

103. M. P. v. Wilde: Vermischte Mittheilungen.

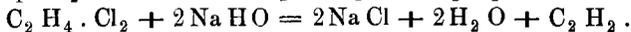
(Eingegangen am 12. März.)

Ueber die Darstellung des Acetylens.

Schon früher habe ich eine Angabe über die Darstellung des Acetylens nach neuen Methoden veröffentlicht¹⁾, worin ich sagte, dass, wenn man das Aethylenchlorid oder Oel der holländischen Chemiker im dampfförmigen Zustande durch ein stark rothglühendes Porcellanrohr leitet, eine Spaltung dieses Körpers eintritt, indem er sich in zwei Moleküle Salzsäure und ein Molekül Acetylen zerlegt. Ich bemerkte indessen zugleich, dass die Hauptmenge des Aethylenchlorids eine weit tiefer gehende Einwirkung erlitte, wobei sich im Rohre viel Kohle absetzte und daneben Wasserstoff, Sumpfgas und ein durch Brom zu absorbirendes gechlortes Gas, wahrscheinlich Chloräthylen, aufträten. Nach diesem Verfahren konnte man aus 100 Gr. Aethylenchlorid 2 Liter Acetylen gewinnen.

Ich habe die Untersuchung dieser Darstellungsweise wieder aufgenommen und bin dazu gelangt, den Ertrag an Acetylen in einem sehr beträchtlichen Verhältnisse zu steigern, und zwar dadurch, dass ich das Porcellanrohr, welches zur Zerlegung der Aethylenchloriddämpfe dient, mit Stückchen von ungelöschtem Kalk oder noch besser Natronkalk anfüllte.

Die folgenden Formeln erklären den dabei stattfindenden Vorgang:



Bei gut geleiteter Operation entstehen die secundären Produkte in weit geringerer Menge, als bei dem ursprünglichen Verfahren.

Ich glaube diese neue Methode als eine der leichtesten und der ergiebigsten empfehlen zu dürfen, wo es sich darum handelt, in kurzer Zeit beträchtliche Quantitäten Acetylens darzustellen.

Sie eignet sich auch zu einem sehr glatten und schönen Vorlesungsversuch. In den hinteren Theil eines Verbrennungsrohres von schwer schmelzbarem Glase bringt man ein Fläschchen mit Aethylenchlorid und füllt das Rohr mit Natronkalk. Nachdem derselbe auf Rothgluth gebracht ist, erhitzt man das Fläschchen, um seinen Inhalt zu verdampfen. Das entstandene Acetylen passirt ein Ableitungsrohr, welches in ein Reagenzglas taucht, das die zur Absorption desselben bestimmte ammoniakalische Kupferlösung enthält.

Für die leichte Darstellungsweise des Aethylenchlorids möchte es sich empfehlen, das Aethylen im Voraus zu bereiten und in einem Gasometer anzusammeln. Man hat es so besser in der Hand, das

¹⁾ Berichte der kgl. Belgisch. Academie, 2^e série, t. XIX, No. 1.

Ausströmen des Gases zu regeln und immer gleiche Volume Chlor und Aethylen in den Ballon treten zu lassen, in welchem die Vereinigung der beiden Gase vor sich geht.

Einwirkung des Wasserstoffs auf das Acetylen und Aethylen in Berührung mit Platinschwarz.

In den Berichten der Belgischen Academie¹⁾ habe ich bereits eine vorläufige Mittheilung über die Eigenschaft des Platinschwarzes, eine directe Vereinigung des Acetylens und Wasserstoffs zu bewirken gegeben.

Bei weiterer Verfolgung der Untersuchungen bin ich zu den unten beschriebenen Resultaten gelangt.

