

Bildung der des Wassers und der Kohlensäure vorhergeht. Bisher kannte man als solche allgemeiner auftretende Producte nur den Kohlenstoff und das Kohlenoxyd; die in der vorliegenden Mittheilung dargelegten Versuche lassen das Acetylen hinzufügen.

Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter
metallhaltiger Radicale;
von *Demselden* *).

I.

Ich habe neue Versuche unternommen zur Aufhellung der Constitution der charakteristischen Verbindungen, welche bei der Einwirkung des Acetylens auf die Kupfer- und Silbersalze entstehen. Ich lege hier die ersten Resultate dieser Untersuchungen vor, mir vorbehaltend, sie weiter auszudehnen und zu entwickeln. Ich bespreche zunächst die Kupfer-Verbindungen.

1) Die mittelst der Kupferoxydulsalze erhaltenen Verbindungen leiten sich von einem eigenthümlichen metallhaltigen Radical ab, welchem die Formel C_4Cu_2H **) zukommt, und welches ich als *Cuprosacetyl* bezeichnen werde. Ich habe das Oxyd, die Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindung, das schweflignsaure Salz u. a. dieses Radicals dargestellt.

*) Bulletin de la société chimique de Paris, 1866, V, 176.

**) Oder, wenn man lieber will, $\left. \begin{array}{l} C_4Cu_2H \\ C_4Cu_2H \end{array} \right\}$. Cu bedeutet hier das Radical der Kupferoxydulsalze

Das *Cuprosacetyloxyd* entspricht der Formel $(C_4Cu_2H)O^*$. Man erhält es durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür mittelst Acetylen und wiederholtes Waschen (durch Decantiren) des Niederschlages mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, bis das Product von Chlor frei ist; zuletzt wascht man mit destillirtem Wasser. Man kann auch das rohe Cuprosacetyloxychlorür (vgl. weiter unten) in kalter Salzsäure lösen, die Lösung in Aetzammoniak gießen und dann wie eben angegeben waschen. — Das Cuprosacetyloxyd ist ein flockiger, bräunlichrother Niederschlag, welcher durch siedende Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Acetylen und Kupferchlorür zersetzt wird. Dasselbe gilt für alle in dem Folgenden beschriebenen Salze. Dieselben Salze werden bei wiederholter Behandlung mit überschüssigem Ammoniak zu Cuprosacetyloxyd. — Wird das Cuprosacetyloxyd mit einer Lösung von schwefliger Säure oder mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zusammengebracht und zum Kochen erhitzt, so wird es nur langsam und schwierig zersetzt. Durch Salpetersäure wird es unter Oxydation zersetzt. Kocht man es mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium**), so entwickelt es aus derselben langsam Ammoniak.

Das *Cuprosacetylchlorür* erhält man, wenn man Acetylen ganz langsam in eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium einleitet. Das Gas wird absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und dann bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird (ein Doppelsalz von

*) Oder, wenn man dies vorzieht, $(C_4Cu_2H)_2O_2$.

**) Der Versuch wurde vergleichungsweise zu dem Verhalten einer kochenden wässerigen Lösung von Chlorammonium angestellt, welche Spuren von Ammoniak entweichen läßt. Das Cuprosacetyloxyd wirkt in viel bestimmterer Weise.

Cuprosacetylchlorür und Chlorkalium). Wird dieser Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gewaschen, so ändert sich bald sein Aussehen : er wird orange-farben, purpurfarben, dann dunkelroth. (Diese Veränderung tritt stellenweise schon auf den Wandungen des Glascylinders ein, in welchem man das Acetylen auf die Lösung des Kupferchlorürs in Chlorkalium einwirken läßt.) Wenn die Flüssigkeit kein Kupferchlorür mehr enthält, wäscht man noch mit destillirtem Wasser. Das Cuprosacetylchlorür ist unlöslich, dunkler roth als das Oxyd, zersetzbar durch Ammoniak unter Bildung von Oxyd, durch siedende Chlorwasserstoffsäure unter Wiederbildung von Acetylen u. s. w.

Bei Anwendung von Kupferchlorür-Chlorammonium entsteht zuerst ein krystallisirtes Doppelsalz von Cuprosacetylchlorür und Chlorammonium, dessen Färbung dunkeler ist als die der entsprechenden Kaliumverbindung, und welches sich noch rascher zersetzt. Wird es mit concentrirter Chlorammoniumlösung, bis es von löslichen Kupfersalzen frei ist, und dann mit destillirtem Wasser gewaschen, so hinterläßt auch es Cuprosacetylchlorür.

