

Spektroskopische Studien über Reaktionsflammen. I. Die Reaktionsflamme von Acetylen und Halogen.

Von Hitoshi TOMINAGA und Go OKAMOTO.

(Eingegangen am 6. August 1937.)

Über die Reaktion von Acetylen gibt es viele und mannigfache Studien, die bis zur Zeit von Berthelot heraufreichen.⁽¹⁾ Besonders waren katalytische Herstellungen des Dichloräthylens sowie des Tetrachloräthans wegen ihrer technischen Bedeutung von verschiedenen Seiten berücksichtigt worden. Studien über die Explosion bei Mischung von Acetylen und Halogen sind aber noch verhältnismässig selten. Trautz⁽²⁾ beobachtete die Chemilumineszenz bei der Reaktion von Acetylen mit Chlor, doch ohne spektroskopische Messungen vorzunehmen. Hier wird über eine spektrale Beobachtung der Reaktionsflamme berichtet und ferner ihr Reaktionsmechanismus erörtert.

Experimentelles. Die Flamme der Reaktion von Acetylen mit Chlor bzw. Brom unter atmosphärem Druck wurde mittels der einfachen Apparatur hergestellt, die in Abb. 1 schematisch skizziert ist. Alle bei

(1) Berthelot und Gaudechon, *Compt. rend.*, **156** (1913), 1243.

(2) Trautz, *Z. physik. Chem.*, **53** (1905), 1.

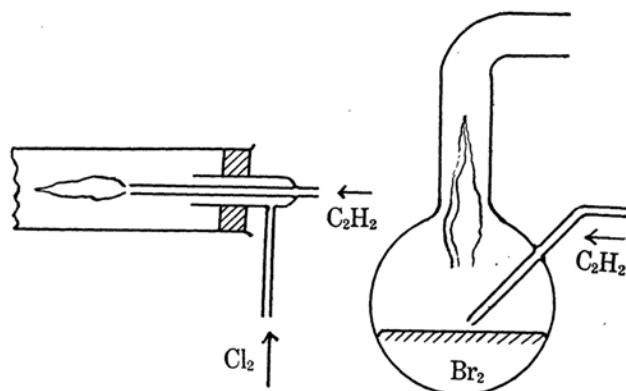


Abb. 1.

den Versuchen gebrauchten Reaktionsgase sind zuerst auf die gewöhnliche Weise gereinigt und dann durch einmaliges Frieren mittels flüssiger Luft möglichst von dem Einfluss der Luftbeimengung befreit. Wenn Brom in Gebrauch ist, wird die Reaktionsflasche bis zur Nähe des Siedepunkts (60°C.) erwärmt und Acetylen gleich oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche zugeführt.

Im Dunkelraum sowie in diffusem Licht, wenn Acetylen im Überschuss vorhanden ist, tritt die Reaktion schon deutlich auf, und zwar ohne dass die Erscheinung der Reaktionsflamme auftritt. Wenn man aber die Konzentration des Halogens nach und nach zunehmen lässt, wird nach einer Induktionsperiode, zuerst eine Verpuffung und dann eine stetige Flamme beobachtet, sofort begleitet von einer bedeutenden Russabscheidung an der Wand.

Wenn Wasserdampf im Reaktionsraum vorhanden ist, wird die Explosion nie stattfinden, solange es dunkel bleibt. Wenn man aber einmal einen Augenblick lang beleuchtet, so erfolgt die Explosion sofort.

Die Lichtstärke der Flamme hängt von dem Verhältnis von Acetylen: Halogen ab, und zwar je grösser die Halogenkonzentration ist, desto heller die Flamme.

Die Temperatur der Flamme bei starker Halogenzuführung ist, mit Hilfe der Pt-PtRh-Thermosäule gemessen, 350–400°C.; sie scheint sich bei weiterem Fortbrennen wahrscheinlich noch höher zu steigern. Wenn die Reaktionsgase mit Kohlensäure so verdünnt sind, dass die Flamme kaum bemerkbar wird, bleibt die Temperatur höchstens ca. 100°C.

