

Cupro-Natriumthiosulfat mit Acetylen-Cuproacetylid.

Von

KAHITIBHUSAN BHADURI.¹

Eine Lösung von Natriumthiosulfat wurde zu einer Cuproacetatlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit schwach grün geworden war; dann leitete man Acetylen ein, wobei sich allmählich ein roter Niederschlag abschied, den man abfiltrierte. Beim Auswaschen mit Wasser zeigte sich, daß er sich hierin leicht löste. Da bis jetzt eine derartige in Wasser lösliche Substanz nicht dargestellt worden war, wurden Versuche gemacht, sie im reinen Zustande herzustellen und zu analysieren.

Es zeigte sich, daß der Stoff in Alkohol unlöslich ist, und da sowohl Natriumthiosulfat wie Kupferacetat in diesem Medium sich lösen, so konnte er damit ausgewaschen werden. Das Waschen erfolgte zuerst durch Dekantation und dann auf dem Filter, bis der Waschkalkohol beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ. So erhielt man einen amorphen Stoff von ziegelroter Farbe.

Dieselbe Substanz erhielt man bei Anwendung von Kupfersulfat an Stelle von Kupferacetat; da das Sulfat jedoch in Alkohol unlöslich ist, so konnte dieses Produkt nicht gereinigt werden.

Wenngleich dieser Stoff sehr löslich in Wasser ist, so kann er doch durch jedes Salz leicht ausgesalzen werden. Das Verhalten von Kochsalzlösung ist auffällig, da sie sich wie gewöhnliches Wasser verhält. Die Fällung des Stoffes selbst ist wahrscheinlich auf diese Aussalzbarekeit zurückzuführen.

Beim Erhitzen an der Luft brennt die Substanz wie Schießpulver, indem die ganze Masse gleichzeitig Feuer fängt. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur begann sie sich bei 140° zu zersetzen, wie durch die Farbänderung angezeigt wird. Etwa 10stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade war zur vollständigen Zersetzung ausreichend, während diese bei Zimmertemperatur (33°) in 14 Tagen stattfand.

¹ Ins Deutsche übertragen nach dem Manuskript von I. KOPPEL-Berlin.

Die kalte wässrige Lösung war etwa 1 Tag lang beständig. Beim Erhitzen zersetzte sie sich unter Entwicklung von Acetylen. Die blutrote Farbe der Lösung konnte durch Zusatz von etwas verdünnter Säure zum Verschwinden gebracht werden, und wenn man diese sogleich durch ein Alkali unter Vermeidung eines Überschusses neutralisierte, so trat die ursprüngliche Färbung wieder auf; ließ man aber vor dem Zusatz von Alkali einige Zeit verstreichen, so fand dies nicht mehr statt.

Kaliumjodid gab keinen Niederschlag.

Ammoniumrhodanidlösung rief nach sehr langer Zeit einen weißen Niederschlag hervor.

Alkalien hatten eine eigenartige Einwirkung: Kalium- und Natriumhydroxyd riefen einen braunen Niederschlag hervor, während Ammoniak ohne Einwirkung war. Nach der Fällung hatte die Lösung eine schwach blaue Farbe. Man wusch den Niederschlag mit Wasser und analysierte ihn, wobei sich ergab, daß er Kupfer, Thioschwefelsäure und Acetylen enthielt, aber kein Natrium. Er explodierte heftiger als die ursprüngliche Substanz.

Die Ergebnisse der Analysen sind unten mitgeteilt.

Diese Eigenschaften führen zu der Annahme, daß Kupfer als Teil eines komplexen Radikals, wie etwa Gold-Natriumthiosulfat, vorhanden ist, da das Natriumsalz sich in Wasser löst.

Die Zersetzungsprodukte wurden gleichfalls untersucht. Zur Bestimmung des gesamten Acetylens wurde das Salz durch verdünnte Schwefelsäure in der Siedehitze zersetzt, und nach dem Durchgehen durch eine starke Lösung von Kaliumhydroxyd brachte man das Gas zur Messung. Der Stoff zersetzte sich im trockenen Zustande sowohl im Vakuum wie bei gewöhnlichem Atmosphärendruck; man ermittelte das gesamte Gasvolumen und unterwarf es dann der gewöhnlichen Gasanalyse.

0.2535 g gaben 13.6 ccm Acetylen bei 33° nach dem nassen Verfahren.

0.1273 g Substanz gaben bei Explosion unter gewöhnlichem Druck 3.8 ccm gemischte Gase und 0.3162 g bei Explosion im Vakuum 11.7 ccm bei 29.5°. Wenn man die Ungenauigkeiten bei der Ablesung und ähnliche Umstände berücksichtigt, so zeigt sich, daß die entstehenden Gasvolumina für gleiche Mengen des Stoffes gleich sind. Es wurde weiterhin bemerkt, daß sich eine große Menge Wasser auf den Wänden des Rohres abschied.

Die Analysen des Gases führten zu den folgenden Ergebnissen:

$$\text{CO}_2 = 14.4, \quad \text{SO}_2 = 71.0, \quad \text{C}_2\text{H}_2 = 14.5.$$

Analysen der Substanz gaben die folgenden Resultate:

$$\begin{array}{ll} 0.1664 \text{ g gaben } 0.04002 \text{ g Na}_2\text{SO}_4, \\ 0.1517 \text{ g } ,, 0.0847 \text{ g Cu}_2\text{S}, \\ 0.1359 \text{ g } ,, 0.2248 \text{ g BaSO}_4. \end{array}$$

Hieraus folgt:

$$\text{Na} = 7.8, \quad \text{Cu} = 44.7, \quad \text{S} = 22.56.$$

Hierauf scheint die Formel $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu passen, für welche sich folgende theoretischen Werte berechnen:

$$\text{Na} = 8.1, \quad \text{Cu} = 44.4, \quad \text{S} = 22.654.$$

Die andere Substanz lieferte die folgenden Zahlen: 0.1672 g gaben 0.144 g Cu_2S und 0.1933 g gaben 0.2303 g BaSO_4 ,

$$\text{Cu} = 68.8, \quad \text{S} = 28.63.$$

0.0815 g gaben bei Explosion im Vakuum 3 ccm gemischtes Gas bei 35° , von dem nur 0.7 ccm Acetylen waren.

0.0995 g gaben 2.2 ccm Acetylen bei Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure.

Calcutta, Presidency College, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1912.