Die Experimente wurden in etwas verschiedener Weise angestellt. In ein graduirtes Probirrohr, das vertical und mit dem geschlossenen Ende nach oben gehalten wurde, führte ich ein Platinlöfchelchen, welches an einem Draht aus demselben Metall befestigt war und etwas locker aufgelegtes Platinschwarz enthielt, tief ein. Dann liess ich auf den Boden des Rohres vermittelst eines dünnen, gekrümmten Röhrchens einen Strom von trockenem und reinem Wasserstoff treten. Man stülpt den ganzen Apparat über die pneumatische Wanne und lässt Wasserstoff 2 oder 3 Stunden lang einströmen, um den im Platinschwarz condensirten Sauerstoff und Stickstoff zu verdrängen und so im Rohre trocken und reinen Wasserstoff zu erhalten.

Man entfernt dann das Zuleitungsrohr desselben und lässt durch geeignete Neigung des graduirten Cylinders einen Theil des angesammelten Wasserstoffs austreten. Nachdem nun das Volumen des übrigbleibenden Gases genau vermerkt ist, lässt man reines und trocknes, vorher in einem anderen Rohre mit Sorgfalt gemessenes Acetylen Zutreten.

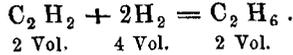
Die eintretende Vereinigung und Volumverringering gehen sehr schnell von statten. Stets bemerkte ich, dass 2 Volume Acetylen, mit 4 Volumen Wasserstoff gemengt, sich zu 2 Volumen eines Gases verdichteten, welches kein Acetylen mehr enthielt, geruchlos war und von rauchender Schwefelsäure oder Brom nicht aufgenommen wurde.

Folgendes sind die bei einem der zahlreichen Experimente erhaltenen Zahlen:

	Theile des graduirten Rohres.
Wasserstoff + Platinschwarz	75
Acetylen	25
	100.

¹⁾ 2^e série, t. XXI, No. 1.

Das Volum des Gasgemenges reducirt sich auf 52 Theile, nach der Formel:



Die bleibenden 52 Theile müssen aus einem Gemenge gleicher Volume Aethylwasserstoff und Wasserstoff bestehen.

Das Gasgemisch ist mit dem Bunsen'schen Eudiometer analysirt worden.

	Normalvolumina auf 1 Met. Druck reducirt.
Nach Eintreten von feuchter Luft	26.7 C. C.
- - - des zu analysirenden Gases	37.7 -
- - - von Sauerstoff	93.3 -
- Verpuffung	71.4 -
- Absorption der Kohlensäure	61.2 -

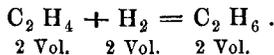
Aus diesen Zahlen folgt, dass die 11.5 C. C. des analysirten Gases bestanden aus:

Aethylwasserstoff	5.1 C. C.
Wasserstoff	6.2 -
	11.3 C. C.

Wenn die beiden Volume nicht genau übereinstimmen, so hat man es einem Gasaustausch zuzuschreiben, der zwischen dem im Platinschwarz fixirten Wasserstoff und dem gebildeten Aethylwasserstoff vor sich geht.

In der oben citirten Notiz sagte ich: „Wenn man dasselbe Experiment mit weniger als 2 Volum Wasserstoff auf 1 Volum Acetylen anstellt, so scheint es mir, dass sich in dem Falle Aethylen bildet; aber ich will das nicht endgültig hinstellen; neue Untersuchungen scheinen mir unerlässlich.“ In der That haben mir neue Experimente gezeigt, dass meine erste Anschauungsweise nicht genau war. Wenn man unter den angegebenen Bedingungen arbeitet, so entsteht immer Aethylwasserstoff, und ein Ueberschuss von Acetylen kommt garnicht zur Verwendung.

Ich habe meine Untersuchungen ferner auf das Aethylen ausgedehnt. Verföhrt man auf dieselbe Weise, so lässt sich darthun, dass dieses Gas sich unabänderlich mit einem dem seinen gleichen Volum Wasserstoff vereinigt und in Aethylwasserstoff übergeht. Die Vereinigung geht nur ein wenig langsamer von statten, als beim Acetylen:



Ein Experiment ergab:

	Theile.
Wasserstoff + Platinschwarz	25
Aethylen	25
	50.

Nach der Vereinigung blieben 25 Theile. Das erhaltene Gas wurde weder von Brom, noch rauchender Schwefelsäure aufgenommen.