Die spektrographische Aufnahme ist wegen der Russabscheidung an der Wand ziemlich schwer, und jede Aufnahme brauchte mit unserem „Lichtstark“ Spektrograph von Füss eine 30 Minuten lange Belichtung.

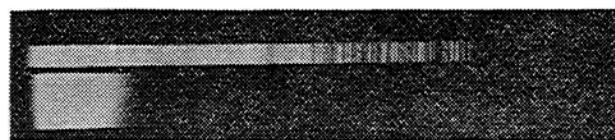
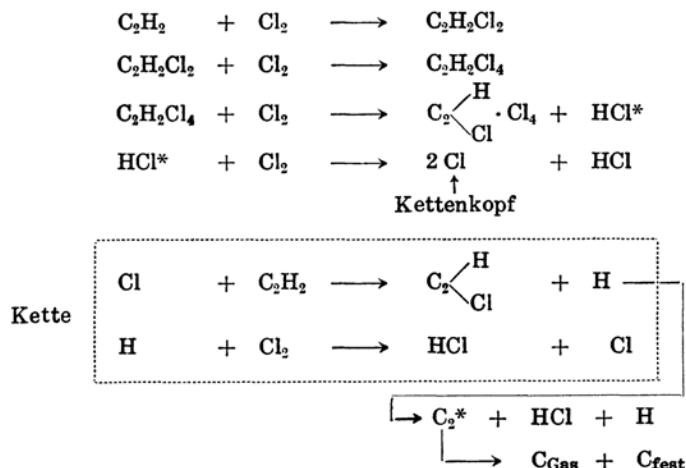


Abb. 2. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2$

Wie das Spektrogramm Abb. 2 zeigt, liegt das Intensitätsmaximum des Spektrums im roten Gebiet; es schwächt sich monoton nach dem Gebiet der kürzeren Wellen hin. Im Ganzen ist das Spektrum kontinuierlich; man kann kein diskretes Band darin finden.

Erörterung des Reaktionsmechanismus. Hier scheint es sich wieder um eine Kettenreaktion von folgendem Typus handeln.



Wenn Wasserdampf im Reaktionsraum vorhanden ist, wird HCl^* , die Quelle der Startreaktion, deaktiviert, so dass keine weitere Kettenreaktion fortschreiten kann. Setzt man aber das Gefäß sichtbarem Strahlen aus, so ist es schon möglich, das Chloratom, das den Kopf der Kette bildet, nicht durch hier erörterte chemische Reaktion, sondern

photochemisch zu erzeugen.⁽³⁾  , welches wir in der Kette annahmen, ist eine schon von den Organikern synthetisierte isolierbare Verbindung,⁽⁴⁾ die sich aus Mangel an Wasserstoff leicht zersetzt in den Russ

(3) Elliot, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, **127** (1930), 638; Brown, *Phys. Rev.*, **38** (1931), 1179.

(4) Beilstein, "Handbuch der organischen Chemie," 4. Aufl., Bd. I., S. 244.

und Chlorwasserstoff. Der bei diesem Zerfall entstandene Kohlenstoff sollte, durch Kondensation, thermisch das Kontinuum unseres Spektrogrammes ausstrahlen.⁽⁵⁾

In Bezug auf die Konstitution des Chloracetylens, möchten wir nach Cohen⁽⁶⁾ Acetylidienform $=\text{C}=\text{C}\begin{cases} \text{H} \\ \text{Cl} \end{cases}$ annehmen, in dem die beide C-Atome im ^5S -Zustand angeregt sind. Bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffes, trennen sich diese beiden C-Atome, da wir kein C_2 -Band in unserem Spektrogramm finden können.

Zum Schluss möchten wir dem Gakuzytu-Sinkokwai für seine finanzielle Hilfe herzlichsten Dank aussprechen.

*Chemisches Institut, Hokkaido Universität,
Sapporo, Japan.*

(5) Dunkel, *Z. physk. Chem.*, B, **10** (1930), 434; Freudenberg, "Stereochemie," S. 659, Leipzig (1933).

(6) Cohen, "Organic Chemistry," Bd. I, S. 75.