

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. April.)

In einer früheren Mittheilung habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Zusammensetzung des Kupferacetylids innerhalb gewisser Grenzen von der bei der Reaction eingehaltenen Temperatur abhängig sei. Weitere Versuche haben nun in der That diese Annahme bestätigt. Lässt man nämlich Acetylen auf die kalte, ammoniakalische Lösung eines Cuprisalzes einwirken, so entsteht ein Niederschlag, der, obschon dem früher beschriebenen Acetylid in äusserer Hinsicht täuschend ähnlich, dennoch in Bezug auf seine procentische Zusammensetzung wesentliche Abweichungen zeigt. Die Fällung vollzieht sich bei niedriger Temperatur allerdings etwas langsamer — was lediglich die Ursache gewesen ist, dass gerade die in der Wärme sich abspielende Reaction zuerst näher untersucht wurde — verläuft aber trotzdem vollkommen quantitativ.

In der Regel wurde bei einer Concentration von 1 Th. Kupfersulfat auf etwa 150 Th. Wasser, also bei ziemlich starker Verdünnung, gearbeitet. Der Niederschlag stellte dann ein rein schwarzes Pulver dar, während er, aus concentrirteren Lösungen gefällt, häufig einen Stich ins Braune besass. Wie die Analyse darthut, enthält er auf ein Atom Kupfer genau zwei Atome Kohlenstoff, daneben sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in demselben Verhältniss wie im Wasser. Die gefundenen Werthe führen zu der Formel  $12\text{C}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{Cu}_{12}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 27.06, H 0.19, Cu 71.25,

Gef. » » 27.19, 27.17, » 0.35, 0.45, » 71.24, 71.19.

Die zu den Analysen dienenden Substanzmengen wurden im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Au der Luft erfährt der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Gewichtszunahme. Im Vergleich mit dem bei früherer Gelegenheit beschriebenen Acetylid zeichnet er sich durch noch grössere Explosivität aus. Die Explosionstemperatur ist übrigens gewissen Schwankungen unterworfen je nach der Art und Schnelligkeit des Erhitzens. Bei schnell gesteigerter Temperatur trat Zersetzung manchmal schon bei 50° ein, während dieselbe bei langsamem Erhitzen erst bei etwa 70° erfolgte. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator zerfiel eine Probe sogar erst oberhalb 80°. Die Explosion wird von sehr scharfem Knall begleitet — bei genügenden Mengen (einigen Decigramm) von der Stärke eines Pistolenschusses. Auch durch Schlag oder Stoss wird Explosion hervorgerufen. Mit verdünnter Salpeter-

säure hingegen reagirt die Substanz etwas weniger heftig, als die in der Wärme gefällt. Von wässriger Cyankaliumlösung sowie von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird sie sehr schnell, von verdünnter Schwefelsäure etwas langsamer zerlegt, und zwar unter Hinterlassung eines schwarzen, humoïden Rückstandes. Derselbe wurde stets erhalten, auch als das frisch gefällte Acetylid im noch feuchten Zustande der Einwirkung der genannten Agentien unterworfen wurde. Die Analysen haben bis jetzt keine genügend stimmenden Zahlen gegeben, weshalb ich vorläufig auf die Mittheilung derselben verzichte; nur soviel mag erwähnt werden, dass der Kohlenstoffgehalt, wie zu erwarten, um mehrere Procente höher gefunden wurde, als bei der früher untersuchten humoïden Verbindung  $nC_{12}H_4O_3$ .

Während das vorstehend beschriebene Acetylid bei etwa  $+ 5^{\circ}$  ausgefällt und mit Wasser von derselben Temperatur gewaschen wurde, hat eine zweite, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ( $15-20^{\circ}$ ) ausgeführte Versuchsreihe die überaus grosse Empfindlichkeit der fraglichen Reaction in schlagender Weise dargelegt. Schon die genannte, höchstens  $15^{\circ}$  betragende Temperaturerhöhung genügt, um eine deutliche Verschiebung des Atomverhältnisses zwischen Kupfer und Kohlenstoff zu bewirken, denn während der Kohlenstoffgehalt so gut wie unverändert blieb, wurde der Kupfergehalt jetzt constant um mehr als  $\frac{1}{2}$  pCt. niedriger gefunden.

Analyse: Gef. Procente: Cu 70.37, 70.65, 70.42, 70.48.

Dieses Ergebniss wirft ein willkommenes Licht auf die Vorgänge, welche sich beim Einwirken des Acetylens auf Cuprisalze bei höherer Temperatur abspielen. Ein Vergleich zwischen den bei verschiedenen Wärmegraden gefällten Acetylid<sup>1)</sup> in Bezug auf ihre atomistische Zusammensetzung lässt sehr deutlich erkennen, dass in der Wärme nicht nur eine einfache Sauerstoffaufnahme sondern auch eine Anlagerung von Acetylen oder, wohl richtiger, von einem gleichzeitig entstandenen Condensationsproduct desselben stattfindet, wodurch das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Metall stets grösser, als 2 : 1 werden muss. Je niedriger hingegen die Temperatur, je mehr nähert sich der Niederschlag der, so zu sagen, idealen Formel des Kupferacetylids:  $nC_2Cu$  (mit 27.52 pCt. C und 72.48 pCt. Cu). Ob sich nun diese Verbindung auch in vollkommener Reinheit, d. h. ganz frei von den Elementen des Wassers, auf nassem Wege wirklich isoliren lässt, das muss vor der Hand dahin gestellt bleiben.

Gothenburg, April 1897.

<sup>1)</sup> Hier werden nur die in ammoniakalischer Lösung stattfindenden Reactionen berücksichtigt.