Ueber das Acetylen und das gebromte Acetylen;

von *Reboul* *).

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung **) angegeben, daß, wenn man die Bromverbindung des gebromten Aethylens tropfenweise in einen Ueberschuß einer siedenden alkoholischen Kalilösung fallen läßt, welche in einem Kolben enthalten ist aus welchem vorher durch kurzes Kochen die Luft ausgetrieben wurde, sich außer dem zweifach-gebromten Aethylen $C_4H_2Br_2$ ein aus Acetylen und gebromtem Acetylen bestehendes Gasmische bildet. Um dieses Gasmische von den Dämpfen von Alkohol und zweifach-gebromtem Aethylen, die es mit sich reißt, zu befreien, leitet man es durch zwei oder drei Waschflaschen, welche zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt sind und in denen die Luft durch Kohlensäuregas ersetzt wurde, welches man dann durch rasches Schütteln des über Quecksilber aufgefangenen Gases mit einer kleinen Menge wässeriger Aetzkalklösung absorbirt werden läßt.

Das auf diese Art erhaltene Gas erhitzt sich, wenn es mit Luft in Berührung kommt, unter Hervorbringung eines phosphorescirenden Scheines und Bildung weißer, stark riechender Dämpfe, welche Bromwasserstoffsäure enthalten, aber ohne Abscheidung von Kohle. Wird das Gas zu reinem Sauerstoffgas gebracht, so detonirt es sofort mit Hervorbringung einer glänzenden purpurfarbenen Flamme und unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Wasser, Kohlensäure und Ausscheidung eines reichlichen Rückstands von Kohle.

*) Compt. rend. LV, 136.

**) Vgl. diese Annalen CXXIV, 267.

Dieses Gasgemische, welches wie das Acetylen C_2 in 4 Vol. enthält, wird vollständig durch Brom absorbirt, unter Bildung der Bromverbindungen von zweifach-gebromtem Aethylen und von dreifach-gebromtem Aethylen, $C_2H_2Br_2$ und C_2HBr_3 ; da das Acetylen mit Brom nur die erstere dieser beiden Verbindungen, ohne bemerkliche Spuren der zweiten, hervorbringt, so wird man zu der Annahme geführt, daß das das Acetylen begleitende Gas gebromtes Acetylen, C_2HBr , sei.

Diese Annahme wird in hohem Grade wahrscheinlich gemacht durch die Resultate der Untersuchung, wie ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür auf jenes Gasgemische einwirkt. Dieses wird nämlich durch das genannte Reagens vollständig absorbirt, unter Bildung eines rothen, aus der Acetylen-Kupferverbindung bestehenden Niederschlages und vollständiger Zersetzung des bromhaltigen Gases, welches zu der Bildung des rothen Niederschlages beiträgt gemäß der Gleichung :

so daß, da man unter Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak operirt, jedem Atom der Verbindung C_2HBr 4 At. Kupferoxyd CuO entsprechen müssen. Das findet auch in der That statt; denn wenn man zuerst die in dem Gasgemische enthaltene Menge dieser bromhaltigen Verbindung, durch eine Ermittelung des Bromgehalts mittelst Kalk, bestimmt, und nun ein bekanntes Volum des Gasgemisches durch ein gleichfalls bekanntes Volum farbloser ammoniakalischer Kupferchlorürlösung — die in der kleinen Glocke bereitet wird, in welcher die Absorption vor sich geht — absorbiren läßt, so findet man bei Vergleichung der dunkelblauen Färbung, welche die Flüssigkeit angenommen hat, mit der einer titrirten ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche man in eine der ersteren ganz gleiche Glocke bringt und mit Wasser so lange verdünnt bis die Intensitäten der Färbungen beider Flüssig-

keiten genau gleich sind, daß auf jedes Atom C_4HBr nahezu 4 At. Kupferoxyd frei geworden sind. Was den Brongehalt des gebromten Acetylens betrifft, so findet man ihn in der über dem rothen Niederschlage stehenden Flüssigkeit in der Form von Bromammonium.

Diese Einwirkung der ammoniakalischen Kupferchlorurlösung auf das gebromte Acetylen giebt ein neues Hilfsmittel ab, ziemlich große Mengen Acetylen in sehr kurzer Zeit zu erhalten. Läßt man das in der oben angegebenen Weise erhaltene Gasgemische durch ammoniakalische Kupferchlorurlösung absorbiren, so werden beide Bestandtheile desselben, das Acetylen und das gebromte Acetylen, zur Acetylen-Kupferverbindung, welche man nur durch Decantiren zu waschen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln braucht, um ein Gas zu erhalten, das aus reinem Acetylen mit nur unerheblichen Mengen (1 bis 2 Tausendtel höchstens) eines bromhaltigen Körpers besteht. Dieses Gas zeigt die Zusammensetzung und die Mehrzahl der Eigenschaften des von Berthelot untersuchten Acetylens, mit dem Unterschiede jedoch, welcher wohl auf einem eigenthümlichen Fall von Isomerie beruhen könnte, daß es bei Einwirkung von Brom die Bromverbindung $C_4H_2Br_4$ giebt, neben einer kleinen Menge (6 bis 8 pC. ungefähr) einer krystallinischen Verbindung, auf welche ich später zurückkommen werde und deren Formel C_4HBr_3 ist.

