376. Hans Alexander: Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Kupfer.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. August.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Acetylen auf Metalle und deren Sauerstoffverbindungen beschäftigt, worüber ich später im Zusammenhange ausführlich zu berichten gedenke, möchte ich vorläufig nur einige Resultate, welche ich mit Kupfer erhielt, mittheilen, zumal in jüngster Zeit von Hugo Erdmann und Paul Köthner¹⁾, sowie von P. Sabatier und J. B. Senderens²⁾ Arbeiten ähnlichen Inhalts veröffentlicht wurden.

Das Kupfer, welches ich für meine Versuche verwandte, wurde aus mit etwas Salzsäure angesäuerter Kupferchlorürlösung bei hoher Stromdichte in schwammiger Form durch den elektrischen Strom ausgeschieden, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, bei 30–40° getrocknet und dann noch im Wasserstoffstrom reducirt, weil dieses höchst fein vertheilte Kupfer sich selbst bei nur geringer Erwärmung an der Luftscheibe etwas oxydirte. Von dem so erhaltenen hellrothen Kupferschwamm wurden etwa 0.2 g in einer Röhre von 60 cm Länge und 1.3 cm Durchmesser möglichst gleichmässig vertheilt und ein Acetylen-gasstrom mit einer Schnelligkeit von 5 L per Stunde durch das Rohr geleitet. Das Acetylen wurde zuvor durch mit salzsaurer Kupferchlorürlösung getränkten Kieselguhr, die sogenannte Frank'sche Reinigungsmasse (»Frankolin«), zur Entfernung von Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak geleitet, passirte dann zur Befreiung von etwa vorhandenem Luftsauerstoff eine alkalische Pyrogallollösung und wurde schliesslich über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet. Das Rohrende war mit einem U-Rohr verbunden, in welchem sich bei der Reaction entstehende flüchtige Körper condensiren konnten. Das austretende Gas ging nochmals durch eine alkalische Pyrogallollösung, um bei zufälligem plötzlichem Aussetzen des Gasstroms den Eintritt von Luftsauerstoff durch das Rohrende zu verhindern, durchstrich eine Gasuhr und konnte dann direct in's Freie geleitet werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand keinerlei sichtbare Einwirkung des Acetylens auf das Kupfer statt. Nachdem der Apparat ganz mit Acetylen erfüllt war, wurde das Rohr langsam erwärmt. Erst bei 225° etwa trat eine Veränderung ein. Das Kupfer begann anzuschwellen,

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 48.

²⁾ Compt. rend. 128, 1, 1173.

der austretende Gasstrom verlangsamte sich und am kälteren Theil des Rohrendes traten grünliche Tröpfchen eines stark nach Petrolkohlenwasserstoffen riechenden Destillats auf. Zwischen 240° und 250° verlief die Reaction am glattesten; erhitzte man höher — über 260° — so schieden sich an den Wandungen des Rohres schwarze, glänzende Kryställchen ab, indem sich dann das Acetylen unter Kohlenstoffabspaltung bereits zu zersetzen begann.

Zur Erzielung einer möglichst gleichmässigen Temperatur wurde das Rohr tief in ein Sandbad eingebettet, das durch eine Gasschlange auf $240-250^{\circ}$ erwärmt wurde.

