

Analyse des *o*-Nitro-benzonitrils, aus Wasser umkrystallisiert; voluminöse, wollige, farblose Nadelchen, Schmp. 110°.

0.1446 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 22.2 ccm N (12.8°, 739 mm).

C₇H₄N₂O₂. Ber. C 56.72, H 2.72, N 18.96.
Gef. » 56.54, » 3.02, » 18.91.

Das aus Wasser krystallisierte *o*-Nitro-benzamid schmolz bei 174—175°.

0.1582 g Sbst.: 23 ccm N (12.9°, 746 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. N 16.90. Gef. N 16.91.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit habe ich mich der regen und sachkundigen Beihilfe von Hrn. Dr. W. Glahn erfreut.

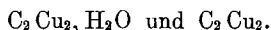
597. Johannes Scheiber: Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupfer-acetyläurs.

[Mitteilung aus d. Laborat. f. Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

Gelegentlich einer Arbeit über die analytische Verwendbarkeit des Kupferacetyläurs erwies es sich als notwendig, hinsichtlich der Zusammensetzung und Konstitution dieses Stoffes einige Aufklärungen anzustreben, worüber im Folgenden kurz berichtet sei.

Für die empirische Zusammensetzung des Acetylenkupfers kommen heute noch zwei Formeln in Betracht, nämlich



Die erstere wurde 1874 von Blochmann¹⁾ aufgestellt und löste die älteren Formulierungen von Berthelot (C₂CuH + n CuO²⁾ bzw. [C₂Cu₂H]₂O³⁾) und Reboul (C₂CuH)⁴⁾ ab. Späterhin erfuhr sie aber Angriffe⁵⁾ und wurde allmählich durch das zweite der vorstehenden Symbole ersetzt, welches Keiser⁶⁾ 1892 bewiesen hatte. Lange Zeit hindurch scheint man dann der eventuellen Existenz eines

1) Ann. d. Chem. **173**, 176 [1874]; diese Berichte **7**, 274 [1874].

2) Ann. d. Chem. **123**, 214 [1862]; Compt. rend **54**, 1044 [1862].

3) Ann. d. Chem. **138**, 245 [1866]; **139**, 150, 374 [1866]; Compt. rend. **62**, 455 [1866].

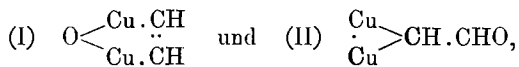
4) Ann. d. Chem. **124**, 267 [1862]; Compt. rend. **54**, 1229 [1862].

5) Z. B. Liebermann und Damerow, diese Berichte **25**, 1097 [1892].

6) Amer. Chem. Journ. **14**, 285 [1892].

Acetylürhydrates gar keine Aufmerksamkeit mehr geschenkt zu haben ¹⁾, denn erst 1907 erscheint die Blochmannsche Formel wieder in der Literatur ²⁾.

Besteht nun schon wegen der Zusammensetzung des interessanten Produkts eine gewisse Unsicherheit, so noch mehr hinsichtlich der Konstitution. Die älteren Formeln halten dabei aber, gleichgültig ob hydratisches oder wasserfreies Carbür zugrunde gelegt wird, sämtlich daran fest, daß der typische Acetylenrest $\cdot\text{C}:\text{C}\cdot$ in der Verbindung enthalten ist ³⁾. Tatsächlich ist ja auch das Verhalten des Acetylenkupfers durch eine andere Annahme kaum zu erklären. Besonders seine Explosivität und die leichte Zersetzbarkeit durch Säuren unter Acetylen-Entwicklung sprechen hierfür. Demgegenüber vertritt neuerdings Makowka indes andere Symbole, und zwar



von denen ihm das letztere das besser begründete zu sein scheint ⁴⁾.

Die hierauf bezüglichen Mitteilungen Makowkas sind bislang allerdings nur vorläufiger Natur. Trotzdem aber war es notwendig, schon jetzt auf sie einzugehen, weil analytisch verwertbare Tatsachen damit im Widerspruch standen.

So war konstatiert, daß frisch gefälltes Acetylenkupfer ohne Schwierigkeit in wasserfreies Carbür C_2Cu_2 übergeführt werden kann. Der Prozeß verläuft unter geeigneten Bedingungen (zweistündiges Trocknen bei 100° über Chlorcalcium) quantitativ und hat sich zur schnellen gewichtsanalytischen Bestimmung des Kupfers heranziehen lassen ⁵⁾.

Dieser Befund dürfte mit Formel I kaum in Einklang stehen. Noch weniger aber scheint Symbol II hierzu geeignet zu sein. Denn es kann doch kaum angenommen werden, daß Trocknen unter den angedeuteten Verhältnissen aus einem Aldehydderivat den gesamten vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff herausnehmen sollte. Tatsächlich spaltet denn auch das Einwirkungsprodukt des Acetylens

¹⁾ Die neueren Lehr- und Handbücher der organischen Chemie formulieren das Kupferacetylür durchweg als C_2Cu_2 .

