

137. H. G. Söderbaum: Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Cuprisalze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Durch die classische Abhandlung Berthelot's »Ueber eine neue Reihe zusammengesetzter metallhaltiger Radicale«¹⁾ ist eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen zwischen Acetylen und Kupfer bezw. Kupfersalzen bekannt geworden. Die späteren Arbeiten von Blochmann²⁾, Römer³⁾, Liubawin⁴⁾ u. A. m. haben unsere Kenntnisse über das sogenannte Acetylenkupfer noch mehr erweitert, namentlich wurde von Blochmann die empirische Zusammensetzung dieses explosiven Körpers endgültig festgestellt. Allein, diese sämtlichen Untersuchungen beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten des Acetylens zu den Verbindungen des einwerthigen Kupfers. Die Einwirkung des Gases auf die Cuprisalze ist dagegen unberücksichtigt geblieben, wenn man von einer ganz beiläufigen Bemerkung Berthelot's⁵⁾ absieht, nach welcher beim Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd »ein wenig Acetylenkupfer (acétylure cuivreux) neben einem kohligen Product« entstehen soll.

Bei der näheren Untersuchung dieses Gegenstandes hat es sich nun gezeigt, dass das Acetylen aus der ammoniakalischen Lösung eines beliebigen Cuprisalzes das Kupfer quantitativ ausfällt, und zwar in Form eines schwarzen, im trockenen Zustande explosiven Niederschlages. Dasselbe trifft gleichfalls ein, wenn das Gas in die neutral oder schwach saure Lösung eines ebensolchen Salzes eingeleitet wird vorausgesetzt, dass die darin enthaltene Säure eine ziemlich schwach ist. Die Zusammensetzung der genannten Niederschläge ist complicirter, als die des früher bekannten Acetylenkupfers und variiert ausserdem je nach der Natur des Salzes sowie nach den äusseren Bedingungen, unter welchen die Ausfällung bewirkt wird.

Cuprisulfat und -Nitrat zeigen in ihrem Verhalten gegen Acetylen keinen wesentlichen Unterschied. Die Versuche wurden im Allgemeinen so ausgeführt, dass etwa 1—2 g des fraglichen Salzes in 100—200 ccm Wasser gelöst und mit 10—20 ccm Ammonflüssigkeit (sp. G. 0.96) versetzt wurden. Durch die klare, zur Beschleunigung der Reaction lauwarm gehaltene Lösung wurde jetzt reines Acetylen in nicht zu langsamem Strom hindurch geleitet, wobei die Fällung

¹⁾ Ann. chim. phys. 4. série, t IX, 385 (1866).

²⁾ Annal. d. Chem. 173, 174.

³⁾ Annal. d. Chem. 233, 182.

⁴⁾ J. d. Russ. Chem. Ges. 17, 252.

⁵⁾ Annal. chim. phys. 4. série, t. IX, 422.

in der Regel nach 15 bis 30 Minuten beendigt war. Der schwarze, flockige Niederschlag wurde von der klaren farblosen Flüssigkeit abfiltrirt und dann im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Das Acetylen wurde aus Calciumcarbid entwickelt und durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Bleisalzlösung gereinigt. Zur Controlle wurde bei einigen Versuchen chemisch reines, aus Aethylenbromid dargestelltes Acetylen verwendet; es hat sich aber dabei gezeigt, dass der verschiedene Ursprung des Gases nicht den geringsten Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages ausübt.

Die bei der Analyse des so gewonnenen Körpers anfangs erhaltenen Werthe hatten ziemlich grosse Differenzen aufzuweisen. Substanzen verschiedener Darstellung enthielten z. B. 62.76, 65.88, 65.57, 64.04, 65.20, 63.29, 64.75 pCt. Cu¹⁾.

Es hat sich indessen bald herausgestellt, dass das Gewicht der selbst über Schwefelsäure getrockneten Substanz nur scheinbar constant wird.

Der Körper verliert zwar allmählich Wasser, nimmt aber gleichzeitig einen Bestandtheil der Luft — wahrscheinlich Sauerstoff — auf. Wenn diese beiden Vorgänge sich gegenseitig compensiren, tritt anscheinend Gewichtsconstanz ein. Dieselbe dauert jedoch nur 1 bis 2 Tage fort, wonach der Körper, wenn auch nur sehr langsam, an Gewicht zunimmt. Um nun einerseits das Trocknen zu beschleunigen und andererseits der Gewichtszunahme womöglich vorzubeugen, wurde der Niederschlag bei den folgenden Analysen scharf abgepresst und dann im Vacuum getrocknet. Unter Einhaltung dieser Maassregel gelang es, den erwähnten Uebelstand zu beseitigen, so dass die Substanz sich nunmehr als vollständig constant zusammengesetzt erwies.

