

Aus siedendem Eisessig oder Alkohol, worin schwer löslich, umkrystallisierbar. Leicht löslich in Benzol, mit Ligroin fällbar. Die alkoholische Lösung fluoresciert grün. Die Substanz schmilzt bei 237°.

0.1538 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 12.5 cem N (20.5°, 771 mm).

C₂₃H₁₄N₂. Ber. C 86.79, H 4.40, N 8.81.

Gef. » 86.54, » 4.73, » 8.88.

Ein ähnliches Verhalten wie das Anthracen zeigt in der obigen Oxalylchlorid-Aluminiumchlorid-Reaktion auch das Phenanthren. Neben reichlich Phenanthrencarbonsäure erhält man eine indifferente, rote Substanz.

Die vorstehende Arbeit wird fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

27. Johannes Scheiber und Hans Reckleben:

Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Kupfer-acetylürs.

(2. Abhandlung.)

[Mitt. a. d. Institut v. E. Beckmann, Labor. f. angew. Chem. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Januar 1911.)

Vor einiger Zeit¹⁾ ist für Kupferacetylür das Bestehen einer monohydratischen und einer wasserfreien Form nachgewiesen worden, denen die Symbole C₂Cu₂H₂O bzw. C₂Cu₂ entsprechen. Gleichzeitig wurde ferner die Unwahrscheinlichkeit einer von O. Makowka stammenden konstitutionellen Auffassung dargetan, derzufolge das hydratische Acetylür Dicuproacetaldehyd, Cu₂CH.CHO, sein sollte²⁾. Als Gründe gegen diese Annahme konnten angeführt werden: 1. die quantitative Überführbarkeit von Kupferacetylür in Carbür durch zweistündiges Trocknen bei 100°³⁾, 2. das Fehlen von Acetaldehyd unter den Zeretzungsprodukten des Acetylürs mittels Salzsäure, 3. die Entstehung von Acetylen selbst bei Einwirkung eines so milden Agens wie Schwefelwasserstoff, 4. die Explosivität der Substanz. Ferner war 5. auch der Möglichkeit einer Isomerisation feuchten Acetylürs zu Dicuproacetaldehyd beim längeren Aufbewahren und beim Trocknen Rechnung getragen worden, aber erfolglos.

¹⁾ B. 41, 3816 [1908].

²⁾ B. 41, 826 [1908].

³⁾ Fr. 48, 536 [1909].

Trotzdem erschienen weitere Untersuchungen geboten. Denn einmal ist Entstehung von Dicumproacetaldehyd unter den Bedingungen der Erzeugung von Kupferacetylür keineswegs unwahrscheinlich, nachdem erst neuerdings M. G. Kutscheroff gezeigt hat, daß nicht nur Quecksilbersalze¹⁾ die Addition von Wasser an Acetylene veranlassen, sondern auch die Salze des Cadmiums, Zinks und Magnesiums²⁾. Zum anderen aber bedurften die bisherigen Feststellungen noch einiger Erweiterung, um gegen alle Einwände gesichert zu sein.

Der Grund, weshalb die Untersuchung bezüglich der eventuellen Existenz eines Dicumproacetaldehyds weiter fortgeführt wurde, ist zudem nicht nur ein theoretischer, sondern auch ein praktischer. Denn es ist vor einiger Zeit gezeigt worden, daß man Kupfer mittels Acetylen in vielen Fällen von anderen Stoffen scheiden³⁾ und auch als Carbür, C_2Cu_2 , wägen kann⁴⁾.

Um hinsichtlich des eventuellen Auftretens von Dicumproacetaldehyd definitive Aufklärung zu liefern, erschien der folgende Untersuchungsgang geeignet: Prüfung des Verhältnisses zwischen Hydrat und Carbür, neuerliche Berücksichtigung der Möglichkeit einer Isomerisation gewöhnlichen Acetylürhydrates zu Dicumproacetaldehyd, quantitative Untersuchung der Zersetzung von Acetylür durch milde Agenzien (H_2S , KCN) und endlich Ermittlung des Einflusses fremder Stoffe auf die Struktur des bei ihrer Anwesenheit erzeugten Acetylürs.

Bei der Ausführung der nachstehend beschriebenen Versuche ist Hr. K. Strauß beteiligt gewesen.

Um das

A. Verhältnis zwischen Hydrat und Carbür

einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen, wurde verfahren wie folgt:

In früher⁵⁾ beschriebener Weise erzeugtes Carbür wurde nach seiner Wägung im Gooch-Tiegel acht Tage lang unter Wasser aufbewahrt und dann nach Entfernung der Hauptmenge anhaftenden Wassers durch einfaches Absaugen bei gewöhnlicher Temperatur im nicht evakuierten Exsiccator getrocknet, also unter Bedingungen, welche nicht imstande sind, Acetylürhydrat in Carbür überzuführen⁶⁾. Trotzdem wurde sämtliches Wasser wieder abgegeben, ein Zeichen dafür, daß zwischen Acetylürhydrat und Carbür eine ähnliche Beziehung besteht wie zwischen einem Metallhydroxyd und dem betreffenden Oxyd.

¹⁾ B. 14, 1540 [1881]; 17, 13 [1884]. ²⁾ B. 42, 2759 [1909].