²⁾ H. Erdmann und Makowka, Ztschr. f. analyt. Chem. **46**, 128 [1907].

³⁾ Vergl. hierzu besonders V. Meyer-P. Jacobson, Org. Chemie I, 456, 1. Aufl. [1893].

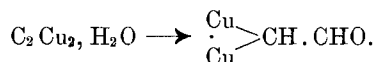
⁴⁾ Diese Berichte **41**, 826 [1908].

⁵⁾ Wegen der Versuchsdetails muß auf die demnächst in der Ztschr. f. analyt. Chemie erscheinende Mitteilung über die analytische Verwendbarkeit des Kupferacetylürs verwiesen werden.

auf Quecksilberchloridlösung, der Trichlormercuriacetaldehyd (HgCl)₂C. CHO¹⁾, bei 100° kein Wasser ab²⁾.

Zudem steht das sonstige Verhalten des Acetylenkupfers mit dessen Auffassung als Dicuoproacetaldehyd ebenfalls nicht so ohne weiteres im Einklang. So ist z. B. nicht einzusehen, warum bei der Behandlung des Acetylürs mit Salzsäure wohl reichliche Mengen Acetylen entweichen, aber keine Spur Acetaldehyd gebildet wird (vergl. später). Denn der Trichlormercuriacetaldehyd liefert bei der Zersetzung mit Säuren Acetaldehyd, aber kein Acetylen³⁾. Auch die Entwicklung von Acetylen bei der Behandlung von Kupferacetylür mit Schwefelwasserstoff⁴⁾ oder kaltem verdünntem (ca. 3-proz.) Schwefelammonium ist mit der Annahme einer Aldehydstruktur nicht recht wohl vereinbar.

Aber was für frisch bereitete Präparate galt, brauchte noch nicht für ältere richtig zu sein, denn es war durchaus nicht unmöglich, daß im Laufe der Zeit aus dem ursprünglich anders konstituierten Acetylür infolge Isomerisation ein Dicuoproacetaldehyd — wenn auch nur partiell — entstand:



Eine Entscheidung hierüber war gleichfalls von analytischem Interesse. Wenn nämlich eine Umlagerung im angedeuteten Sinne eintrat, dann war damit zu rechnen, daß gegebenen Falls die Überführung des wasserhaltigen Acetylürs in das wasserfreie nicht mehr quantitativ verlief. Da indes die Versuche zur Abspaltung von Acetaldehyd mittels Salzsäure auch bei älteren, feuchten und bei langsam ohne Temperaturerhöhung getrockneten Präparaten negativ verliefen, so scheint die angedeutete Reaktion nicht eingetreten zu sein.

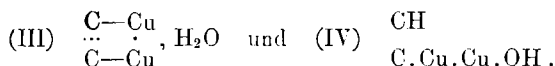
¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte **31**, 2783 [1898]; **32**, 370 [1899]; **37**, 4459 [1904]; **38**, 663 [1905]. E. H. Keiser, Amer. Chem. Journ. **15**, 537 [1893]. H. Biltz und Mumm, diese Berichte **37**, 4417 [1904]. H. Biltz, diese Berichte **38**, 133 [1905].

²⁾ Ein geringer Gewichtsverlust wird auf Spuren anhaftender Feuchtigkeit zurückgeführt: Keiser, Amer. Chem. Journ. **15**, 537 [1893]; H. Biltz und Mumm, diese Berichte **37**, 4419 [1904].

³⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte **32**, 375 [1899]; **37**, 4460 [1904]. H. Biltz und Mumm, diese Berichte **37**, 4418 [1904]. Vergl. auch H. Erdmann und Köthner, Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 54 [1898]. K. A. Hofmann, diese Berichte **31**, 2785 [1898].

⁴⁾ Berthelot, Ann. d. Chem. **138**, 249 [1866].

Nach alledem dürften die älteren Konstitutionsformeln III und IV¹⁾ dem Verhalten des Acetylenkupfers jedenfalls besser entsprechen, als dessen Auffassung als Diproacetaldehyd.