		Mittel
Analyse.	Gef. Procente Cu	66.58, 66.65, 66.46, 66.57, 66.50, 66.55.
«	« C	26.43, 26.65, 26.68, — — 26.59.
«	« H	0.85, 0.58, 0.71, — — 0.71.

Schon diese recht genaue Uebereinstimmung der analytischen Daten scheint für die einheitliche Natur des Körpers zu sprechen. Es wäre jedenfalls einem besonderen Zufall zuzuschreiben, wenn ein Gemisch zweier oder mehrerer Körper von der einen Darstellung zu der anderen keine grössere Schwankung der Mengenverhältnisse aufweisen würde. Da die Substanz, wie durch besondere Versuche dargelegt wurde, weder Schwefel noch Stickstoff enthält, müssen die restirenden

¹⁾ Das Kupfer wurde stets als Oxyd gewogen.

6.15 Procente als Sauerstoff betrachtet werden. Aus den Mittelwerthen lassen sich folgende Atomverhältnisse berechnen:

$$\text{C} : \text{Cu} : \text{H} : \text{O} = 2.22 : 1.05 : 0.5^1) : 0.38.$$

Die Zusammensetzung scheint somit eine ziemlich complicirte zu sein. Die einfachste Formel, welche mit den gefundenen Werthen, wenn auch nur annähernd stimmt, wäre $n \text{C}_8 \text{Cu}_3 \text{H}_2 \text{O}$, welche 67.81 pCt. Kupfer, 25.75 pCt. Kohlenstoff, 0.71 pCt. Wasserstoff und 5.73 pCt. Sauerstoff verlangt. Zu einer besseren Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gelangt man unter Zugrundelegung der freilich etwas complicirteren Formel $n \text{C}_{17} \text{Cu}_8 \text{H}_4 \text{O}_3$:

Ber. Procente C 26.79, Cu 66.39, H 0.52, O 6.30.

Gef. « « 26.59, « 66.55, « 0.71, « (6.15).

Das unten näher zu besprechende Verhalten des Körpers gegen verdünnte Säuren lässt in der That auf ein ziemlich hohes Molekulargewicht schliessen.

Die Substanz, für welche ich, im Anschluss an das Berthelot'sche »Acetylür« und in Analogie mit »Sulfid« und »Sulfür«, kurzweg den Namen Kupferacetylid vorgeschlagen möchte, bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser sowie in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen im Trockenschranke explodirt es mit dumpfem Knall und unter Funkensprühen oberhalb 80°, bisweilen sogar zwischen 70° und 80°, während das rothe Kupferacetylen nach Berthelot's Angabe erst bei 120° zerfällt. Im ganz trockenen Zustande mit nicht zu verdünnter Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, zersetzt es sich ebenfalls explosionsartig unter Licht- und Schall-Phänomen. In Ammoniak ist es bei abgeschlossener Luft ganz unlöslich, bei Luftzutritt hingegen tritt allmählig partielle Lösung ein unter Blauwerden der Flüssigkeit. Von Chamäleon wird es, besonders bei Gegenwart von Alkalien, oxydirt. Oxalsäure wurde unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden. Von Halogenen wird es ebenfalls angegriffen. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, vor Allem mit Chlorwasserstoffsäure, zersetzt es sich schnell, wobei das Kupfer vollständig in Lösung geht, aber nur wenig Acetylgas entwickelt wird. Die bei Weitem grössere Menge des Kohlenstoffs wird in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff als schwarzer, humusartiger Rückstand abgeschieden, dessen Gewicht in den beobachteten Fällen etwa 25 pCt. des ursprünglichen Acetylids betrug. Letzteres unterscheidet sich somit auch in dieser Hinsicht von dem bisher bekannten rothen Acetylenkupfer.

¹⁾ Unter Berücksichtigung, dass die benutzte Analysenmethode (Verbrennung mit Bleichromat) den Wasserstoffgehalt in der Regel um etwa 0.2 pCt. zu hoch ausfallen lässt.