Das *Cuprosacetyloxychlorür* kann erhalten werden, indem man das saure Kupferchlorür, mit schwach überschüssigem Ammoniak neutralisirt, mittelst Acetylen fällt. Man wäscht den Niederschlag mit destillirtem Wasser. Der als Kupferverbindung des Acetylens bezeichnete Körper besteht hauptsächlich aus Cuprosacetyloxychlorür. Ueberschüssiges Ammoniak entzieht ihm allmähig das darin enthaltene Chlor. Die im Vorhergehenden angegebenen Thatsachen erklären, wie dieser Niederschlag gleich nach seiner Bildung Chlor und selbst Ammoniak enthalten kann und wie diese Substanzen durch Waschen entzogen werden können.

Das *Cuprosacetylbromür* wird mittelst Acetylen und in Bromkalium gelöstem Kupferbromür dargestellt. Es bildet

sich zuerst, während die Flüssigkeit 1 bis 2 Volume Acetylen absorbirt, ein braunrothes Doppelsalz von Cuprosacetylbromür und Bromkalium. Dann hält die Absorption ein, ohne Zweifel wegen der zersetzenden Wirkung, welche die Umwandlungsproducte des Kupferbromür-Bromkaliums auf den neuen Körper auszuüben streben; denn hierbei wird Bromwasserstoff frei, da das Kupfer aus dem Kupferbromür an die Stelle von Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoff tritt. Das Cuprosacetylbromür-Bromkalium verwandelt sich bei dem Waschen (durch Decantiren) mit einer gesättigten Bromkaliumlösung in schwärzlichbraunes Cuprosacetylbromür; das Waschen muß sehr lange fortgesetzt werden. Wenn die Flüssigkeit kein Kupfersalz mehr enthält, so setzt man das Waschen mit Bromkaliumlösung noch eine Zeit lang fort, und zuletzt wäscht man mit destillirtem Wasser. — Läßt man Acetylen auf Kupferbromür-Bromkalium, das mit Ammoniak versetzt ist, einwirken, oder Ammoniak auf Cuprosacetylbromür, so erhält man dunkelrothes, dem Oxychlorür ähnliches *Cuprosacetyloxybromür*.

Das *Cuprosacetyljodür* ist eine schöne zinnberrothe Verbindung, von viel größerer Beständigkeit als die vorhergehenden; man erhält es in entsprechender Weise: aus Acetylen und in Jodkaliumlösung gelöstem Kupferjodür, durch Waschen des sich ausscheidenden Doppelsalzes mit gesättigter Jodkaliumlösung und dann mit destillirtem Wasser. Es sieht ähnlich aus wie Quecksilberjodid, von welchem es sich durch seine Unlöslichkeit in Jodkalium unterscheidet. Bei seiner Bildung scheint gleichfalls zuerst ein orangegelbes Doppelsalz von Cuprosacetyljodür und Jodkalium zu entstehen. Siedende Chlorwasserstoffsäure läßt Acetylen frei werden. Ich habe auch ein ziegelrothes Oxyjodür erhalten.

Ich habe auch ein bräunlichgelbes *Cuprosacetyloxycyanür*, mittelst in Ammoniak gelösten Kupfercyanürs, darge-

stellt *). Ein ziegelrothes basisches schwefligsaures Cuprosacetyl wurde mittelst schwefliger Kupferoxydul-Ammoniak mit schwachem Ueberschufs von Ammoniak erhalten; dieses Salz wird durch Chlorwasserstoffsäure unter Freiwerden von Acetylen, durch Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure zer-
setzt; es entstand nicht, als ich Cuprosacetyloxyd eine Stunde lang mit wässeriger schwefliger Säure digeriren liefs.

Das *Cuprosacetylsulfür* kann erhalten werden durch Schütteln des Oxyds mit einem Ueberschusse einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff und Digeriren mit derselben. Es findet zuerst Einwirkung statt; die Masse schwärzt sich; etwas Acetylen und Kupfersulfür entstehen; dann hält die Einwirkung ein. Dem so dargestellten Cuprosacetylsulfür ist Kupfersulfür beigemengt; bei der Behandlung mit siedender Chlorwasserstoffsäure entwickeln sich Schwefelwasserstoff und Acetylen.