Die Beantwortung der Frage, ob ein Acetylür $\text{C}_2\text{Cu}_2, \text{H}_2\text{O}$ nach I, III oder IV oder noch anders zu formulieren ist, dürfte außerdem in erster Linie noch von dem Nachweis abhängig sein, daß eine Substanz der angegebenen Zusammensetzung überhaupt existiert. Da die Literatur hierüber keine genügende Aufklärung gibt, wurden systematische Trockenversuche angestellt, deren Ergebnis wohl kaum anders zu deuten ist, als daß neben der wasserfreien auch eine hydratische Form des Acetylürs besteht. Das Wasser ist in dieser nicht etwa als »mehr oder weniger anhaftende Feuchtigkeit«²⁾ enthalten, sondern in ziemlich festem Molekülverband, etwa vergleichbar dem sogenannten »Konstitutionswasser« mancher Salze. Gegen die Auffassung als Krystallwasser spricht die amorphe Beschaffenheit des Acetylürs³⁾, gegen die Annahme absorbierten Wassers aber wohl der Umstand, daß Wahrung molekularer Verhältnisse hierbei kaum zu erwarten steht.

Wollte man jetzt schon hinsichtlich der Konstitution eine bestimmte Entscheidung treffen, so dürfte Formel IV wohl den Vorzug verdienen. Formel III symbolisiert vielleicht ein Zwischenstadium, das beim Übergang in das wasserfreie Carbür C_2Cu_2 durchlaufen wird.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises darauf, daß eine definitive Formulierungsweise noch eingehender zu begründen wäre. In Ausführung begriffene Versuche werden hoffentlich hierzu in Kürze geeignetes Material liefern.

Im Anschluß an die vorstehenden Erörterungen sei noch eine Bemerkung darüber gestattet, in welchem Reinheitsgrade Acetylenkupfer darstellbar ist. Denn hierüber sind von Keiser⁴⁾ Angaben gemacht, welche nicht bestätigt werden konnten.

Keiser versuchte das gewöhnliche, wasserhaltige Acetylür durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure quantitativ in das wasserfreie Carbür C_2Cu_2 überzuführen, reüssierte hiermit aber nicht, selbst

¹⁾ Vergl. V. Meyer und P. Jacobson, *Org. Chém.* I, 456, 1. Aufl. [1893]; Keiser, *Amer. Chem. Journ.* 14, 285 [1892].

²⁾ Liebermann und Damerow, diese *Berichte* 25, 1097 [1892].

³⁾ Abegg, *Handbuch* II, 1. Abt., 587 [1908].

⁴⁾ *Amer. Chem. Journ.* 14, 285 [1892].

dann, als er die Temperatur auf 100° erhöhte. Infolge der Beobachtung nun, daß beim Auflösen der erhaltenen Präparate in verdünnten Säuren jedesmal kleine schwarze Flocken zurückblieben, die bei näherer Prüfung aus Kohlenstoff zu bestehen schienen, zog er den Schluß, daß dem Acetylenkupfer von seiner Bereitung her infolge Oxydationsvorgängen stets Kohlenstoff beigemischt sei. Er half sich deshalb schließlich in der Weise, daß er die in Säure unlösliche Substanz von der Einwage an getrocknetem Carbür in Abzug brachte und erhielt tatsächlich so die für eine Verbindung C_2Cu_2 berechneten Kupferwerte.

Die Gründe, welche Keiser für die Entstehung des von ihm als »Kohlenstoff« angesprochenen Produkts anführt, treffen für die Acetylürbereitung in einer nach Lossen-Ilosvay¹⁾ mit überschüssigem Hydroxylamin versetzten Kupferoxydullösung nicht zu. Trotzdem aber sind auch die nach dieser neuen Methode erhältlichen Präparate in Säuren nicht völlig löslich. Bei Untersuchung des verbleibenden Rückstands zeigte sich aber, daß er nur zu ca. 65 % aus Kohlenstoff besteht. Der Rest ist Wasserstoff und Sauerstoff. Die Substanz dokumentierte sich somit als eine Verbindung, welche zu den humoiden Produkten, die Söderbaum²⁾ bei der Zersetzung seiner Acetylide mittels Säuren erhielt, in naher Beziehung steht. Es erscheint deshalb wohl richtiger, die Entstehungsursache des Keiserschen »Kohlenstoffs« in einer Einwirkung der Säure auf in statu nascendi befindliches Acetylen bezw. dessen höhere Derivate wie Diacetylen³⁾ zu sehen.

Bei der Acetylürbereitung innerhalb der nach Lossen-Ilosvay reduzierten Kupferlösung ist nun allerdings eine Erscheinung zu beobachten, welche die Ansicht Keisers zu stützen scheint. Beim Einleiten des Acetylens scheiden sich nämlich neben dem amorphen, rotbraunen Acetylür graphitartig aussehende Aggregate ab. Ihre direkte Untersuchung ist wegen ihrer geringen Menge und besonders wegen der Schwierigkeit ihrer Isolierung nicht möglich gewesen. Es hat sich aber auf indirektem Wege zeigen lassen, daß sie lediglich eine andere Modifikation des Acetylenkupfers darstellen. Eine ähnliche Beobachtung machte übrigens Söderbaum⁴⁾ beim Einleiten von Acetylen

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. VI, 236 [1868]; diese Berichte **32**, 2697 [1899].