Der kohlige Rückstand, bei 110° getrocknet und im Schiffchen verbrannt, zeigte gegen Erwartung ziemlich constante Zusammensetzung, woraus sich die empirische Formel $nC_{12}H_4O_3$ berechnen liess.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_4O_3$.

Procente: C 73.47, H 2.04,

Gef. » 73.70, 72.97, 73.26, » 2.05, 1.94, 2.09.

Es mag hervorgehoben werden, dass die Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Graphithydrat besitzt, welches von Schützenberger und Bourgeois¹⁾ aus weissem Roheisen durch Behandlung mit Kupferchlorid und salzsaurer Eisenchloridlösung als braunschwarzer Rückstand erhalten wurde und nach diesen Forschern der Formel $C_{11}H_6O_3$ entsprechen soll.

Von verdünnter Salpetersäure wird das Kupferacetylid sehr heftig angegriffen unter lebhafter Entwicklung nitröser Dämpfe. Der resultirende, dunkelbraune, humoide Rückstand erwies sich hier als stickstoffhaltig und somit von dem vorigen verschieden. Bei der Analyse wurden für den Kohlenstoff ziemlich schwankende Werthe erhalten. Charakteristisch ist das Verhalten dieses Körpers, beim Waschen mit reinem Wasser eine trübe, bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu geben. Durch Hinzuthun einiger Tropfen Salpetersäure wird das Filtrat sofort wieder klar und farblos.

Das aus einer ammoniakalischen Lösung von Cuprichlorid erhaltene Acetylid ist chlorfrei und ähnelt im Grossen und Ganzen dem eben beschriebenen, unterscheidet sich von diesem aber durch die Farbe, welche einen Stich ins Bräunliche besitzt, sowie durch seine grössere Unbeständigkeit an der Luft. Dass der Kupfergehalt stets um etwa 1—1.5 pCt. niedriger gefunden wurde, ist vielleicht nur auf letzteren Umstand zurückzuführen.

Analyse: Gef. Procente: Cu 65.18, 65.32, C 25.91, 26.50, H 0.95, 0.84.

Beim Zersetzen mit Säuren hingegen liefert dieses Acetylid einen humoiden Rückstand von genau derselben Zusammensetzung wie der aus Sulfat oder Nitrat dargestellte.

Da das Kupferacetylid selbst von verdünnten Mineralsäuren unschwer zersetzt wird, ist es ohne Weiteres erklärlich, dass die Cuprisalze dieser Säuren von Acetylen nur in ammoniakalischer oder alkalischer²⁾ Lösung gefällt werden. Anders liegen die Verhältnisse bei den Salzen schwächerer Säuren. Besonders untersucht wurde in dieser Hinsicht das Kupferacetat, dessen neutrale, ja sogar schwach essigsäure Lösung durch Acetylen unschwer zerlegt wird. Allerdings

¹⁾ Compt. rend. 80, 911.

²⁾ Auch in Fehling'scher Lösung ruft das Acetylen einen schwarzen Niederschlag hervor, der jedoch bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

verläuft die Reaction hier etwas langsamer, so dass mehrstündiges Hindurchleiten des Gases erforderlich ist, um vollständige Ausfällung des Kupfers zu erzielen. Der Niederschlag ist im fein vertheilten Zustande tief samtschwarz, scheidet sich aber häufig, besonders im Anfang der Operation an den Gefäßwandungen als dünner, metallglänzender Ueberzug ab, welcher nachher in graphitähnlichen Schuppen losgelöst wird. In ihren Löslichkeitsverhältnissen dem oben beschriebenen Acetylid ganz ähnlich, zeigt die Substanz aber nicht unwesentlich abweichende Zusammensetzung:

	Mittel
Analyse: Gef. Procente: Cu	67.33, 67.00, 66.96, 66.86, 67.03,
C	25.11, 25.28, 25.19, — 25.19,
H	0.46, 0.55, 0.50, — 0.50,

welche Werthe zu der empirischen Formel $mC_3Cu_4O + nH_2O$ führen. Dieselbe verlangt für $m = 3$ und $n = 2$ 25.48 pCt. Kohlenstoff, 67.09 pCt. Kupfer und 0.35 pCt. Wasserstoff. Von dem aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung ausgefällten Acetylid unterscheidet sich die Substanz ausserdem durch ihre völlige Luftbeständigkeit, sowie vor Allem durch ihre geringere Explosivität, Eigenschaften, welche sie als selbständige Verbindung genügend charakterisiren. Beim schnellen Erhitzen zerfällt sie zwar unter heftiger Verpuffung und Feuererscheinung; bei langsamer Temperatursteigerung aber, z. B. im Schwefelsäurebad oder im Trockenschranke, lässt sie sich ohne Explosion sogar auf 200° erhitzen. Sie läuft dabei stahlblau an und büst gleichzeitig ihre Explosivität völlig ein, indem sie sich beim stärkeren Erhitzen über der freien Flamme nunmehr ganz ruhig zersetzt.