³⁾ H. Erdmann und O. Makowka, Fr. 46, 128 [1907].

⁴⁾ J. Scheiber, Fr. 48, 529 [1909].

⁵⁾ J. Scheiber, Fr. 48, 536 [1909]. ⁶⁾ B. 41, 3827 [1908].

Angew. Cu . . .	0.1287 g	0.1580 g	0.1866 g
Ber. C_2Cu_2 . . .	0.1529 »	0.1878 »	0.2218 »
Gef. C_2Cu_2 . . .	0.1523 »	0.1879 »	0.2221 »
Nach 2. Trocknen .	0.1568 »	0.1928 »	0.2287 »
Ber. für Hydrat . .	0.1711 »	0.2101 »	0.2482 »

Die geringen Gewichtszunahmen sind auf die unvermeidliche Oxydation zurückzuführen.

Zwecks

B. Prüfung einer eventuellen Isomerisation von Acetylürhydrat zu Dicumpro-acetaldehyd

wurden diese Versuche ausgeführt:

Frisch vorbereitetes Acetylür wurde in zwei Bombenröhren eingefüllt, von denen die erste mit luftfreiem Wasser, die zweite mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und etwas Hydroxylamin beschickt wurde. Beide Röhren wurden sofort zugeschmolzen und blieben dann 3 Monate lang unter öfterem Umschütteln an einem hellen Platze stehen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit erfolgte Öffnung der Röhren und Untersuchung des äußerlich unveränderten Acetylürs. Hatte — wenn auch nur partiell — Isomerisation zu Dicumproacetaldehyd stattgefunden, dann mußte das auf zweierlei Weise zu erkennen sein:

a) durch Trockenversuche: der Überführung in Carbür mußten Schwierigkeiten entgegenstehen,

β) durch quantitative Kontrolle der Zersetzung mittels Salzsäure: sorgte man für Absorption des eventuell gebildeten Aldehyds, dann mußte bei der Verbrennung des Acetyls usw. die aus der gebildeten Kohlensäure und dem Kohlenstoff der gleichzeitig entstehenden Menge kohligler Substanz errechnete Kupfermenge kleiner sein als die direkt ermittelte¹⁾.

Die mit beiden Präparaten ausgeführten Versuche ergaben indes keine außerhalb der Versuchsfehler liegende Differenz.

α					
Versuch ²⁾	Gew. C_2Cu_2 g	Gef. (Cu CNS) ₂ g	Cu aus C_2Cu_2 g	Cu aus (Cu CNS) ₂ g	Diff. g
1	0.3121	0.4800	0.2625	0.2540	—0.0085
2	0.2140	0.3341	0.1800	0.1745	—0.0055
3	0.1664	0.2603	0.1401	0.1361	—0.0040
4	0.0830	0.1276	0.0698	0.0667	—0.0031

¹⁾ Über die Details vergl. B. 41, 3825 [1908].

²⁾ Versuche 1 und 2 sind mit der unter Wasser, 3 und 4 mit der unter Ammoniak aufbewahrten Substanz ausgeführt.

Bei Beurteilung der Differenzen ist zu beachten, daß die Werte für Carbür etwas nach oben ¹⁾, die für Rhodanür nach unten tendieren ²⁾, die Versuchsfehler sich somit addieren.

Ver- such ³⁾	β					
	Gef. CO ₂ g	Rück- stand g	Cu ber. g	Gef. (Cu CNS) ₂ g	Cu gef. g	Diff. g
5	0.3050	0.0039	0.4540	0.8791	0.4594	-0.0054
6	0.1043	0.0043	0.1653	0.3232	0.1689	-0.0036
7	0.1237	0.0031	0.1892	0.3590	0.1876	-0.0016
8	0.0554	0.0025	0.0877	0.1700	0.0890	-0.0003

Die Differenzen sind unter Berücksichtigung des Verhältnisses 12 Gewichtsteile C = 63.57 Gewichtsteile Cu zu kritisieren ⁴⁾.

C. Verhalten des Acetylürs gegen milde Zersetzungsmittel.

1. Versuche mit Schwefelwasserstoff.

Die Umsetzung zwischen Acetylenkupfer und Schwefelwasserstoffgas ist schon von Berthelot ⁵⁾ untersucht worden, der neben der Entstehung von Acetylen und Bildung von Kupfersulfür Auftreten eines organischen Produktes beobachtete, welches er — mit Vorbehalt — als Cuproacetylsulfür ansprach. Wenn dies richtig war, dann hätte hier also Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel stattgefunden, eine Substitution, welche bei Aldehyden vorkommt und somit wenigstens mittelbar auf das Vorliegen von Dicroproacetaldehyd hingewiesen hätte. Die Berechtigung der Annahme eines im Sinne Berthelots konstituierten Stoffes war also zu prüfen.

Zunächst wurde das Produkt der Umsetzung zwischen Acetylenkupfer und Schwefelwasserstoffgas analysiert. Zwecks Darstellung der notwendigen Menge Untersuchungsobjekt wurde Acetylür zwei Stunden lang in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann der Überschuß an letzterem durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt, hierauf filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Schwefel-

¹⁾ Fr. 48, 537 [1909].