²⁾ Diese Berichte **30**, 762 [1897].

³⁾ Noyes und Tucker, Amer. Chem. Journ. **19**, 123 [1897] wiesen nach, daß dem durch Behandlung von Kupferacetylür mit Säuren entstehenden Acetylen kleine Mengen Diacetylen beigemischt sind. Ähnliches beobachtete auch Römer, Ann. d. Chem. **233**, 183 [1886].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 764 [1897].

in Kupferacetatlösung. Die sekundäre Bildung der beim Lösen des Kupferacetylürs in Säuren resultierenden Substanz dürfte damit wohl erwiesen sein.

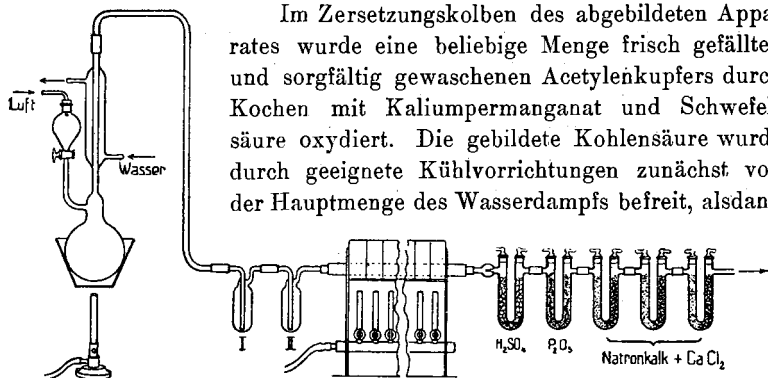
Experimenteller Teil.
(In Gemeinschaft mit R. Flebbe.)

I. Untersuchungen zur Feststellung der wahrscheinlichen Struktur des frisch bereiteten Kupferacetylürs.

Da, wie angedeutet, bei den Untersuchungen über die Struktur des Acetylenkupfers mit einer eventuellen Isomerisation des primär gebildeten Komplexes zu einem andersartig konstituierten zu rechnen war, schien es am sichersten, zunächst mit eben gefällten und nur in der Kälte oder bei mäßiger Wärme ausgewaschenen Präparaten zu arbeiten.

A. Feststellung des Atomverhältnisses von Kupfer zu Kohlenstoff.

Nach den Untersuchungen Blochmanns¹⁾ steht es fest, daß im getrockneten Kupferacetylür Kupfer und Kohlenstoff im Atomverhältnis 1:1 vorhanden sind. Für eben bereitetes, feuchtes Acetylenkupfer, das mit einem Überschuß oder einer nur unzureichenden Menge Acetylen gefällt war, durfte dies nicht so ohne weiteres angenommen werden. Es wurden deshalb einige Versuche hierüber angestellt.



zur Oxydation eventueller Acetylen Spuren durch ein rotwarmes, mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr geleitet und nach völligem Trocknen mittels konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorperoxyd in gewogenen Natronkalkröhren absorbiert. Während der

¹⁾ Ann. d. Chem. 173, 176 [1874]; diese Berichte 7, 274 [1874].

Operation wurde ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom durch den Apparat geleitet.

Das im Zersetzungskolben befindliche Kupfer wurde in der Weise ermittelt, daß man es nach Reduktion der Manganoxyde¹⁾ und weitgehender Neutralisation der Lösung als Rhodanür zur Abscheidung brachte, dieses auf einem Gooch-Tiegel sammelte und als solches (nach dem Trocknen bei 120—130°) wog.

Die nach dem skizzierten Verfahren erhaltenen Zahlenwerte für das Atomverhältnis

Kupfer zu Kohlenstoff

zeigen, daß das im trocknen Acetylür herrschende Verhältnis auch in eben bereiteten feuchten Präparaten vorhanden ist:

Gef. CO ₂	Gef. Cu ₂ (CNS) ₂	Atomverh. Cu : C
0.1428 g	0.4007 g	1 : 0.985
0.0976 »	0.2650 »	1 : 1.018
0.1040 »	0.2816 »	1 : 1.021

