

162. H. G. Söderbaum: Ueber das Acetylen als quantitatives Reagens.

(Eingegangen am 15. April.)

Wie unlängst gezeigt (vgl. S. 760, 814), wird durch Einleiten von Acetylen in die ammoniakalische Lösung eines Cuprisalzes das Metall als schwarzes Kupferacetylid quantitativ ausgefällt. Die Flüssigkeit ist nach beendigter Operation vollkommen farblos und giebt, angesäuert, auf Zusatz von Ferrocyankalium keine Spur der bekannten, äusserst empfindlichen Kupferreaction. Es hat sich in der That bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass das Acetylen in vielen Fällen zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung des Kupfers nicht weniger geeignet ist, als der Schwefelwasserstoff, welchen es in gewisser Hinsicht sogar entschieden übertrifft.

Bestimmung des Kupfers.

Ausführung der Versuche¹⁾. Das zu analysirende Salz wurde in der 100- bis 200-fachen Menge Wassers gelöst, mit einigen ccm Ammoniak versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. In die, am zweckmässigsten in einem Erlenmeyerkölbchen befindliche, dunkelblaue Flüssigkeit wurde dann Acetylen bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Die Erwärmung ist zwar nicht unbedingt nothwendig, da das Kupfer auch in der Kälte quantitativ abgeschieden wird; sie bietet aber zwei wesentliche Vortheile dar: erstens wird die Reaction dadurch beschleunigt, zweitens wird der Niederschlag in der Wärme sofort flockig ausgefällt, ohne etwa einen an den Gefässwandungen fest haftenden Ueberzug zu bilden, was bei niedriger Temperatur häufig eintritt.

Im geschlossenen Kölbchen kann nun der Niederschlag beliebig lange in Berührung mit der mit Acetylen gesättigten Flüssigkeit verbleiben, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden; im offenen Gefäss hingegen geht ein Theil des Kupfers nach einiger Zeit, wenn auch ziemlich langsam, wieder in Lösung²⁾, was bei analytischen Versuchen genau zu beachten ist.

Nach beendigtem Abfiltriren und Auswaschen wurde das Acetylid durch halbstündiges Digeriren mit heisser, verdünnter Salpetersäure zersetzt, der hinterbleibende kohlige Rückstand aufs Filter gebracht und das zur Trockne eingedampfte Filtrat durch vorsichtiges Glühen in Kupferoxyd übergeführt, welches schliesslich mit der dem Filter

¹⁾ Eine ausführlichere Mittheilung werde ich später an anderer Stelle veröffentlichen.

²⁾ Selbstverständlich nur so lange die Flüssigkeit ammoniakalisch bleibt; reines Wasser ist auch bei Luftzutritt ohne Einwirkung.

sammt dem kohligen Rückstand entstammenden Asche vereinigt wurde. Es erheischt die Vorsicht, auf diese Weise das Acetylid zu zerlegen und das organische Zersetzungsproduct von dem anorganischen getrennt zu glühen, weil sonst durch Verpuffung leicht Verlust entstehen kann. — Die Resultate sind genau.

Belege: 1. $0.4775 \text{ g Cu SO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, entsprechend $0.1214 \text{ g} = 25.42 \text{ pCt. Cu}$, gaben $0.1516 \text{ g CuO} = 0.1211 \text{ g} = 25.35 \text{ pCt. Cu}$. — 2. $0.4002 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, entspr. 0.1017 g Cu , gaben $0.1275 \text{ g CuO} = 0.1018 \text{ g} = 25.44 \text{ pCt. Cu}$. — 3. $0.5571 \text{ g CuCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, entspr. $0.2075 \text{ g} = 37.25 \text{ pCt. Cu}$, gaben $0.2596 \text{ g CuO} = 20.73 \text{ g} = 37.21 \text{ pCt. Cu}$. — 4. 0.1595 g CuO , in HNO_3 gelöst, gaben 0.1595 g CuO .

Gegenwart von Alkalisalzen beeinträchtigt die Fällung nicht. Durch Anwesenheit von viel Ammoniumsalsen wird sie dagegen verzögert bezw. verhindert. Man vermeide deshalb einen grösseren Säureüberschuss in der mit Ammoniak zu sättigenden Lösung.

Da das Acetylid die im ursprünglichen Kupfersalz enthaltene Säure nicht zurückhält, kann letztere in dem vom Niederschlag ablaufenden Filtrat sehr wohl bestimmt werden.