²⁾ Fresenius, Quant. Anal., VI. Aufl., I, 335 [1900].

³⁾ Versuche 5 und 6 sind mit der unter Wasser, 7 und 8 mit der unter Ammoniak aufbewahrten Substanz ausgeführt.

⁴⁾ B. 41, 3821 [1908].

⁵⁾ A. 138, 249 [1866]; A. ch. [4] 9, 391 [1866]; s. a. N. Caro, Verh. Ver. Gewerbfl. 1906, 263.

kohlenstoff gewaschen und schließlich im Kohlensäure-Strom bei 100° getrocknet. Die Analysen ergaben:

C 0.87, 1.31, 1.52, 1.86; H 0.89, 0.94, 0.71, 0.82;
S 22.22, 21.44; Cu 75.80, 78.67.
Cu₂S. Ber. Cu 79.86, S 20.14.

Es lag somit Kupfersulfür vor, dem neben etwas Schwefel geringe Mengen organischer Stoffe beigemischt sind. Natürlich kann hieraus nicht mit Sicherheit auf Abwesenheit eines im Sinne von Berthelot konstituierten Komplexes geschlossen werden, wohl aber ist die Folgerung berechtigt, daß dessen Menge mindestens nur eine sehr geringe sein kann.

Berücksichtigt man indessen die nachfolgend mitgeteilten Ergebnisse der quantitativen Zersetzung von Acetylür mittels Schwefelwasserstoff, so kommt man zu dem sicheren Ergebnis, daß ein dem Acetylürhydrat entsprechend zusammengesetztes Acetylürsulfhydrat — gleichviel welcher Konstitution — nicht entstanden sein kann.

Die quantitative Kontrolle geschah ähnlich wie früher für die Zersetzung mittels Salzsäure angegeben ist, indem man durch die im Kolben des Zersetzungsapparats befindliche wäßrige Suspension des Acetylürs Schwefelwasserstoff leitete. Das gebildete Acetylen wurde vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Bleiacetat befreit, während eventuell entstandener Aldehyd durch alkalische Hydroxylaminlösung zurückgehalten werden sollte.

Die Bestimmung des im Zersetzungskolben neben Kupfersulfür verbleibenden organischen Rückstandes erfolgte durch Sammeln des Kolbeninhalts auf einem gewogenen Gooch-Tiegel. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurde bei 100° im Kohlensäure-Strom getrocknet und dann gewogen. Hierauf bedeckte man das Sulfür mit Schwefel und erhitze im Wasserstoffstrom, worauf wieder gewogen wurde. Die Differenz der beiden Gewichte gab — wenn auch nicht ganz fehlerlos — die Menge der organischen Substanz. Direkte Analyse des Produkts war nicht möglich. Bei der Berechnung des Kupfers ist deshalb ein Gehalt von 65% Kohlenstoff angenommen, wie er für das kohleartige Produkt ermittelt ist, welches bei der Zersetzung von Acetylür mittels Salzsäure resultiert (s. u.). Hierdurch ist in die Bestimmungen ein Fehler hineingetragen, der indes nicht groß sein kann.

Das ziffernmäßige Ergebnis der Zersetzungsversuche mit gasförmigem Schwefelwasserstoff ist dieses:

Angew. Cu . . .	0.1517 g	0.1521 g	0.2110 g
Ber. Cu . . .	0.1492 »	0.1507 »	0.2097 »
Diff.	-0.0025 »	-0.0014 »	-0.0013 »

Bei Benutzung von Schwefelammonium oder Schwefelalkali ergaben sich ebenfalls Werte, welche das Vorhandensein aldehydartig konstituierten Acetylürs ausschließen:

Versuch ¹⁾	1	2	3	4	5	6
Angew. Cu	0.1551 g	0.1580 g	0.1672 g	0.2424 g	0.1057 g	0.3034 g
Ber. Cu	0.1540 »	0.1594 »	0.1684 »	0.2414 »	0.1036 »	0.3042 »
Diff.	-0.0011 »	+0.0014 »	+0.0012 »	-0.0010 »	-0.0021 »	+0.0008 »

2. Versuche mit Cyankalium.

Acetylenkupfer löst sich leicht in Cyankalium auf²⁾; hierbei entweicht Acetylen, während gleichzeitig eine geringe Menge kohleartiger Substanz entsteht. Um zu erfahren, ob das Acetylen in quantitativer Menge gebildet wird, wurde die Zersetzung gewichtsmäßig kontrolliert. Schwierigkeiten bot die Absorption der Blausäure, was noch am besten mittels alkalischer Eisenhydroxydul-Suspension bei 30—35° gelang. Die Menge der kohleartigen Substanz wurde durch Filtration und Wägung ermittelt. Bei der Berechnung ist für sie ein Kohlenstoffgehalt von 65% angenommen, da direkte Analyse nicht möglich war. Absorption eventuell entweichenden Aldehyds geschah wie angegeben.