B. Verhalten des Acetylürs gegenüber verschiedenen Agenzien.

1. Verhalten gegen Salzsäure.

Es ist längst bekannt, daß Salzsäure Acetylenkupfer unter Acetylen-Entwicklung zerlegt. Anfangs scheint man diese Reaktion für eine quantitativ verlaufende gehalten zu haben²⁾. Später freilich konnte gezeigt werden, daß nebenher Diacetylen³⁾ und Vinylchlorid⁴⁾ gebildet werden. Frühzeitig wurde die Aufmerksamkeit auch auf die Abscheidung eines amorphen, schwarzen Stoffes gelenkt⁵⁾, von dem es aber ungewiß blieb, ob er dem Acetylenkupfer von vornherein beigelegt sei⁶⁾ oder ob er sekundären Prozessen seine Entstehung verdanke. Das durch die eben beschriebenen Oxydationsversuche festgestellte Atomverhältnis von Kupfer zu Kohlenstoff ließ eine sichere Entscheidung nicht zu. Es wurde deshalb Acetylür in dem schon vorhin erwähnten Apparat mit Salzsäure zerlegt. Die flüchtigen Ver-

¹⁾ Die hierbei resultierende Lösung war völlig klar und enthielt keinerlei kohlige Partikeln.

²⁾ Berthelot und Landolt, Berggeist 1864, Nr. 935; Dinglers polyt. Journ. 174, 460 [1864].

³⁾ Römer, Ann. d. Chem. 233, 183 [1886]; Noyes und Tucker, Amer. Chem. Journ. 19, 123 [1897].

⁴⁾ S. Zeisel, Ann. d. Chem. 191, 368 [1878].

⁵⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 9, 387 [1866].

⁶⁾ Keiser, Amer. Chem. Journ. 14, 285 [1892].

bindungen wurden verbrannt und dann berechnet, ob die so ermittelte Kohlenstoffmenge dieselbe Kupferzahl ergab, wie die direkte Bestimmung dieses Elements nach der Rhodanürmethode. Wäre das der Fall gewesen, dann mußte das humoide Produkt tatsächlich als Verunreinigung gelten. Andernfalls aber mußte die aus der gefundenen Kohlensäuremenge berechnete Kupferzahl um den gleichen Betrag geringer sein, der sich aus dem Kohlenstoffgehalt der ihrer Menge nach zu bestimmenden kohligen Substanz ableiten ließ. Der Versuch entschied im letzteren Sinne.

Um die Bestimmung in der angedeuteten Weise durchführen zu können, war es vorerst notwendig, eine größere Menge des humoiden Produkts zwecks Analyse darzustellen. Man zerlegte hierzu Acetylenkupfer mit heißer, verdünnter Salzsäure, filtrierte den Rückstand ab und behandelte ihn bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit siedendem Wasser. Das derart erhaltene Produkt war kupferfrei und löste sich in keinem der üblichen Lösungsmittel. Zur Vorbereitung für die Analyse wurde es erst auf Ton abgepreßt und hierauf mehrere Tage lang im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorperoxyd getrocknet. Es stellte dann ein lockeres, schwarzes Pulver dar. Die Elementaranalyse bot keine Schwierigkeiten und lieferte Zahlen, welche am besten mit einer Formel $(C_{11}H_8O_4)_x$ übereinstimmen:

0.0902 g Sbst.: 0.2152 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.1640 g Sbst.: 0.3900 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

Ber. C 64.70,

H 3.92.

Gef. » 65.06, 64.85, » 4.11, 3.57.

Ob die Substanz stets gleichbleibende Zusammensetzung hat oder ob es auf das Alter und die Vorbehandlung des Acetylürs, sowie die Konzentration der zur Zersetzung benutzten Säure ankommt, kann noch nicht gesagt werden. Die Versuche Söderbaums lassen ersteres erwarten¹⁾.

Für die Ausführung der Rechnung bei nachstehendem und bei später mitzuteilenden Versuchen wurde ein Kohlenstoffgehalt von 65 % angenommen.

Bei der Zerlegung des Acetylürs mittels Salzsäure erwies es sich noch als notwendig, dem Gasstrom vor seinem Eintritt in das Verbrennungsrohr eine Waschflasche mit schwefelsaurer Permanganatlösung zwecks Vermeidung der Bildung explosiver Luft-Acetylenmischungen vorzuschalten²⁾. Das Verbrennungsrohr wurde außer mit

¹⁾ Diese Berichte **30**, 763 [1897].

²⁾ Nach Francis C. Phillips, Amer. Chem. Journ. **16**, 340 [1894], Chem. Zentrabl. **1894**, II, 5, sowie nach V. Meyer und Saam, diese Berichte **30**, 1939 [1897], wird Acetylen durch Permanganat sofort oxydiert.

Kupferoxyd auch mit Bleichromat¹⁾ beschickt. Im übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie bei den vorhin erwähnten Oxydationen. Die erhaltenen Zahlen sind diese:

Gef. CO ₂ = 0.0828 g	entspr. 0.1197 g Cu
Rückstand = 0.0013 » = 0.000846 C,	» 0.0045 » »
	entspr. 0.1242 g Cu
Gef. Cu ₂ (CNS) ₂ = 0.2400 g,	entspr. 0.1254 g Cu.

