschmitteln ein fast 100prozentiges Äthylen erhält; außerdem ist es auch möglich, statt 96prozentigem Alkohol einen weit verdünnteren anzuwenden.

Anmerkung: Die Pyrophosphorsäure erleidet bei den Versuchen keinerlei Veränderungen (höchstens ist eine schwache Graufärbung durch Kohlenstoffspuren wahrzunehmen), bei oftmaligem Gebrauch des Katalysators zeigt sich im kälteren Teile der Röhre ein ganz geringer Beschlag, herrührend von Spuren von Pyrophosphorsäure, die bei 300° etwas flüchtig ist; ein Weiterführen dieser sehr geringen Menge durch den Gasstrom findet aber nicht statt.

IV. Durch Überleiten von Alkoholdampf über Tonerde.

Nach Ipatiew¹ zerfällt Äthylalkohol beim Leiten seines Dampfes über gefälltes und bei Wasserbadtemperatur getrocknetes Aluminiumhydroxyd bei 400° in Äthylen und Wasser, als Nebenprodukte entstehen dabei geringe Mengen Methan und Wasserstoff,² außerdem soll im Rohgas etwas Divinyl enthalten sein.

Wir führten unsere Versuche mit dem unter III. beschriebenen Apparat aus, das Aluminiumhydroxyd war frisch gefällt und wurde nach dem Trocknen auf eine Korngröße von 2 bis 3 *mm* gebracht. Wir konnten feststellen, daß der Zerfall des Alkohols bereits bei 290° beginnt und bei 400° so weit fortschreitet, daß man 12 bis 14 *l* Äthylen in der Stunde entwickeln kann. Als Verunreinigung des Gases konnten wir stets Äther beobachten, dessen Menge mit der Versuchsanordnung wechselte. Das Aluminiumhydroxyd wurde bei oftmaliger Benützung zufolge Kohlenstoffabscheidung dunkelgrau gefärbt, ebenso zeigte die Schwefelsäure der Waschflasche eine dunkle

¹ Ipatiew, Ber. 36 (1902), 1992.

² Derselbe, Ber. 35 (1901), 1058.

Färbung. Die Untersuchung des entstandenen Äthylens ergab, daß dieses 2·8 bis 3·6% von durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbierbaren Gasen enthielt, was mit den Angaben von Ipatiew im Einklang steht. Die Ausbeute an 90 bis 95prozentigem Äthylen beträgt hier 50 bis 60% der theoretischen Ausbeute, ist also kleiner wie dann, wenn man die von uns vorgeschlagene Pyrophosphorsäure als Kontaktstoff verwendet; überdies ist das entwickelte Gas in unserem Falle auch reiner.

Anhangsweise sei erwähnt, daß Versuche, andere Katalysatoren zur Äthylendarstellung zu verwerten, nicht den gewünschten Erfolg brachten; dies war z. B. mit Kupferoxyd, Uranoxyd, Vanadinoxyd der Fall.

V. Aus Äthylenbromid und Zink.

Dieses schon lange bekannte Verfahren¹ liefert bei richtiger Ausführung² ein sehr reines Äthylen. Die unregelmäßige Entwicklung des Gases, die manchmal so stürmisch werden kann, daß man den Entwicklungskolben durch Einstellen in kaltes Wasser kühlen muß, läßt sich durch folgende einfache Arbeitsweise vermeiden. Man bringt 150 bis 200 g Zinkgranalien in den Kolben und übergießt sie mit 100 cm³ einer 15volumsprozentigen alkoholischen Lösung von Äthylenbromid, erwärmt man dann im Wasserbade auf 40°, so erhält man einen regelmäßigen Gasstrom, von einer Geschwindigkeit von 7 bis 9 l pro Stunde. Das verbrauchte Äthylenbromid wird von Zeit zu Zeit aus einem Tropftrichter ersetzt. Die von Gladstone und Tribe empfohlene Verwendung von verkupferem Zink liefert wohl eine etwa doppelt so rasche Äthylenentwicklung, doch hält diese nur kurze Zeit an, das heißt, nur so lange, als die Kupferschicht mit dem Zink in inniger Berührung ist. Nach einiger Zeit fällt das Kupfer ab und es verbleibt dann nur die Wirkung des reinen Zinks.

Man erhält auf diesem Wege, bei entsprechendem vorhergehenden Evakuieren und Entwickeln ein 99·9 bis 100prozentiges Äthylen, wie wir durch die Absorption mit rauchender Schwefelsäure feststellen konnten.

¹ Gladstone u. Tribe, Ber. Z (1874), 364.

² Manchot, Ann. 370 (1909), 287; Moser, a. a. O. S. 139.