Angew. Cu	0.0865 g	0.0920 g	0.1328 g
Ber. Cu	0.0743 »	0.0829 »	0.1235 »
Diff.	-0.0122 »	-0.0091 »	-0.0093 »

Die gefundenen Differenzen erscheinen auf den ersten Blick etwas hoch, erklären sich aber ohne weiteres aus der Schwierigkeit der Zurückhaltung von Blausäure, die nur bei der angegebenen niederen Temperatur möglich war und sich ohne gleichzeitigen Verlust an Acetylen nicht ausführen ließ. Zudem entspricht die größte gefundene Differenz von 0.0122 g Kupfer nur 0.0023 g Kohlenstoff, mit anderen Worten: die Anwesenheit eines aldehydartigen Komplexes im Acetylür ist auch nach diesen Versuchen nicht sehr wahrscheinlich.

D. Fällung von Acetylenkupfer bei Gegenwart fremder Stoffe und Wägung als Carbür.

Nachdem für das aus ammoniakalischen, mittels Hydroxylamin reduzierten Kupfersulfat- bzw. -chloridlösungen erzeugte Acetylür das Fehlen eines aldehydartigen Begleiters festgestellt war, mußte auch solches Acetylür untersucht werden, bei dessen Erzeugung Fremdstoffen

¹⁾ Versuche 1 und 2 sind mittels Schwefelammonium (3—5%), 3 und 4 mittels Schwefelnatrium (5%), 5 und 6 mittels Schwefelkalium (5%) ausgeführt.

²⁾ H. C. Jones und Ch. R. Allen, Am. 18, 375 [1896].

verschiedener Art Gelegenheit zur Ausübung irgend eines Einflusses gegeben war. Da wohl mit Sicherheit angenommen werden durfte, daß ein Dicumproacetaldehyd beim zweistündigen Erhitzen auf 100° nicht in Carbür übergehen kann¹⁾, boten Trockenversuche mit den jeweils erzeugten Acetylür-Präparaten ein hinreichendes Kriterium für deren Struktur.

Bei Ausführung der Versuche wurden von den auf ihren Einfluß hin zu prüfenden Stoffen stets sehr große Mengen zugegeben. Trotzdem waren — mit einer Ausnahme (Jod) — die erhaltenen Fällungen frei von den Begleitern. Eine Beeinflussung der Struktur war nicht zu konstatieren, so weit wenigstens die quantitative Überführbarkeit in Frage kam. Auffällig ist aber das verschiedenartige Aussehen, welches die Fällungen aufweisen können. So entstanden nicht nur voluminöse, sondern auch feinpulverige Niederschläge. Die Farbe wechselte zwischen gelbrot, grauschwarz, braunrot und schwarzviolett, wobei man es nur bedingt in der Hand hatte, eine bestimmte Färbung zu erzielen.

Untersucht wurde der Einfluß folgender Stoffe: Bromkalium, Jodkalium, Essigsäure bezw. Ammoniumsalz, Weinsäure bezw. Ammoniumsalz, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Zinksulfat, arsenige Säure, Antimonchlorür und Zinnchlorür.

1. Einwirkung von KBr.

Die Fällung erfolgte aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz wechselnder Mengen Bromkalium. Ein Einfluß war nicht zu konstatieren.

Gef. C_2Cu_2	. .	0.2212 g	0.1607 g	0.2827 g	0.2389 g
Ber. C_2Cu_2	. .	0.2216 »	0.1598 »	0.2813 »	0.2365 »
Diff.		-0.0004 »	+0.0009 »	+0.0014 »	+0.0024 »
Atom-Verh. Cu:Br		1:0.5	1:1	1:2	1:4

2. Einwirkung von Kaliumjodid.

Die Fällung geschah ebenfalls aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen Jodkalium.

Während Brom nicht die geringste Neigung zum Eingehen in die Acetylür-Fällung zeigt, ist das Jod hierzu in hohem Maße befähigt. Dies wurde schon von Berthelot und Delépine²⁾ konstatiert, welche beim Behandeln von Lösungen des Kupferjodürs in Jodkalium und Kalilauge mit Acetylen eine Doppelverbindung C_2Cu_2, Cu_2J_2 isolieren konnten. Durch Variation der Menge vorhandenen Ätzkalis konnten sie auch kupferreichere Produkte erzeugen, so z. B. eine Verbindung $(C_2Cu_2)_3, Cu_2J_2$ u. a. Ähnliche komplexe Substanzen bilden sich wohl auch im vorliegenden Falle; es war aber nicht

¹⁾ Vergl. B. 41, 3817 [1908].

²⁾ A. ch. [7], 19, 54 [1900]; C. r. 129, 369 [1899].

möglich, für die erhaltenen Produkte Formeln aufzustellen. Sicher ist nur, daß das Kupfercarbür in ihnen stets das Jodür an Menge weit übertrifft.

Das in der Fällung fixierte Jod nimmt zu mit Erhöhung der Konzentration des Jodids:

Angew. Cu:J in der Lösung	1:1	0.5:1	0.25:1	0.17:1	0.13:1
Gef. Cu:J im Niederschlag	14.5:1	12.1:1	10.3:1	7.2:1	6.29:1

Es wurden bis zu 25 % Jod im Niederschlag gefunden¹⁾, der überdies das gesamte, in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält. Die veränderliche Zusammensetzung dokumentierte sich auch äußerlich, indem die Produkte anfangs zinnberrot, später — bei längerer Einwirkung des Acetylen — mehr bräunlichrot aussahen. Die Explosivität des Acetylürs ist auch ihnen zu eigen, wenngleich in erheblich vermindertem Grade. Interessant ist das Auftreten von Monojod-acetylen unter den Produkten der explosiven Zersetzung. Bemerkenswert ist ferner, daß fertiges Acetylenkupfer selbst bei wochenlanger Behandlung mit konzentrierter Jodkaliumlösung kein Jod aufnimmt, sowie daß noch so langes Einleiten von Acetylen in die jodidhaltige Kupferlösung kein reines Acetylür abzuschneiden erlaubt.