Wenngleich auch feststand, daß Acetylen der Hauptbestandteil der bei der Zersetzung des Cuproacetylen mittels Salzsäure entstehenden flüchtigen Stoffe ist, so schloß das aber immerhin die Möglichkeit einer gleichzeitigen Aldehyd-Entwicklung nicht aus. Es mußten deshalb besondere Versuche angestellt werden, um eine diesbezügliche Entscheidung zu erlangen.

Das frisch bereitete und gut ausgewaschene Acetylür wurde zu diesem Zweck in einem mit Dampfzu- und -ableitungsrohr versehenen Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und dann so lange mit Wasserdampf behandelt, bis Lösung eingetreten war. Das unter sorgfältiger Kühlung möglichst verlustlos gesammelte Destillat roch schwach nach Acetylen und reagierte neutral. Eine mit Trimethylamin und Nitroprussidnatrium versetzte Probe blieb schwach gelbrot, ein Zeichen dafür, daß kein Acetaldehyd in ihr enthalten war¹⁾. Mehrfache Wiederholung des Versuchs lieferte kein anderes Ergebnis. Als hingegen Trichlormercuriacetaldehyd in gleicher Weise mit Salzsäure behandelt wurde, resultierte ein Destillat, das nicht nur mit Trimethylamin und Nitroprussidnatrium sofortige Blaufärbung ergab, sondern in dem der Acetaldehyd auch durch den Geruch deutlich erkennbar war.

2. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffgas, ebenso Schwefelammonium und Schwefelalkali wirken schon in der Kälte sofort auf Kupferacetylür ein, wobei reichliche Mengen Acetylen frei werden. Der Rückstand ist kein reines Kupfersulfür, enthält vielmehr noch organische Substanz. Ob diese in Form einer humoiden Verbindung zugegen ist, oder, wie Berthelot will, als integrierender Bestandteil eines neuen Komplexes (Cuproacetylsulfür)³⁾, wird noch untersucht. Für die vorliegende Untersuchung

¹⁾ Wegen der geringen Mengen Vinylchlorid, welche in dem durch Salzsäure aus Kupferacetylür entwickelten Acetylen enthalten sind.

²⁾ Nach Simon, *Compt. rend.* **125**, 1105 [1897], kann man mittels Trimethylamin und Nitroprussidnatrium in neutralen Lösungen Acetaldehyd durch den Eintritt einer Blaufärbung noch in einer Verdünnung von 1:25000 nachweisen.

³⁾ *Ann. d. Chem.* **138**, 249 [1866].

ist jedenfalls wichtig, daß bereits ein solch mildes Mittel, wie der Schwefelwasserstoff, aus dem Acetylür Acetylen entwickelt. Es kann das wohl nur mit der Annahme der Acetylenbindung im Cuproacetylen erklärt werden.

3. Verhalten beim schnellen Trocknen.

Erwärmt man frisch gefälltes und mit Alkohol und Äther vorge-trocknetes Acetylür über Chlorcalcium ca. zwei Stunden lang auf 100°, so findet ein quantitativer Übergang in wasserfreies Carbür statt, wie an anderer Stelle näher beschrieben wird¹⁾.

Der Einfluß anderer Agenzien auf Acetylenkupfer ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

II. Untersuchungen über eine eventuelle Isomerisation des Kupferacetylürs zu Dicroproacetaldehyd.

Während bei der vorhergehenden Versuchsreihe lediglich frisch bereitetes, feuchtes Acetylür zur Verwendung gelangte, sind die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen mit älteren, feuchten und mit langsam getrockneten Präparaten ausgeführt.

A. Feststellung des Atomverhältnisses von Kupfer zu Kohlenstoff.

Um zu sehen, ob Alter der Präparate im feuchten oder trocknen Zustand das Atomverhältnis zwischen Kupfer und Kohlenstoff ändert, wurden Proben solcher Substanzen in der früher beschriebenen Weise oxydiert und die Mengen des Kohlenstoffs und Kupfers ermittelt. Eine Änderung findet nicht statt²⁾.

Art des Präparates	Gef. CO ₂	Gef. Cu ₂ (CNS) ₂	Atomverh. Cu:C
feucht, 16 Stdn. alt	0.1998 g	0.5534 g	1:0.998
feucht, 52 Stdn. alt	0.0882 g	0.2473 g	1:0.985
trocken, 72 Stdn. alt explosiv	0.1283 g	0.3445 g	1:1.03.

