

**88. R. Blochmann: Ueber die Bestimmung des Acetylens in Gasgemischen und die Zusammensetzung des Acetylenkupfers.**

(Eingegangen am 2. März; verl. in der Sitzung von Hr. Oppenheim.)

Unmittelbar nach der Entdeckung des Acetylens durch Berthelot im Jahre 1860 schlug Bacaloglo<sup>1)</sup> vor, dasselbe bei der Gasanalyse nach Bunsen's gasometrischen Methoden mit zu berücksichtigen und rechnete die betreffenden Formeln zu diesem Zwecke um. Eingehendere Betrachtungen, die ich in der nächsten Zeit in den Ann. f. Ch. u. Ph. zu besprechen gedenke, haben mir jedoch gezeigt, dass man bei der Analyse des Leuchtgases wenigstens diesem Vorschlage nicht Folge leisten darf.

Berthelot<sup>2)</sup> und Landolt<sup>3)</sup> haben bereits directe quantitative Bestimmungen des Acetylens im Leuchtgase ausgeführt. Sie leiteten dasselbe durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, zersetzten den erhaltenen Niederschlag und bestimmten das Volum des freiwerdenden Acetylens.

Wo es sich um die Bestimmung von geringen Mengen Acetylen handelt, bietet diese Methode Schwierigkeiten, da in den Sperrflüssigkeiten leicht etwas Gas absorbiert bleibt; ich hoffte daher durch eine Kupferbestimmung des erhaltenen Acetylenkupfers rascher zum Ziele zu kommen, vorausgesetzt, dass dasselbe eine constante Verbindung sei. Die merkwürdigen Verbindungen aber, welche entstehen, wenn Acetylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe mit den ammoniakalischen Lösungen bestimmter Metalloxyde zusammengebracht werden, bedürfen noch in mancher Hinsicht der Aufklärung. Für das Kupferacetylen stellte Berthelot anfangs die Formel  $C_2 Cu H + n Cu O$ <sup>4)</sup>, später  $(2 C_2 Cu_2 H) O$ <sup>5)</sup> auf, Reboul<sup>6)</sup> schrieb ihr die Zusammensetzung  $C_2 H Cu$  zu; für das Silberacetylen gab Miasnikoff<sup>7)</sup> die Formel  $C_4 H_4 Ag$ , während Berend<sup>8)</sup> nach Reboul's ungefährender Silberbestimmung  $\frac{C_2 H Ag}{C_2 H Ag} + Ag_2 O$  berechnete.

Vollständige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, leichte Zersetzbarkeit durch Säuren, Unbeständigkeit beim längeren Liegen an der Luft sind Eigenschaften dieser Körper, welche die Reindarstellung

1) J. pr. Ch. LXXXI, 69.

2) Compt. rend. LIV, 1070; J. pr. Ch. LXXTVI, 498.

3) Bergeist 1864, No. 935; Dingl. pol. J. CLXXIV, 460.

4) Compt. rend. LIV, 1044; Ann. Ch. u. Ph. CXXIII, 214.

5) Compt. rend. LXII, 455; Ann. Ch. u. Ph. CXXXVIII, 245; CXXXIX, 150, 374.

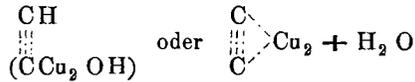
6) Compt. rend. LIV, 1229; Ann. Ch. u. Ph. CXXIV, 267.

7) Ann. Ch. u. Ph. CXVIII, 330.

8) Ann. Ch. u. Ph. CXXXV, 258.

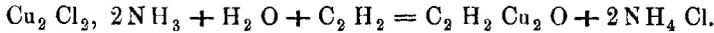
erschweren; die Explosibilität bereitet analytische Schwierigkeiten, und dies erklärt zum Theil die widersprechenden Angaben.

Von dem Kupferacetylen, das mit aller Sorgfalt dargestellt wurde, habe ich eine grössere Anzahl Elementaranalysen und Kupferbestimmungen ausgeführt und hierbei übereinstimmende Resultate erhalten. Dieselben führen zu der empirischen Formel  $C_2 H_2 Cu_2 O$ , die man am einfachsten in:

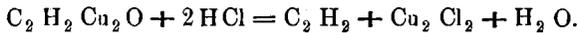


auflösen könnte.