Um über die Bindungsart des Jods Aufschluß zu erhalten, war Bestimmung des Atomverhältnisses Cu:C:J notwendig. Hierbei ergaben sich in jedem Falle Werte, welche eindeutig darauf hinweisen, daß es sich um Gemische von Jodür und Acetylür handelt. Denn wenn man aus dem gefundenen Jod und aus dem ermittelten Kohlenstoff die für Jodür bzw. Carbür erforderlichen Mengen Kupfer berechnet, dann stimmt deren Summe mit der angewandten Kupfermenge überein. Für die Entstehung aldehydartig konstituierten Acetylürs hat sich ein Anhaltspunkt nicht ergeben.

Die Bestimmung des Atomverhältnisses Cu:C:J geschah auf zweierlei Weise: Das erste Verfahren glich dem bei der Zersetzung von Acetylür mittels Schwefelwasserstoff (Schwefelalkali) angewandten, indem außer den hierbei notwendigen Operationen im Filtrat vom Schwefelkupfer und kohligem Substanz das Jod ermittelt wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff mittels Zink- oder Ferrosulfat entfernt war.

Gef. Cu . . .	0.1246 g	0.1329 g	0.0748 g
Ber. Cu . . .	0.1221 »	0.1326 »	0.0734 »
Diff.	+0.0025 »	+0.0003 »	+0.0014 »

Die untersuchten Produkte enthielten wechselnde Mengen Jod.

Das zweite Verfahren war dieses: Man ging von einer bekannten Menge Kupfer aus, gab verschiedene Mengen Jodid hinzu und fällte mittels Acetylen. Der Niederschlag wurde in der für die Überführung in Carbür üblichen Weise behandelt und gewogen. Hierauf wurde mit Schwefelammonium zersetzt und im Filtrat nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs das Jod bestimmt. Zog man nun die auf Grund der Jodbestimmung für Bildung von Jodkupfer benötigte Menge Kupfer von der überhaupt angewandten ab und berechnete die dem verbleibenden Reste entsprechende Menge Carbür, dann

¹⁾ Ein Produkt C_2Cu_2, Cu_2J_2 fordert $J = 47.71\%$, während sich für eine Verbindung $(C_2Cu_2)_4, Cu_2J_2$ ein Jodgehalt von 25.76% berechnet.

mußte die Summe von Jodür und berechnetem Carbür mit der direkt gefundenen Menge der Fällung übereinstimmen, falls in dieser ein Gemisch von Carbür und Jodür vorlag. Dies traf tatsächlich zu.

Mol. Verh. Cu : J	1 : 1	1 : 4	1 : 8	1 : 15	1 : 20
Gef. $C_2Cu_2 + Cu_2J_2$	0.1722 g	0.1733 g	0.1737 g	0.1761 g	0.1828 g
Ber. $C_2Cu_2 + Cu_2J_2$	0.1704 »	0.1704 »	0.1708 »	0.1732 »	0.1796 »
Diff.	-0.0018 »	-0.0029 »	-0.0029 »	-0.0029 »	-0.0032 »

In analytischer Beziehung ist die Bedeutung der Entstehung von Acetylür-Jodür-Gemischen darin zu sehen, daß die Scheidung von Jod und Kupfer mittels Acetylen unvollständig bleibt.

3. Einwirkung von Essigsäure und Ammoniumacetat.

Versuche mit Essigsäure und Ammoniumacetat erschienen deshalb geboten, weil zahlreiche Metalltrennungen mittels Acetylen in essigsaurer Lösung vorzunehmen sind¹⁾. Eine Beeinflussung der Struktur des Acetylürs konnte nicht festgestellt werden, obwohl die angewandten Mengen des Begleiters das bei analytischen Operationen notwendige Maß weit überschritten. Die Fällungen hatten meist gelbliches Aussehen.

Zusatz	Eisessig			Ammoniumacetat	
	10 ccm	10 ccm	20 ccm	25 g	30 g
Gef. C_2Cu_2	0.1051 g	0.0979 g	0.2028 g	0.2018 g	0.2375 g
Ber. C_2Cu_2	0.1033 »	0.0964 »	0.2005 »	0.2047 »	0.2409 »
Diff.	+0.0018 »	+0.0015 »	+0.0023 »	-0.0029 »	-0.0034 »
Bemerkungen	Zusatz vor der Fällung, heiß		Zusatz nach Fällung, heiß	$\frac{1}{2}$ Stde. gekocht	

Essigsäure hat keine lösende Wirkung, eher Ammoniumacetat, aber nur unter den gewählten ungünstigen Versuchsbedingungen.