B. Verhalten gegen Salzsäure.

Hatte sich auch bei frisch bereitetem Acetylür ergeben, daß es frei von kohligen Beimengungen sei, so war dies doch für ältere Präparate noch zu erweisen, indem ja hier dem Sauerstoff der Luft zu

¹⁾ Die diesbezügliche Mitteilung erscheint demnächst in der Ztschr. f. analyt. Chemie.

²⁾ Vergl. Blochmann, Ann. d. Chem. 173, 176 [1874]; diese Berichte , 74 [1874].

eventueller Einwirkung genügend Zeit gelassen worden war. Die nachstehend mitgeteilten Versuchsdaten zeigen aber die Grundlosigkeit einer derartigen Befürchtung. Die beim Auflösen älterer Präparate in Salzsäure verbleibende humusartige Substanz ist also gleichfalls von sekundärer Bildung.

a) Acetyllür, feucht an der Luft aufbewahrt, ca. 70 Stdn. alt:

Gef. $\text{CO}_2 = 0.0901$ g,	entspr. 0.1302 g Cu
Rückstand = 0.0030 » = 0.00195 g C,	» 0.0103 » »

0.1405 g Cu

Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.2727$ g,	entspr. 0.1425 g Cu.
--	----------------------

b) Präparat im Exsiccator über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid getrocknet, ca. 14 Tage alt, nicht explosiv (Cu = ca. 73%).

1. Gef. $\text{CO}_2 = 0.1106$ g,	entspr. 0.1599 g Cu
Rückstand = 0.0152 » = 0.0099 g C,	» 0.0525 » »

0.2124 g Cu

Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.4124$ g,	entspr. 0.2156 g Cu
--	---------------------

2. Gef. $\text{CO}_2 = 0.1290$ g,	entspr. 0.1865 g Cu
Rückstand = 0.0160 » = 0.0104 g C,	» 0.0551 » »

0.2416 g Cu

Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.4700$ g,	entspr. 0.2457 g Cu
--	---------------------

3. Gef. $\text{CO}_2 = 0.1630$ g,	entspr. 0.2356 g Cu
Rückstand = 0.0220 » = 0.0143 g C,	» 0.0758 » »

0.3114 g Cu

Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.6102$ g,	entspr. 0.3189 g Cu.
--	----------------------

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den direkt gefundenen Kupferzahlen dürfte befriedigen, besonders wenn man den ungünstigen Rechnungsfaktor zwischen Kohlenstoff und Kupfer berücksichtigt, indem ja 0.0012 g C äquivalent 0.00636 g Cu sind.

Wenngleich nun schon diese Versuche deutlich darauf hinwiesen, daß bei der Vorbehandlung der analysierten Präparate keine Isomerisation zum Dicumproacetaldehyd eingetreten sein konnte¹⁾, so wurde doch noch qualitativ und quantitativ die eventuelle Entstehung geringer Aldehydmengen bei der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure geprüft. Die qualitativen Proben wurden wie vorhin beschrieben ausgeführt. Trotz Anwendung großer Acetylmengen und verschiedenartigster Behandlung der Proben konnte in den Destillaten der Wasserdampfdestillation doch niemals Acetaldehyd aufgefunden werden.

¹⁾ Denn da man von einem Produkt dieser Zusammensetzung annehmen kann, daß es bei der Behandlung mit Salzsäure Acetaldehyd entwickelt, dieser Stoff aber durch Schwefelsäure und Permanganat sofort zu Essigsäure oxydiert wird, so hätte der für Kupfer aus der gefundenen Kohlensäure und dem Rückstand berechnete Wert niedriger ausfallen müssen.

Die quantitative Kontrolle geschah einfach so, daß man die bei der Zersetzung des Acetylürs mittels Salzsäure entstehenden flüchtigen Produkte durch eine Flasche mit alkalischer Hydroxylaminlösung gehen ließ, ehe sie in die Permanganatlösung und das Verbrennungsrohr eintraten. Die derart aus der erhaltenen Kohlensäure und dem huminartigen Rückstand ermittelten Werte für Kupfer stimmen mit den direkt gefundenen Zahlen innerhalb der Versuchsfehler bestens überein.

c) Dasselbe Präparat wie bei den Analysen unter b.

1. Gef. $\text{CO}_2 = 0.1174 \text{ g}$	entspr. 0.1697 g Cu
Rückstand $= 0.0142 \text{ »} = 0.0092 \text{ g C}$	entspr. $0.0489 \text{ » } \text{ »}$
	<u>0.2186 g Cu</u>
Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.4328 \text{ g}$	entspr. 0.2262 » Cu
2. Gef. $\text{CO}_2 = 0.1598 \text{ g}$	entspr. 0.2309 » Cu
Rückstand $= 0.0206 \text{ »} = 0.0134 \text{ g C}$	entspr. $0.0710 \text{ » } \text{ »}$
	<u>0.3019 » Cu</u>
Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2 = 0.5914 \text{ g}$	entspr. 0.3091 » Cu

III. Versuche zum Nachweis der Existenz eines Kupferacetylürhydrats $\text{C}_2\text{Cu}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Die Untersuchungen geschahen in der Weise, daß man frisch bereitetes Acetylenkupfer unter verschiedenen Bedingungen trocknete und dann von Zeit zu Zeit eine Probe analysierte. Zu diesem Zweck oxydierte man mit Permanganat und Schwefelsäure, reduzierte alsdann die Manganoxyde mit schwefliger Säure und fällte schließlich das Kupfer als Rhodanür.