Nach der Ausführung der vorstehenden Versuche über das Acetylen veranlafste mich die Analogie, auch einige ähnliche Versuche über das Allylen anzustellen. Ich konnte nur über eine geringe Menge von dem letzteren Gase disponiren; auch beschränke ich mich auf einige kurze Angaben. — Das Allylen wird sehr reichlich durch Kupferchlorür-Chlorkalium absorbirt; die Flüssigkeit färbt sich gelb; dann scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Wird dieser Niederschlag durch Decantiren mit einer Chlorkaliumlösung, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, so hält er noch einen beträchtlichen Gehalt an Chlor zurück, was die Existenz eines *Cuprosallylchlorürs* anzuzeigen scheint. — Kupferjodür in Jodkalium gelöst läfst eine ähnliche Reaction stattfinden und zuletzt einen gelben jodhaltigen

*) Reines oder mit Ammoniak versetztes Kupfercyanür-Cyankalium absorbirt das Acetylen nicht in bemerklicher Menge.

Körper entstehen (*Cuprosallyljodür?*). Bei Anwendung von Kupferjodür-Jodkalium, welchem Ammoniak zugesetzt ist, entsteht ein apfelgrüner Niederschlag, welcher sich rasch zu einem gelben, den vorhergehenden ähnlichen Körper umwandelt. Aber dieser Körper enthält gut ausgewaschen kein Jod; er ist ohne Zweifel die gewöhnliche Allylen-Kupferverbindung. Ich habe es bestätigt gefunden, dafs die letztere, mittelst ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür erhalten, kein Chlor zurückhält.

Kehren wir aber zu den Acetylen-Verbindungen zurück.

Zwischen den verschiedenen, im Vorstehenden angeführten, vom Acetylen sich ableitenden Verbindungen und den Kupferoxydsalzen existirt derselbe Parallelismus, welchen man so oft für die Salze der zusammengesetzten metallhaltigen Radicale und die der darin enthaltenen Metalle hervorgehoben hat.

II) Ein ähnlicher Parallelismus findet sich wieder bei der Untersuchung der Silberverbindungen des Acetylen. Diese Verbindungen sind auf ein besonderes Radical, das *Argentacetyl* C_4Ag_2H *), zu beziehen, dessen Formel der des *Cuprosacetyls* analog ist.

Das *Argentacetyloxyd* $(C_4Ag_2H)O$ kann in der Art erhalten werden, dafs man Acetylen auf eine Lösung von salpetersaurem Silber oder verschiedenen anderen Sauerstoffsalzen dieses Metalls in Ammoniak einwirken läfst, den Niederschlag mit Ammoniak und dann mit destillirtem Wasser wäscht u. s. w. Es ist die bisher als Silberverbindung des Acetylen bezeichnete Verbindung **).

*) Oder $\begin{matrix} C_4Ag_2H \\ C_4Ag_2H \end{matrix}$.

**) M. Berend hat bereits auf die Anwesenheit der Elemente des Silberoxydes in dieser Verbindung aufmerksam gemacht.

Das *Argentacetylchlorür* erhält man, indem man Acetylen auf eine Lösung von Chlorsilber in wenig überschüssigem Ammoniak einwirken läßt; der Niederschlag wird mit destillirtem Wasser gewaschen. Er ist weiß und käsigt, dem Chlorsilber ähnlich. Durch kochende Salpetersäure wird er zersetzt, unter Bildung von Chlorsilber und ohne dafs eine erhebliche Menge Silber, über die hinaus welche in dem dabei entstandenen Chlorsilber enthalten ist, sich löse, was die Abwesenheit eines Oxychlorürs beweist. Kochende Chlorwasserstoffsäure läßt Acetylen sich wieder bilden. Das Doppelsalz von Chlorsilber und Chlorammonium löst das Acetylen nicht in bemerklicher Weise und giebt damit keinen Niederschlag.

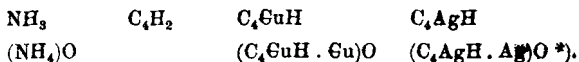
Das *schwefelsaure Argentacetyl* erhält man mittelst ammoniakalischen schwefelsauren Silbers. Es ist ein graulich-weißser Niederschlag. Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn unter Bildung von Acetylen, Salpetersäure unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Das *phosphorsaure Argentacetyl* ist ein käsiger gelber Niederschlag, welchen man mittelst ammoniakalischen phosphorsauren Silbers erhält; er wird mit destillirtem Wasser gewaschen. Chlorwasserstoffsäure zersetzt ihn unter Bildung von Acetylen und Chlorsilber, Salpetersäure unter Freiwerden der Phosphorsäure.