4. Einfluß von Weinsäure und Ammoniumtartrat.

Sowohl Weinsäure als auch Ammoniumtartrat beeinflussen die Struktur der Acetylür-Fällung nicht, was mit Rücksicht auf ihre Anwesenheit¹⁾ bei vielen Metalltrennungen mittels Acetylen und im Hinblick auf die Bestimmung des Kupfers in Form von Carbür analytisch interessant ist. Das Aussehen der Fällungen ist dunkelviolett. Auffällig ist die pulvrige Beschaffenheit des abgeschiedenen Acetylürs, welche indes beim Filtrieren und Auswaschen nur erwünscht ist.

Zusatz	Weinsäure		Ammoniumtartrat	
	2 g	4 g	7.5 g	20 g
Gef. C_2Cu_2	0.1221 g	0.1206 g	0.2353 g	0.1988 g
Ber. C_2Cu_2	0.1205 »	0.1210 »	0.2339 »	0.1991 »
Diff.	+0.0016 »	-0.0004 »	+0.0014 »	-0.0003 »
Bemerkungen	$\frac{1}{2}$ Stde. gekocht			

¹⁾ Vergl. hierzu H. Erdmann und O. Makowka, Fr. 46, 128 ff. [1907].

5. Versuche bei Anwesenheit von Nickelsulfat.

Die Trennung des Kupfers vom Nickel erfolgte in ammoniakalischer Lösung, zweckmäßig unter Zusatz von Weinsäure. Ein störender Einfluß des Nickelsalzes war nicht zu konstatieren.

Zusatz % Ni ¹⁾ . . .	53.3	76.7	59.1	76.9
Gef. C ₂ Cu ₂ . . .	0.2218 g	0.1536 g	0.1713 g	0.1496 g
Ber. C ₂ Cu ₂ . . .	0.2191 »	0.1517 »	0.1732 »	0.1503 »
Diff.	+0.0027 »	+0.0019 »	-0.0019 »	-0.0007 g
Bemerkungen . .	Fällg. ohne Weinsäure		Fällg. mit Weinsäure	

6. Fällung bei Gegenwart von Kobaltnitrat.

Die Scheidung erfolgte aus ammoniakalischer, weinsäurehaltiger Lösung. Komplikationen traten nicht auf.

Zusatz % Co . . .	53.5	77.7
Gef. C ₂ Cu ₂ . . .	0.2097 g	0.2012 g
Ber. C ₂ Cu ₂ . . .	0.2074 »	0.2002 »
Diff.	+0.0023 »	+0.0010 »
Bemerkungen . . .	kalt gefällt	gekocht

7. Einfluß von Zinksalz (Sulfat).

Die Fällung geschah in ammoniakalischer Lösung. Zu beachten ist, daß zwecks sicherer Entfernung des Zinks dem Waschwasser Chlorammonium zugesetzt werden muß. Ein Einfluß des Zinksalzes war nicht festzustellen.

Zusatz % Zn . . .	78.4	87.8
Gef. C ₂ Cu ₂ . . .	0.1121 g	0.1735 g
Ber. C ₂ Cu ₂ . . .	0.1119 »	0.1725 »
Diff.	+0.0002 g	+0.0010 »

8. Versuche bei Gegenwart von Arsen.

Trotz Anwendung sehr hoher Arsenkonzentrationen ist von einem Einfluß nichts zu bemerken gewesen. Die Fällung geschah aus ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Hydroxylamin.

Zusatz % As . . .	96.7	98.9
Gef. C ₂ Cu ₂ . . .	0.1400 g	0.2364 g
Ber. C ₂ Cu ₂ . . .	0.1382 »	0.2339 »
Diff.	+0.0018 »	+0.0025 »

Die Niederschläge waren arsenfrei.

9. Einfluß von Antimonchlorid.

Die Scheidung von Kupfer und Antimon mittels Acetylen wird in ammoniakalisch-weinsäurehaltiger Lösung ausgeführt, verläuft aber nicht immer so glatt, als für analytische Zwecke wünschenswert wäre. Ist nämlich die zur

¹⁾ % Cu + % Zusatz = 100 %.

Lösung des Antimons benutzte Weinsäuremenge sehr groß, dann kann der Fall eintreten, daß das Acetylür sich nur langsam bildet und selbst nach 24 Stunden noch nicht völlig niedergeschlagen ist. Andererseits ist mit dem Eingehen geringer Mengen von Antimon in den Niederschlag zu rechnen, die sich durch Waschen mit Weinsäurelösung nicht immer vollständig entfernen lassen. Trotzdem zeigen die Versuche, daß auch Antimon die Struktur der Acetylür-Fällung nicht beeinflußt.

Zusatz % Sb	96.1	94.4	89.5
Gef. C_2Cu_2	0.1510 g	0.1337 g	0.1222 g
Ber. C_2Cu_2	0.1547 »	0.1314 »	0.1184 »
Diff.	--0.0037 »	+0.0023 »	+0.0038 »
Bemerkungen	Fällg. Sb-frei, erfolgte erst innerhalb 24 Stdn.	Fällg. Sb-frei	Fällg. Sb-halt.