Mit Bunsen's Eudiometer analysirt, lieferte es die folgenden Zahlen:

	Normalvolumina auf 1 Met. Druck reducirt.
Nach Eintreten von Luft	57.5 C. C.
- Hinzufügung des zu analysirenden Gases	67.7 -
- " von Sauerstoff	91.1 -
- Verpuffung	67.5 -
- Absorption der Kohlensäure	50.9 -

Aus diesen Zahlen folgt, dass die 10.2 C. C. des analysirten Gases enthielten:

Aethylwasserstoff	8.3 C. C.
Wasserstoff	1.9 -
	10.2 C. C.

Die Gegenwart des freien Wasserstoffs ist aus dem schon oben erwähnten Austausch zu erklären.

Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des electrischen Stromes auf einige Gase und Gasgemenge.

Die merkwürdigen Thatsachen, welche kürzlich von den Herren Thenard Vater und Sohn bei Einwirkung des electrischen Stromes auf Gase oder Gasgemenge beobachtet wurden, veranlassten mich, in jener Richtung einige Experimente anzustellen. Die ersten Resultate derselben finden sich im Folgenden, und ich beabsichtige eine Fortsetzung meiner Untersuchungen.

Beschreibung des Stromapparats. Mein Apparat besteht aus einer Röhre von dünnem Glase, 50—60 Cm. lang und ungefähr 2 Cm. im Lichten. Am oberen Ende dieser Röhre wird ein gewöhnliches Reagenzglas aus dünnem Glase vermittelst eines Kautschukstopfens befestigt oder noch besser angeschmolzen, welches einen beträchtlich geringeren Durchmesser, als die Erstere hat und sich 15—20 Cm. in dieselbe hineinstreckt. Das untere Ende dieses kleinen Rohrs ist geschlossen, während das obere offen bleibt und um 3—4 Cm. über den Rand der langen Röhre hervorragt. An der Aussenseite der langen Röhre und neben der kleinen wird mittelst eines nach unten hin angebrachten Kautschukstopfens ein weites Glasrohr befestigt, das als Hülle dient.

Der so zusammengesetzte Apparat stellt in seinem oberen Theile ein System von 3 concentrischen Röhren vor, welche zwei ringförmige Räume zwischen sich lassen. Der erste Raum liegt zwischen der Hülle und der langen Röhre; er dient dazu, eine die Electricität gut leitende Flüssigkeit aufzunehmen, entweder mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser oder eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür, die ein sehr bedeutendes Leitungsvermögen besitzt, wie von E. Becquerel nachgewiesen. Der zweite ringförmige Raum liegt zwischen der inneren Wand des langen und der äusseren des kleinen Rohres. Er macht einen integrierenden Theil des Inhaltes der langen Röhre aus, und seine Weite von einer Wand bis zur anderen beträgt 2—3 Mm. Das kleine Rohr füllt man ebenfalls bis oben mit der leitenden Flüssigkeit an. Taucht man nun einen der Pole des Rhumkorff'schen Apparates in die Flüssigkeit des äusseren Ringes und den anderen in das kleine Rohr, so wird die unter starker Spannung befindliche Electricität, da sie nicht die Glaswände in Funken durchbrechen kann, im Gegentheil den inneren ringförmigen Raum in seiner ganzen Ausdehnung durchfliessen und dort als Strom einen Einfluss auf die in denselben gebrachten Gase ausüben. Ich bediene mich einer Spirale von 30 Cm. Länge mit 3 Bunsen'schen Elementen von mittlerer Grösse. Damit kann man Funken von 4 Cm. Länge erzeugen.

Experimente. Meine ersten Experimente erstreckten sich auf zusammengesetzte Gase, die zur Gruppe der nicht gesättigten Körper gehören. Ich nahm von vornherein an, dass sie mit Leichtigkeit directe Vereinigungen oder Polymerisationen eingehen würden. Die Beobachtung hat diese Ansicht bestätigt.