Die Bildung der Kupferverbindung in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erklärt sich hiernach leicht folgendermaassen:



Die Zersetzung derselben durch Mineralsäuren würde ausgedrückt werden durch:



Zwei Silberbestimmungen des Acetylen silbers stimmten für die analoge Formel  $C_2 H_2 Ag_2 O$ .

Das zur Darstellung der analysirten Verbindungen angewandte Acetylen war aus Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge dargestellt.

Ich zog es daher vor, nach der Ermittlung der procentischen Zusammensetzung des Acetylenkupfers das Acetylen in Gasgemischen aus dem Kupfergehalt des beim Durchleiten durch eine ammon. Kupferchlorürlösung erhaltenen Niederschlages zu bestimmen. Es ist hierbei nöthig, dass man grosse Sorgfalt auf das Auswaschen des Niederschlages verwendet, indem man dasselbe mit warmem ammoniakalischem Wasser solange fortsetzt, bis das Waschwasser sich nicht mehr blau färbt und nicht mehr auf Chlor reagirt. Alsdann löst man den Niederschlag vom Filter, übergiesst ihn im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht.

Hiernach habe ich zwei parallele Acetylenbestimmungen des Königsberger Leuchtgases vom 24. Februar d. J. ausgeführt und den Gehalt an Acetylen zu 0.063 und 0.064 Vol. Proc. gefunden. Zur Bestimmung dienten nicht viel über 10 Liter Leuchtgas. Landolt fand 1864 im Bonner Leuchtgas 0.07 Vol. Proc., Berthelot führt den Gehalt des Pariser Leuchtgases an Acetylen nur ungefähr einige Zehntausendtel kaum übersteigend auf.

Dass durch eine zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners reichliche Mengen von Acetylen gebildet werden, gab Rieth<sup>1)</sup> zuerst an. Eine Analyse der Verbrennungs- und Zer-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Chem. 1867, S. 598.

setzungsgase einer solchen Flamme, die vor dem Zurückschlagen 0<sup>m</sup>.120 gross war, und bei welcher der Luftzutritt so regulirt wurde, dass die letzte Spur des leuchtenden Theils soeben verschwunden war, theilte ich früher <sup>1)</sup> mit. Nach den gasometrischen Methoden fand ich in denselben 0,96 Vol. Proc., nach einer Kupferbestimmung 0,80 Vol. Proc. Acetylen, also etwa das 12 fache von dem des ursprünglichen Gehaltes.

Universitätslaboratorium zu Königsberg i. Pr., 28. Februar 1874.

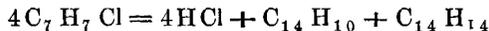
### 89. Th. Zincke: Ueber die Bildung von Anthracen aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach den Untersuchungen von Limpricht bildet sich bei der Einwirkung von überhitztem Wasser auf Benzylchlorid neben kleinen Mengen von Benzyläther hauptsächlich Anthracen und ein Kohlenwasserstoff C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, welcher von Limpricht nicht näher untersucht wurde. Van Dorp hat kürzlich diese Versuche wiederholt und, soweit es das Anthracen und den zweiten Kohlenwasserstoff angeht, bestätigt; er hat zugleich nachgewiesen, dass der Letztere identisch mit dem von mir entdeckten Benzyltoluol ist.

Limpricht drückte seiner Zeit die Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe durch die Gleichung:



aus, ohne indessen näher auf den Mechanismus der Reaction einzugehen; auch van Dorp lässt diese interessante Frage ganz unberührt; er weist nur darauf hin, dass die Reaction complicirter sein müsse, als obige Gleichung es ausdrückt. Eine Erklärung der Bildung jener beiden Kohlenwasserstoffe aus dem Benzylchlorid ist bislang nur von Graebe und Liebermann, gelegentlich der Aufstellung ihrer beiden Anthracenformeln, versucht worden; aber gegen die von denselben gegebenen Ausführungen lassen sich doch mancherlei theoretische Bedenken erheben. Für mich ist die Entstehung der beiden Kohlenwasserstoffe stets ein Räthsel gewesen, dessen Lösung ich seit Auffindung meiner Zinkreaction mehrfach angestrebt habe. Bereits auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig habe ich darauf hingewiesen, dass die Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid wohl analog der Zinkreaction verlaufen dürfte, und dass, wenn dieses wirklich der Fall sei, die damals gültige Anthracenformel geändert werden müsse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1402.