Während nun Moissan und Moureu¹⁾ gefunden haben, dass bei der Einwirkung von Acetylen auf durch Reduction mit Wasserstoff erhaltenes Eisen, Nickel und Kobalt bei schwacher Erwärmung, unter gewissen Umständen sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, eine so beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt, dass das Metall erglüht und das Acetylen vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, verläuft im vorliegenden Falle die Reaction ganz allmählich ohne grössere Temperatursteigerung. Leitet man so lange Acetylen durch das Rohr, bis in Folge der zunehmenden Verstopfung desselben durch das Reactionsproduct nur noch ganz langsam Gasblasen hindurchgehen und lässt dann im Acetyलगasstrom erkalten, so findet man das ganze Rohr mit einer hellbraunen Masse erfüllt. Dieselbe zeigt keine ganz gleichmässige Beschaffenheit. An der Eintrittsstelle des Gases besteht sie aus leichten, zarten, dunkler gefärbten Flocken, die geruchlos sind. Die am Rohrende befindliche Substanz hingegen riecht stark nach den ihr noch in geringer Menge anhaftenden flüssigen Zersetzungsproducten, durch die sie auch eine etwas dunklere Färbung erhält, besteht aber ebenso wie der ganze übrige Hauptinhalt des Rohres aus einer einheitlichen, hellbraunen, korkähnlichen Masse, die wie ein Pfropfen das Rohr nahezu verstopft hatte. In dieser letzteren wurden Kupferbestimmungen durch Veraschen der Substanz ausgeführt. Zur Controlle wurde noch der bei der Veraschung verbliebene, gewogene Rückstand mit Salpetersäure behandelt, in der er sich stets vollständig löste, und aus der Lösung dann das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Der Kupfergehalt wurde so zu 2 pCt. gefunden. Die vorn im Rohre befindlichen dunkleren Flocken waren wesentlich kupferreicher; unterwarf man sie aber einer erneuten Behandlung mit Acetylen genau in der oben beschriebenen Weise, so verwandelten sie sich in die hellbraune, korkartige Masse mit etwa 2 pCt. Kupfergehalt. Versucht man nun auf diese 2 pCt. Kupfer enthaltenden Körper, gleichgültig, ob sie von der ersten oder von einer späteren Behandlung mit Acetylen stammen, Acetylen weiter einwirken zu

¹⁾ Compt. rend. 122, 1240.

lassen, so findet keine Reaction mehr statt, sondern man bekommt das Ausgangsproduct an Gewicht und Aussehen unverändert zurück. Es giebt also eine Grenze im Metallgehalt, unterhalb deren eine Wirkung auf das Acetylen nicht mehr vorhanden ist. Der 2 pCt. Kupfer enthaltende, hellbraune Körper stellt demnach das Endproduct der Einwirkung von Acetylen auf Kupfer unter den beschriebenen Verhältnissen dar. Derselbe ist, wenn man ihn durch schwaches Erwärmen oder durch Liegenlassen an der Luft von den noch anhaftenden Spuren flüchtiger Kohlenwasserstoffe befreit hat, vollkommen geruchlos. Acetylen aus ihm zu entwickeln, gelingt auf keine Weise. Ein Lösungsmittel für ihn konnte bisher nicht gefunden werden. An der Luft stärker erhitzt, zersetzt er sich unter Ausstossen gelber, nach Braunkohlentheer riechender Dämpfe und verglimmt dann unter lebhaftem Erglühen. Ihn durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure ganz kupferfrei zu erhalten, war auch durch mehrstündiges Kochen nicht möglich. Ich versuchte deshalb, durch Kochen mit Salzsäure, welche mit etwas Eisenchloridlösung versetzt war, zum Ziele zu gelangen. Hierdurch wurde zwar alles Kupfer entfernt, der Körper enthielt aber nun Spuren von Eisen, welche auch nach wiederholtem Auskochen mit verdünnter Salzsäure in ihm verblieben. Der Eisengehalt betrug schliesslich 0.2 pCt. Dieser fast metallfreie Körper sah etwas heller aus, als der 2 pCt. Kupfer enthaltende, unterschied sich aber sonst in nichts von dem letzteren. Die nähere Untersuchung dieses Körpers behalte ich mir vor.

Das bei der Einwirkung von Acetylen auf Kupfer während der Reaction aus dem Rohr austretende Gas wurde aufgefangen und analysirt. Dasselbe wurde vollständig von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung unter Bildung der bekannten rothen Kupferacetylenverbindung absorbt, bestand also nur aus Acetylen. Wasserstoff, Aethylen, Aethan waren nicht vorhanden.