Jede Probe wurde auch auf ihre Explosionsfähigkeit geprüft. Da Erhitzen keine Nuancierung gestattete, weil hierbei alle detonierten, wurde das zwar rohe, aber immerhin genügend zuverlässige Verfahren des Reibens auf Ton mit Hilfe eines Porzellanspatels vorgezogen. Die betreffenden Angaben sind also hiernach zu beurteilen.

1. Kupferacetylür wurde heiß filtriert und heiß ausgewaschen, dann mit Alkohol und hierauf mit Äther behandelt, auf Ton abgepreßt und im Exsiccator über öfters erneuertem Chlorcalcium aufbewahrt. Es zerfiel dabei allmählich zu einem rotbraunen Pulver.

Alter	Explosivität	Angew. Menge	gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$	% Cu
ca. 1 Tag	keine	0.4248 g	0.4192 g	51.58
» 3 Tage	vorhanden	0.2136 »	0.3150 »	77.09
» 9 »	»	0.2318 »	0.3395 »	76.56
» 13 »	»	0.1922 »	0.2798 »	76.10
» 28 »	keine	0.1514 »	0.2194 »	75.75.

Da sich für

Acetylürhydrat, $\text{C}_2\text{Cu}_2, \text{H}_2\text{O}$, berechnet: $\text{Cu} = 75.11\%$, für
Carbür, C_2Cu_2 , hingegen: $\text{ »} = 84.12 \text{ »}$,

so dürfte das unter den angegebenen Umständen gebildete, exsiccator-trockene Produkt wohl fast ausschließlich das erstere darstellen.

2. Kupferacetylür wurde wie oben behandelt und zwei Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine Probe explodierte nach dieser Zeit. Das Präparat wurde nunmehr vier Tage im jetzt nicht mehr evakuierten Exsiccator belassen und dann analysiert. Nach einem weiteren Tag wurde es an die Luft gebracht und, nur mit einem Uhrglas bedeckt, offen aufbewahrt. Am zwölften Tag explodierte es noch.

Alter	Explosivität	Angew. Menge	Gef. $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$	% Cu
ca. 6 Tage	vorhanden	0.1196 g	0.1806 g	78.93
» 7 »	»	0.3314 »	0.4965 »	78.32
» 8 » ¹⁾	»	0.1218 »	0.1790 »	76.82
» 10 » ²⁾	»	0.1447 »	0.2132 »	77.02
» 12 » ³⁾	»	0.4204 »	0.6054 »	75.28.

Bei energischer Trocknung wird also neben dem Acetylürhydrat zwar auch Carbür gebildet, dessen Menge aber relativ gering bleibt. Die Haftfestigkeit des »Wassers« ist eben so groß, daß sie durch bloße Absorption nicht befriedigend erklärt werden kann.

Außer den beiden skizzierten Versuchsreihen sind noch andere ausgeführt, deren Resultat aber das gleiche ist, so daß auf ihre Mitteilung verzichtet werden kann.

Als Hauptergebnis der Untersuchung darf wohl Folgendes gelten:

1. Das Kupferacetylür existiert in einer wasserfreien und einer monohydratischen Form. Die erstere entspricht der Formulierung Keisers (C_2Cu_2), die letztere der Blockmanns ($\text{C}_2\text{Cu}_2, \text{H}_2\text{O}$).

2. Die neuen Symbole Makowka s stehen mit den Eigenschaften des Acetylürhydrats nicht im Einklang.

3. Das Verhalten des hydratischen Kupferacetylürs dürfte — vorläufig wenigstens — am besten mit der Formel $\text{CH}:\text{C}:\text{Cu}:\text{Cu}:\text{OH}$ harmonisieren.

4. Das Kupferacetylür kann chemisch rein erhalten werden. Der beim Auflösen eines Präparats in Säure hinterbleibende kohlige Rückstand stellt keine Verunreinigung dar, sondern repräsentiert eine huminartige Substanz, deren Entstehung sekundären Vorgängen zugeschrieben werden muß.

¹⁾ Nach ca. 1-tägigem Liegen an der Luft.

²⁾ » » 3- » » » »

³⁾ » » 5- » » » »