10. Versuche bei Gegenwart von Zinnchlorür.

Die Trennung von Kupfer und Zinn erfolgt in ammoniakalisch-weinsäurehaltiger Lösung. Zu beachten ist, daß Anwendung großer Weinsäure-Mengen unter Umständen die Fällung des Acetylürs verhindert oder sehr verzögert. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes sind Komplikationen indes nicht zu befürchten.

Zusatz % Sn	79.8	79.6 g
Gef. C_2Cu_2	0.1008 g	0.1066 g
Ber. C_2Cu_2	0.0993 »	0.1070 »
Diff.	+0.0015 »	-0.0004 »

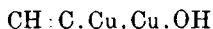
Es steht also Folgendes fest:

1. Acetylenkupfer existiert in Form eines Hydrats, $C_2Cu_2H_2O$, und einer wasserfreien Verbindung, C_2Cu_2 .

2. Da Acetylenkupfer selbst durch die schwächsten Agenzien — so weit sie überhaupt angreifen — fast quantitativ unter Acetylen-Entwicklung zersetzt wird, so muß es dem Acetylen konstitutiv sehr nahe stehen, worauf auch schon seine Explosivität hindeutet.

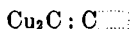
3. Eine Isomerisation von Acetylürhydrat zu einem aldehydartig konstituierten Produkt findet in keinem Falle statt, weder beim Altern unter Wasser oder wäßrigem Ammoniak, noch beim Trocknen, noch unter dem Einfluß von Fremdstoffen, die bei seiner Entstehung zugegen sind.

Bei Aufstellung einer Konstitutionsformel muß diesen Feststellungen Rechnung getragen werden, weshalb die Formulierung als Dicumproacetaldehyd ausscheidet. Wohl aber wird das Symbol

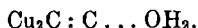


allen Ansprüchen gerecht, welche auf Grund der experimentellen Tatsachen an eine Formel für Acetylürhydrat heute zu stellen sind¹⁾.

Im übrigen ist eine Konstitutionsformel für Acetylenkupfer von dem jeweiligen Stand unserer Ansichten über die Struktur des Acetylens abhängig, weil es sich in erster Linie mit darum handelt, einen formalen Ausdruck für die nahe Beziehung zwischen Acetylen und Acetylenkupfer zu finden. Deshalb ist auch der Formulierungsvorschlag von Nef²⁾ durchaus brauchbar, indem das folgende Symbol für Kupfercarbür



die Eigenschaften der Substanz vollkommen erklärt und insbesondere auch die Existenz eines primär entstehenden stabilen Hydrats verständlich macht:



Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Versuche sind neue Beobachtungen hinsichtlich der Entstehung des bei der Zersetzung von Acetylenkupfer auftretenden kohleartigen oder »humoiden« Produktes gemacht worden. Schon früher³⁾ war festgestellt, daß die Annahme von Keiser⁴⁾ irrig sei, derzufolge es sich um eine dem Acetylür von vornherein beigemengte Verunreinigung handle und im Gegensatz hierzu die Ansicht ausgesprochen und bewiesen, es liege hier ein Produkt vor, welches sekundären Prozessen seine Entstehung verdanke. Wie nunmehr festgestellt werden konnte, bildet sich das Produkt unter dem gleichzeitigen Einfluß von Sauerstoff und Zersetzungsmittel, wodurch also die Behauptung von der Möglichkeit der Erzeugung chemisch-reinen Acetylürs von neuem bestätigt wird.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man die je 1 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ entsprechende Menge Acetylenkupfer in verschiedener Weise zersetzte und die Menge der abgeschiedenen kohleartigen Substanz bestimmte.

Die Resultate sind diese:

1. Acetylür unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff erzeugt und dann sofort mittels luftfreier Salzsäure zersetzt: kein Rückstand.
2. Acetylür erzeugt wie bei 1. und mittels gewöhnlicher Salzsäure zersetzt: Rückstand vorhanden, nicht wägbar.
3. Das nach 1. erzeugte Acetylür wurde abfiltriert, mit siedendem Wasser gewaschen, dann mittels gewöhnlicher Salzsäure zersetzt: Rückstand 0.0012 g.

¹⁾ Vergl. hierzu die Folgerungen am Schluß der ersten Mitteilung, B. **41**, 3828 [1908].

²⁾ A. **298**, 361 [1897]. ³⁾ B. **41**, 3189 [1908].

⁴⁾ Am. Soc. **14**, 285 [1892]

4. Das unter Luftabschluß bereitete Acetylür wurde durch Trocknen in Kohlensäure-Atmosphäre bei 100° in Carbür übergeführt, dann mittels luftfreier Salzsäure zersetzt: Rückstand 0.0029 g.

5. Das Acetylür wurde nach dem Auswaschen mit Kupferchloridlösung behandelt, dann mittels Salzsäure zersetzt:

Einwirkungsdauer $\frac{1}{2}$ Stde.: Rückstand 0.0457 g.
 » 5 Stdn.: » 0.0702 ».

6. Das Acetylür wurde mit Eisenchloridlösung während $\frac{1}{2}$ bzw. $1\frac{1}{2}$ Stdn. schwach erwärmt, dann mittels Salzsäure zerlegt: die Mengen der Rückstände betragen 0.0522 g bzw. 0.0577 g.