A. Experiment mit einem Gemenge von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff. — Ein Gemenge aus 2 Volumen Schwefligsäureanhydrid und 1 Volum Sauerstoff in trockenem Zustande wird in den der Wirkung der Electricität ausgesetzten Raum gebracht, nachdem derselbe durch Quecksilber abgesperrt ist. Wenige Augenblicke, nachdem der Apparat in Thätigkeit gesetzt ist, lässt sich die Verminderung des Gasgemisches nachweisen, und man sieht aus dem oberen Theile des Rohrs einen weissen, sehr leichten Streif herabfallen, der sich schliesslich an den Wänden desselben und der Oberfläche des Quecksilbers festsetzt und daselbst einen weislichen Absatz von amorphem Ansehen bildet. Die Volumverminderung geht ziemlich langsam vor sich: 5—6 Stunden sind erforderlich, um 50 C. C. des Gases zum Verschwinden zu bringen. Schliesslich unterbricht man die Einwirkung, hebt das Rohr aus dem Quecksilber und giesst einige Wassertropfen in dasselbe. Sofort erfüllt es sich mit weissen Dämpfen, die denen des Schwefelsäureanhydrids gleichen. Wäscht man nun das Rohr mit einer kleinen Wassermenge, so zeigt sich, dass dieselbe sehr sauer wird und mit Bariumchlorid einen in Säuren

unlöslichen Niederschlag giebt. Aus diesem Experiment ergibt sich, dass eine directe Vereinigung der beiden Gase und Bildung von Schwefelsäureanhydrid eingetreten ist.

B. Experiment mit Aethylen. — Man bringt trocknes Aethylen in das Rohr. Die Condensation erfolgt sehr schnell (ungefähr 50 CC. in der Stunde). Auf der Oberfläche des Quecksilbers condensiren sich einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Petroleum und Terpentinöl erinnert. Dieser Körper besteht wahrscheinlich aus einem oder mehreren Polymeren des Aethylens.

Gerade, als ich meine Untersuchungen ausführte, veröffentlichten die Herren Thenard Vater und Sohn in den Berichten der Pariser Academie der Wissenschaften (Sitzung vom 23. Juni 1873) ein Resultat, das dem von mir erhaltenen vollkommen gleicht. Da diese Forscher beabsichtigen, ihre Untersuchungen über das Aethylen fortzusetzen, so habe ich keine neuen Experimente mehr mit diesem Gase angestellt.

C. Experiment mit dem Acetylen. Dieses Gas condensirt sich noch leichter, wie das Aethylen. Wenn man sich daran erinnert, dass Berthelot, indem er dasselbe der Wirkung der Hitze unterwarf, Polymere des Acetylens, wie das Benzol und Styrolen, erhielt, so stand zu erwarten, dass dieselben Körper sich unter dem Einfluss des electrischen Stromes bilden würden. Das Experiment hat diese Erwartung nicht bestätigt. Im Gegentheil bemerkt man, dass sich auf den Wänden, die vom Strom durchflossen werden, eine gelbe, ölige Flüssigkeit condensirt, welche nach einigen Stunden erstarrt und hart und spröde wird. Dieser Körper ist braun und amorph. Ich versuchte vergeblich, ihn in einem oder dem andern der bei chemischen Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel aufzulösen. Merkwürdigerweise brennt er, auf einem Platinblech erhitzt, wie Pulver ab und hinterlässt einen Rückstand von sehr poröser Kohle.

Es scheint, dass dieser Körper, unter dem Einfluss einer mehr oder weniger langen Electrisirung entstanden, eine beträchtliche Quantität von Kraft in sich angehäuft habe.

Bei diesem Experiment ist das Verschwinden des Acetylens vollständig; es bleibt keinerlei gasförmiger Rückstand. Ich habe vor, diese interessante Verbindung zu studiren; da aber ihre Darstellung in etwas beträchtlicher Menge viel Zeit in Anspruch nimmt, so glaubte ich, das erste Resultat meiner Untersuchungen schon jetzt veröffentlichen zu sollen.