Ich habe umsonst versucht, das gebromte Acetylen vollkommen frei von Acetylen zu erhalten; aber ich habe mir ein Gemische dieser beiden Gase verschaffen können, welches 80 und selbst 85 pC. von der ersteren Verbindung enthielt (das Gasgemische, von welchem bisher die Rede war, enthält davon nur etwa 40 pC.). Um ein solches Gasgemische zu erhalten, nimmt man die unten in der ersten Waschflasche

abgeschiedene bromhaltige Flüssigkeit, welche Nichts Anderes ist, als eine Lösung von gebromtem Acetylen mit noch etwas Acetylen in zweifach-gebromtem Aethylen. Diese Flüssigkeit (welche man nur mit Vorsicht handhaben darf, denn sie entzündet sich bei Berührung mit der Luft) wird in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat gelinde erwärmt, bis das zweifach-gebromte Aethylen überzugehen beginnt, was gegen 80° ungefähr stattfindet. Man erhält auf diese Art ein Gas, welches man durch rasches Schütteln mit wässriger Kalilösung von Kohlensäure befreit, und dessen Volum 50- bis 60mal mehr beträgt als das der bromhaltigen Flüssigkeit, aus welcher es dargestellt wurde. Es entzündet sich an der Luft von selbst, unter Hervorbringung einer purpurfarbenen Flamme, wobei Bromwasserstoffsäure, Wasser und Kohlensäure entstehen und Kohle ausgeschieden wird. Die letzten Portionen dieses Gases enthalten, nach der in ihnen gefundenen Menge Brom, 84 bis 85 pC. gebromtes Acetylen.

Das gebromte Acetylen ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber unter einem Druck von etwa 3 Atmosphären verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Es ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in zweifach-gebromtem Aethylen, welches bei 15° sein 50- bis 60faches Volum von dieser Verbindung zu lösen scheint, während es nur sein 2faches Volum Acetylen gas löst.

Beachtet man, daß das Gasgemische aus Acetylen und gebromtem Acetylen, welches nur 35 bis 40 pC. von dem letzteren enthält, sich an der Luft nur unvollständig, ohne glänzende Flamme und ohne Ausscheidung von Kohle, oxydirt und nur in reinem Sauerstoffgas sich sofort entzündet, während ein Gasgemische mit dem doppelten Gehalt an gebromtem Acetylen in Berührung mit der Luft sofort,

mit purpurfarbener Flamme und unter Ausscheidung von Kohle, brennt, so scheint es mir erwiesen, daß die Selbstentzündlichkeit wirklich dem gebromten Acetylen und nicht etwa einer möglicherweise in Spuren in dem Gasgemische vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindung zukommt, da im letzteren Falle das Gasgemische sich immer in derselben Weise verhalten, nämlich bei geringerem wie bei größerem Gehalt an gebromtem Acetylen sich an der Luft entzünden müßte. Diese Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit ist um so sonderbarer für das bromhaltige Derivat eines Kohlenwasserstoffs, als man sie an dem Kohlenwasserstoff selbst keineswegs findet; doch kann man sich diese Verschiedenheit erklären, wenn man beachtet, daß zu der zweifachen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff und zum Wasserstoff jetzt noch eine dritte Verwandtschaft, die des Broms zum Wasserstoff, kommt, welche zusammen mit den beiden ersteren Verwandtschaften dahin strebt, die ternäre Verbindung bei Berührung derselben mit der Luft oder mit Sauerstoff sich zerstören zu lassen.

Die Bromverbindung des gebromten Aethylens giebt somit bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung drei verschiedene Producte, welche sich bei drei gleichzeitig vor sich gehenden Reactionen bilden :

1) das zweifach-gebromte Aethylen $C_4H_2Br_2$, in Folge der Elimination von 1 Mol. Bromwasserstoff :

2) das gebromte Acetylen, durch Elimination eines zweiten Mol. Bromwasserstoff :

welche Reaction derjenigen vergleichbar ist, durch welche Sawitsch das Acetylen aus gebromtem Aethylen erhielt;

übrigens giebt das zweifach-gebromte Aethylen direct mit alkoholischer Kalilösung das entzündliche Gas;

3) das Acetylen selbst, durch gleichzeitiges Austreten von HBr und von Br₂ :

und in dem letzteren Falle oxydirt das ausgetretene Brom den Alkohol ohne sich selbst zu oxydiren, denn man findet in dem Rückstand ameisensaures Kali ohne eine Spur von bromsaurem Kali.

Läßt man sich durch die Analogie leiten, so wird man ganz natürlich zu dem Versuche geführt, das reine gebromte Acetylen in der Art zu erhalten, daß man die Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens an der Stelle der Bromverbindung des gebromten Aethylens anwendet. Wenn die drei Reactionen, welche für die letztere Verbindung statthaben, auch bei der ersteren eintreten, so muß das Product der Reaction 3, als das allein gasförmige, leicht zu isoliren sein :

Und das bestätigt auch der Versuch, denn man erhält auf diese Art sofort ein Gas, welches an der Luft mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme brennt, aber doch noch, wenn auch in geringer Menge, Acetylen enthält, welches vielleicht in Folge des Austretens von Br₄ entstanden ist.