Vor einiger Zeit haben nun Hugo Erdmann und Paul Köthner eine Verbindung beschrieben, welche sie in sehr ähnlicher Weise durch Einwirkung von Acetylen auf feinvertheiltes Kupferpulver oder besser auf Kupferoxydul bei 230° erhielten. Dieselbe stellte ein hellbraunes, sehr leichtes Pulver dar, das ihren Analysen zu Folge etwa durchschnittlich 77.4 pCt. C, 5.7 pCt. H und 15.7 pCt. Kupfer enthielt. Hieraus berechnen sie für die Verbindung die Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ ¹⁾, bemerken allerdings ausdrücklich, dass es ihnen ferne liege, diese Formel als erwiesen anzusehen. Jedenfalls sprechen sie diesen Körper als eine Kupferacetylenverbindung an und zwar als eine Cuproverbindung.

¹⁾ Anmerkung: Dieses muss wohl auf einem Druckfehler oder irgend einem anderen Irrthum beruhen, denn 1. fehlen mehr als 1 pCt. zu 100 bei den Analysen, 2. erfordert eine Formel $C_{44}H_{64}Cu_3$ 67.45 pCt. C, 8.18 pCt. H und 24.37 pCt. Cu.

Auf Grund der bei meinen Untersuchungen gemachten Erfahrungen erschien mir diese Annahme nicht richtig; vielmehr glaubte ich, dass das Kupfer nur mechanisch diesem Körper beigemengt war. War letzteres der Fall, so musste es möglich sein, durch fortgesetzte Behandlung des von Erdmann und Köthner erhaltenen Productes mit Acetylen zu kupferärmeren Verbindungen zu gelangen. Ich wiederholte deshalb die Versuche von Erdmann und Köthner und ging dabei von dem ihnen am geeignetsten erscheinenden Kupferoxydul aus, das ich genau nach ihren Vorschriften darstellte. Behandelt man 2.3 g dieses Kupferoxyduls in einer Röhre bei 230° mit Acetylen, so muss man schon nach 7 Stunden den Versuch abbrechen, weil die Röhre sich verstopft. Man findet dann ein kaffeebraunes, sehr leichtes, flockiges Pulver vor, das zwar gleichmässig aussieht, aber, von verschiedenen Theilen des Rohres entnommen, verschiedenen Kupfergehalt zeigt. Derselbe schwankt zwischen 30.3 und 37.55 pCt. Unterwirft man von diesem flockigen Pulver 0.3 g einer neuen Behandlung mit Acetylen bei 230° , so schwillt das Pulver stark an, und es entsteht die hellbraune, korkartige Masse, die ich bereits früher bei meinen Versuchen mit Kupfer immer erhalten hatte. Dieselbe war geruchlos und enthielt 2.63 pCt. Kupfer. Durch weitere Einwirkung des Acetylens konnte ihr Kupfergehalt noch bis auf 2.2 pCt. herabgemindert werden, ohne dass ihr Aussehen sich wesentlich veränderte. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure sank ihr Gehalt an Kupfer auf 0.27 pCt. Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass der von H. Erdmann und Köthner enthaltene Körper keine Kupferacetylenverbindung ist, sondern das Product einer noch nicht zu Ende geführten Einwirkung des Acetylens auf Kupfer, in welchem das Metall nur mechanisch vertheilt ist. Das Fehlen jeder explosiven Eigenschaft bei diesem Körper hat dann auch nichts Befremdliches mehr.

Meiner Ansicht nach dient das Kupfer nur als Contactsubstanz, unter deren Einfluss eine Polymerisation des Acetylens stattfindet. Hierbei werden in geringer Menge naphtenartige Kohlenwasserstoffe, welche herausdestilliren, gebildet, während in der Hauptsache ein sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoff von korkähnlicher Beschaffenheit entsteht. Bei der Bildung desselben wird jedenfalls Wasserstoff frei. Dieser letztere entweicht aber nicht, sondern lagert sich an die entstehenden Kohlenwasserstoffe unter Hydrürbildung an. Vielleicht wird er zum Theil auch von der korkartigen Substanz absorbirt. In wie weit meine Vermuthungen richtig sind, sollen die weiteren Untersuchungen aufklären. Bisherige Analysen des korkartigen Körpers ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 88–89 pCt.

Berlin, im August 1899.