Der aus dieser Substanz durch Behandeln mit Salzsäure erhaltene humoïde Rückstand ergab bei der Analyse

Procente: C 77.40, H 2.18

und ist somit reicher an Kohlenstoff, als der früher beschriebene.

Die bis jetzt ermittelten Ergebnisse lassen in der That die Existenz mehrerer, einander ziemlich nahestehender Kupferacetylide nicht unmöglich erscheinen. Vielleicht werden nicht nur die Art des ursprünglichen Salzes und die Acidität bezw. Alkalinität der Lösung, sondern auch die Concentration und Temperatur derselben im Stande sein, einen gewissen Einfluss auf die Zusammensetzung der Niederschläge auszuüben. Was den inneren Bau der fraglichen Körper anbelangt, so lässt sich vor der Hand nur soviel mit Bestimmtheit sagen, dass das Metall in wenigstens zweierlei Weise an Kohlenstoff gebunden sein muss, wovon die eine Bindungsform, die man schlechthin als Carbidbindung bezeichnen könnte, und die im Acetylür allein existirt, hier

eben die weniger hervortretende ist. Es bleibt jedenfalls nicht ohne Interesse, dass sich das Acetylen, einer der einfachsten aller Kohlenwasserstoffe, schon bei gewöhnlicher oder doch sehr wenig erhöhter Temperatur und unter Mitwirkung keiner anderen Reagentien als der eines Kupfersalzes und einer verdünnten Säure in ein hochmolekulares Condensationsproduct umwandeln lässt, welches unverkennbare Analogien darbietet einerseits mit den durch Vermoderungsprocessen entwickelter Art entstehenden Huminkörpern, andererseits mit den Substanzen vom Typus des Graphithydrates, welche in erster Hand pyrogenetischen Vorgängen ihre Existenz verdanken.

G o t h e n b u r g, im März 1897.

188. Br. Pawlewski: Ueber Sulfurylchlorid.

(Eingegangen am 1. April.)

In der chemischen Literatur findet man über die Eigenschaften dieses Körpers so abweichende Angaben, dass ich, bei Laboratoriumsarbeiten mit ihm näher in Berührung gekommen, es für nöthig gehalten habe, seine Eigenschaften näher zu erforschen; die erhaltenen Resultate führe ich weiter unten an.

Das durch dreimal auf einander folgende Destillationen aus dem Handelsproducte erhaltene Sulfurylchlorid ging in Grenzen von 0.5° über und erwies sich bei der Analyse als chemisch rein; der so gereinigte Körper wurde weiter untersucht.

Die Siedetemperatur dieses Körpers wird verschieden angegeben von $69-77^{\circ}$. Bei Anwendung eines von der Physikal.-techn. Reichsanstalt, Abth. II, geprüften Thermometers siedete dieser Körper in meinem Apparate¹⁾ in den Grenzen von $68.3-68.4^{\circ}$ bis auf den letzten Tropfen bei dem Drucke $B_{16.4^{\circ}} = 740$ mm. Die corrigirte Siedetemperatur dieses Körpers beträgt hiernach $69.1-69.2^{\circ}$ bei $B_0 = 760$ mm.

Das specifische Gewicht von Sulfurylchlorid wird ebenfalls verschieden in runden Zahlen und meist ohne Temperaturbezeichnung angegeben. Bei Befolgung der dilatometrischen, von mir bereits früher für die Untersuchung von Aethylchlorocarbonat angewandten Methode erhielt ich folgende Resultate:

$d_0 = 1.7045$	$d_{30} = 1.6553$
$d_{10} = 1.6888$	$d_{40} = 1.6394$
$d_{20} = 1.6711$	$d_{50} = 1.6244$

Corrigirtes specifisches Gewicht $d_{20}^1 = 1.66738$.

¹⁾ Diese Berichte 14, 88.