Belege: 1. $0.4341 \text{ g Cu SO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ gaben nach Entfernung des Kupfers mittels Acetylen $0.4071 \text{ g BaSO}_4 = 12.89 \text{ pCt. S}$ (Ber. 12.82 pCt.) — 2. $0.5105 \text{ g CuCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ gaben $0.8565 \text{ g AgCl} = 41.50 \text{ pCt.}$ (Ber. 41.60 pCt.)

Im Vergleich mit der Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff besitzt die Acetylenmethode den Vorzug, dass sich der Niederschlag äusserst leicht und schnell, und zwar ohne besondere Vorsichtsmaassregeln auswaschen lässt, weshalb die Fehlerquelle, welche dort in der leicht stattfindenden Oxydation des Sulfürs liegt, hier ganz vermieden wird. Ausserdem ist der Geruch des reinen Acetylens bei weitem nicht so penetrant und belästigend, wie der des Schwefelwasserstoffs; er dürfte vielmehr von den meisten Leuten als angenehm bezeichnet werden¹⁾. Bei analytischen Arbeiten mit Acetylen wird jedenfalls der Abzug ganz überflüssig sein. Auch der gebräuchlichen Bestimmung des Kupfers mittels Alkalien ist die neue Methode insofern überlegen, als durch das Fällungsmittel keine fixen und schwer auszuwaschenden Bestandtheile der Analyse zugeführt werden.

Trennung des Kupfers von Zink.

Da die Lösungen vieler Metallsalze von Acetylen gar nicht gefällt oder sonst beeinflusst werden, lag der Gedanke nahe, letzteres auch als quantitatives Trennungsmittel zu benutzen. Aus leicht

¹⁾ Auch Moissan hat schon früher (compt. rend. 121) auf den keineswegs unangenehmen, »ätherischen« Geruch des reinen Acetylens hingewiesen.

ersichtlichen Gründen wurden vor Allem diejenigen Metalle, deren Hydrate in Ammoniak löslich sind, in den Kreis der Untersuchung gezogen und zunächst die Einwirkung des Acetylens auf gemischte Kupfersalz- und Zinksalz-Lösungen einem näheren Studium unterworfen. Es hat sich dabei ergeben, dass Zinksalze zwar zu denjenigen Verbindungen gehören, deren Gegenwart die Abscheidung des Kupferacetylids verlangsamen oder, falls grössere Mengen zugegen, sogar verhindern, dass aber durch Zusatz von schwefliger Säure das Kupfer wiederum quantitativ ausfällbar gemacht werden kann.

Der so entstandene, anfangs braunrothe, allmählich schwarz werdende Niederschlag ist, wie zu erwarten, mit keinem der früher beschriebenen Kupferacetylide identisch; am wahrscheinlichsten ist er als eine Verbindung bezw. ein Gemisch von Acetylid und Acetylür aufzufassen, da er die Metall- und Kohlenwasserstoff-Atome etwa im Verhältniss 2:3 enthält. Besonders bei ungenügender Ammoniakzugabe hat er bisweilen einen geringen Schwefelgehalt aufzuweisen, dessen Betrag jedoch nie genügend hoch gefunden wurde, um eine Identificirung mit dem Berthelot'schen »sulfite de cuprosacétyle«¹⁾ zu erlauben.

Die Analyse wurde sonst in oben angegebener Weise ausgeführt, und im Filtrate vom Kupferniederschlag das Zink zur Controlle entweder gewichts- oder maass-analytisch nach üblichen Methoden bestimmt.

Belege: 1) $0.2505 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.0637 \text{ g Cu}$ und $0.0862 \text{ g ZnO} = 0.0692 \text{ g Zn}$ gaben $0.0797 \text{ g CuO} = 0.0636 \text{ g Cu}$ und 0.0695 g Zn . — 2) 0.0929 g CuO und $0.2160 \text{ g ZnO} = 1733 \text{ g Zn}$ gaben 0.931 g CuO und 0.1736 g Zn . — 3) $0.6931 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ und $0.3275 \text{ g ZnO} = 0.2628 \text{ g Zn}$ gaben 0.2629 g Zn .

Die Resultate sind somit auch hier befriedigend. Das Zink wird vom Kupferacetylid nicht im geringsten Grade mitgerissen.

Weitere Versuche über die Anwendbarkeit der Methode auf andere Metalle sind im Gange.

Hrn. Robert Ohlsén sage ich für seine Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung meinen besten Dank.

Gothenburg, im April 1897.

¹⁾ S. Ann. de Chimie et de Physique, 4. série, tome IX, 391 (1866).