Bei den Versuchen unter 5. und 6. wurde kaum noch Acetylen-Entwicklung beobachtet.

Diese Ergebnisse werfen auch Licht auf die überraschend reichliche Bildung »humoider« Produkte aus dem Kupferacetylür von Söderbaum¹⁾. Da hier von vornherein Kupferoxydsalz, also ein Oxydationsmittel, in die Lösung hineinkommt, so wird das in statu nascendi befindliche Acetylen sofort oxydiert²⁾.

Weiterhin erklärt sich durch obige Versuche auch die annähernde Übereinstimmung in der Zusammensetzung der humoiden Substanzen aus Kupferacetylür und Kupferacetylür. Für erstere ist schon früher das Symbol $(C_{11}H_8O_4)_x$ aufgestellt worden³⁾. Für das Produkt aus Acetylür hatte Söderbaum eine schwankende Zusammensetzung⁴⁾ konstatiert, weshalb seine Versuche wiederholt wurden, wobei für ein mittels verdünnter Salzsäure erzeugtes Produkt (I) die Formel $(C_{11}H_{16}O_3)_x$, für ein mittels konzentrierter Salzsäure dargestelltes (II) die Formel $(C_{11}H_5O_3)_x$ festgestellt wurde.

I. 0.1090 g Sbst.: 0.2829 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

$(C_{11}H_{16}O_3)_x$. Ber. C 70.96, H 3.22.
 Gef. » 70.8, 71.34, » 3.96, 3.75.

II. 0.1072 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 0.2588 g CO₂, 0.0256 g H₂O.

$(C_{11}H_5O_3)_x$. Ber. C 71.35, H 2.70.
 Gef. » 71.25, 71.16, » 2.92, 2.88.

¹⁾ B. 30, 763, 815 [1897].

²⁾ Die Annahme (V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., 2. Aufl., I, 1, 2, S. 868 [1907]), daß im Acetylür das Acetylen augenscheinlich in kondensierter Form vorliege, ist demnach also wohl hinfällig.

³⁾ B. 41, 3823 [1908].

⁴⁾ B. 30, 763 [1897] wurde die Zusammensetzung zu $(C_{12}H_4O_3)_x$ ermittelt, später (B. 30, 815 [1897]) sind noch kohlenstoffreichere Produkte erhalten worden.

Auch die schon von Söderbaum beobachtete Analogie in der Zusammensetzung seiner humoiden Produkte aus Acetylid mit dem aus weißem Roheisen mittels Kupferchlorid, sowie Eisenchlorid und Salzsäure erhältlichen Graphithydrat von Schützenberger und Bourgeois¹⁾, $(C_{11}H_6O_3)_x$, ist jetzt durchaus erklärlich und auf die humoide Substanz aus Kupferacetylür auszudehnen.

Zum Schluß sei noch einiges über die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Acetylen und ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung gesagt, da hierüber bislang nichts bekannt ist, soweit es sich um die Fällung des Kupfers handelt²⁾.

Nach den angestellten Versuchen kann man aus ammoniakalischer, mittels Hydroxylamin reduzierter Kupferlösung das Kupfer durch Acetylen noch in folgenden Verdünnungen abscheiden:

1 : 1100000, wenn die Lösung keine organischen Salze enthält;

1 : 200000, wenn größere Mengen Ammoniumacetat oder Ammoniumtartrat vorhanden sind.

Bemerkt sei, daß die Fällungen bei den Grenzkonzentrationen erst nach langer Zeit sichtbar werden, was seine Ursache in der Neigung des Kupferacetylürs zur Bildung kolloidaler Lösungen hat³⁾. Durch Zusatz von Kochsalz oder Erzeugung einer weißen Fällung in der Versuchslösung ($Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$), eventuell auch durch Filtrieren kann der Niederschlag früher sichtbar gemacht werden. Zum Nachweis geringer Kupfermengen eignen sich Reagenzien mit schneller sichtbarer Wirkung indes besser.

Da die Empfindlichkeit des Kupfer-Nachweises mittels Schwefelammonium unter sonst gleichen Bedingungen nach unseren Beobachtungen⁴⁾ höchstens 1 : 1000000 beträgt, so kann die leichte Umsetzung zwischen Acetylür und Schwefelwasserstoff nicht auf der geringeren Löslichkeit des Kupfersulfürs beruhen. Sie ist vielmehr durch den Unterschied der Energieinhalte von Acetylür und Sulfür zu erklären und bietet wegen der ungefähr gleichen Schwerlöslichkeit beider Stoffe ein interessantes Beispiel thermochemischer Reaktionsbeeinflussung.

¹⁾ C. r. **80**, 911 [1875]; C. **1875**, 387.

²⁾ Über den Nachweis von Acetylen mittels Kupferoxydullösung vergl. v. Nagy Ilosva, B. **32**, 2697 [1899].

³⁾ Vergl. Küssert, Z. a. Ch. **34**, 453 [1903].

⁴⁾ Über Feststellung der Empfindlichkeit des Kupfer-Nachweises mittels Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien vergl. B. Neumann, Ch. Z. **20**, 763 [1896], sowie Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem., Bd. V, Abt. 1, S. 710 [1909].