Eine ammoniakalische Lösung von benzoësaurem Silber gab bei Behandlung mit Acetylen einen gelben Niederschlag, welcher bei dem Auswaschen weiß wurde und zuletzt nur aus *Argentacetyloxyd* bestand.

Ich will auf die Folgerungen, welche sich aus den hier dargelegten Thatsachen ergeben, nicht ausführlicher eingehen. Nicht nur haben wir hier die ersten Beispiele von zusammengesetzten metallhaltigen Radicalen, welche Silber und Kupfer enthalten, sondern auch die Bildungsweise dieser Radicale

deutet an, daß die Constitution derselben von der der bereits bekannten Radicale verschieden ist. Die Oxyde des Cuprosacetyls und des Argentacetyls bilden sich wie die metallhaltigen ammoniakalischen Basen (Platinsalze von Gros, Reiset, Raewsky, Palladiumsalze, Kobaltsalze von Fremy, Quecksilbersalze Millon's, angebliche Gold- und Silberamidverbindungen u. a.), durch die directe Einwirkung einer Wasserstoffverbindung auf ein Metallsalz. Die neuen Oxyde repräsentiren in gewisser Hinsicht die dem Ammoniumoxyd analogen Verbindungen :



Während sich die organischen Basen von dem Ammoniak und dem Ammonium, also von der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs als Fundamentaltypus, durch Substitution eines organischen Radicals an die Stelle von Wasserstoff ableiten; während die bis jetzt bekannten zusammengesetzten metallhaltigen Radicale durch eine ähnliche Substitution auf die Wasserstoffverbindungen der Metalle zu beziehen sind :

*) Vergleicht man C_4AgH und C_4CuH mit NH_3 , so würden $(\text{C}_4\text{AgH} \cdot \text{Ag})\text{O}$ und $(\text{C}_4\text{CuH} \cdot \text{Cu})\text{O}$ der Reiset'schen Base $(\text{NH}_3 \cdot \text{Pt})\text{O}$ vergleichbar. Mehrere Thatsachen, die ich bei den Reactionen von überschüssigem Acetylen beobachtete, lassen mich die Existenz mehrerer Reihen von Acetylenverbindungen annehmen : z. B. eines Oxydes $[(\text{C}_4\text{AgH})_2\text{Ag}]\text{O}$, das der Base $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}]\text{O}$ vergleichbar wäre. — Diese Thatsachen beziehen sich auf die Einwirkung eines Ueberschusses von Acetylen und in gewissen Fällen auf die eines Ueberschusses von Ammoniak auf die Silbersalze, aus welchen dieses Reagens Silberoxyd (oder Chlorsilber) auszuschleiden strebt. Eine Unterstützung für sie giebt mir die Analyse der von M. Berend erhaltenen Verbindung $\text{C}_6\text{Br}_3\text{Ag}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$, welcher mir die Formel $[\text{C}_4\text{AgBr}(\text{C}_4\text{AgBr} \cdot \text{Ag})]\text{Br}$ zuzukommen scheint.

Telluräthyl	$(C_4H_8)_2Te_2$	H_2Te_2
Arsenäthyl	$(C_4H_8)_2As$	H_3As
Phosphoräthyl	$(C_4H_8)_2P$	H_2P
Kakodyl	$(C_2H_3)_2As$	H_2As

leiten sich im Gegentheil die neuen Radicale von einem Kohlenwasserstoff durch Substitution von Kupfer oder Silber an die Stelle des Wasserstoffs ab :

Cuprosacetyl	$(C_4CuH . Cu)_2$
Argentacetyl	$(C_4AgH . Ag)_2$
Acetyl	$(C_4H_2 . H)_2$

Sie sind die Typen einer neuen Klasse von Verbindungen, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten, und deren Zahl sich meiner Ansicht nach wohl vervielfältigen wird.

Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium.

Da Siliciummagnesium und Siliciumcalcium sich zu Chlorwasserstoffsäure so verschieden verhalten, indem ersteres damit Siliciumwasserstoffgas, letzteres dagegen den orangefelben Körper bildet, den ich Silicon genannt habe, so war auch zu versuchen, wie sich die Verbindungen dieser Metalle mit Aluminium verhalten werden. Es zeigte sich indessen, dafs sie unter Entbindung von Wasserstoffgas zu den gewöhnlichen Chlorüren aufgelöst werden, ohne Bildung einer andern Aluminium-Verbindung.

Das *Aluminium-Magnesium* wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Kochsalz dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalentgewichte (27,5 : 12) wurde eine zinnweisse, äufserst spröde, im Bruch splinterige Masse erhalten, von der Stücke sich bei