

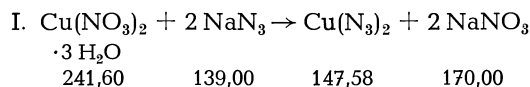
**Eigenschaften:**

Formelgewicht 204,63. Dunkelgrünes Pulver, bei Zimmertemperatur an der Luft beständig; Oxidation bei 400 °C im O<sub>2</sub>-Strom unter starkem Aufglühen. Im Vakuum erfolgt bei etwa 450 °C spontane Zersetzung. Löslich in verd. Mineralsäuren und konz. Salzsäure unter Bildung des entsprechenden Ammoniumsalzes und teilweiser Bildung von Cu-Metall. Stürmische Zersetzung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>.

D (25 °C) 5,84. Kristallstruktur kubisch (RG Pm3m; a = 3,81 Å). Bildungsenthalpie ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> +74,5 kJ/mol.

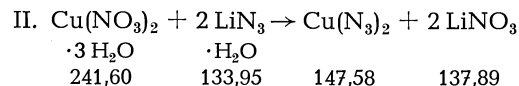
**Literatur**

R. Juza u. H. Hahn, Z. Anorg. Allgem. Chem. 239, 282 (1938); 241, 172 (1939). R. Juza, Z. Anorg. Allgem. Chem. 248, 118 (1941).

**Kupfer(II)-azid Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Eine Lösung von 5 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O in 200 ml H<sub>2</sub>O wird mit 50 ml einer 2,5 g NaN<sub>3</sub> enthaltenden Lösung in der Kälte versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen. Das nasse Produkt wird in 50 ml einer 2proz. Stickstoffwasserstoffsäure gebracht, 24 h stehengelassen, abgesaugt, der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man erhält 2,5 g Azid als schwarzbraune Masse mit rötlichem Glanz.

Man kann auch feinverteiltes, basisches CuCO<sub>3</sub> mit einem Überschuß von 2proz. HN<sub>3</sub> behandeln und, wie oben angegeben, weiter verarbeiten.



Zu einer Lösung von 5 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O (20,7 mmol) in 100 ml absol. Alkohol wird eine Lösung von 2 g LiN<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (14,9 mmol) in 50 ml absol. Alkohol gegeben. Der gut filtrierbare Niederschlag wird sofort mit 30 ml Alkohol, dann mit wasserfreiem Äther gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute 2 g (95 %).

**Eigenschaften:**

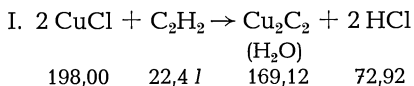
Schwarzbraunes Pulver oder schwarzbraune, undurchsichtige Kristallnadeln, je nach Herstellung. Löslichkeit (18 °C) 8 · 10<sup>-3</sup> g/100 ml H<sub>2</sub>O; wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren, auch in CH<sub>3</sub>C(O)OH, sowie in Ammoniak. Beim Erhitzen an der Luft Zersetzung in Cu und N<sub>2</sub>. Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kann in einer wäßrigen Lösung von Hydrazin leicht zu weißem CuN<sub>3</sub> reduziert werden. D (25 °C) 2,604.

**Explosible Eigenschaften:**

Feucht ungefährlich, ätherfeucht und trocken gegen Reiben ziemlich empfindlich. In der Flamme Explosion (Explosionstemperatur 215 °C). Als Initialzündler 6-fach stärker als Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 450-fach stärker als Knallquecksilber. Kristallstruktur orthorhombisch (a = 9,226, b = 13,225, c = 3,068 Å).

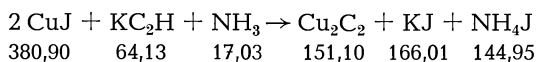
**Literatur**

M. Straumanis u. A. Cirulis, Z. Anorg. Allgem. Chem. 251, 315 (1943).

**Kupfer(I)-acetylid  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** 

10 g reines CuCl werden im Vakuum in eine Lösung von 30 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen und nach Zugabe von 50 ml konz. Ammoniak gelöst. Danach wird eine Lösung von 20 g Hydroxylammoniumchlorid in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugefügt und das Ganze mit 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Nach einigen Minuten ist die Lösung völlig farblos geworden. Sie wird nun in ein evakuiertes Gefäß gesaugt, in das Acetylen eingeleitet wird. Das Acetylen wird aus der Bombe entnommen und durchläuft zur Reinigung folgendes System: Verschmolzene Waschflaschen mit Fritten, beschickt mit  $\text{HgCl}_2$ -Lösung, 2N NaOH, salpetersaurer  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann 2 Waschflaschen mit 2proz. Leukoindigokarminlösung (aus Indigokarmin und Zinkstaub) zur Absorption und zum Nachweis von  $\text{O}_2$ . Das Acetylen streicht durch einen mit Glasperlen beschickten Tropfenfänger und erzeugt beim Eintreten in die Cu(I)-salz-lösung einen ganz hellroten, flockigen und sehr voluminösen Niederschlag. Absaugen auf einer Glasfritte, Waschen mit ausgekochtem Wasser und Aceton (alles im Vakuum). Nach gründlichem Absaugen wird in einer Trockenpistole im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet. Die Präparate enthalten etwa 95 %  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Zur Aufbewahrung wird unter Hochvakuum in Ampullen eingeschmolzen.

II. **Wasserfreies  $\text{Cu}_2\text{C}_2$**  ist nach folgender Methode erhältlich (alle Umsetzungen werden in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt):



Zu einer filtrierten Lösung von 1 g  $\text{KC}_2\text{H}$  (16,4 mmol) in 100 ml flüss.  $\text{NH}_3$  wird bei -70 °C eine Lösung von 6,2 g CuJ (32,7 mmol) in 80 ml flüss.  $\text{NH}_3$  hinzugefügt und das Gemisch 20–30 min zum Sieden erwärmt. Das hierbei als schwarzes Pulver ausfallende  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  wird abfiltriert und nach sechsmaligem Auswaschen mit insgesamt 120 ml  $\text{NH}_3$  2 h im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Ein Teil des gebildeten  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  beginnt sich schon etwa bei -45 °C als homogener, durchsichtiger roter Wandbelag abzuscheiden, der in auffallendem Licht Metallglanz zeigt. Ausbeute praktisch quantitativ.

Andere Darstellungsmöglichkeit:

Umsetzung von aktivem pyrophorem Cu mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Oktan [Y. Y. Aliev, T. G. Garkovets u. L. V. Penskaya, *Uzbeksk. Khim. Zh.* **6**, 69 (1962); *C. A.* **58**, 3454 c].

**Eigenschaften:**

Braunrot gefärbtes Pulver. Unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , löslich in HCl und KCN-Lösung. Beim Erwärmen mit HCl zerfällt das feuchte, frisch bereitete  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_2\text{H}_2$  und CuCl (daneben entsteht ein wenig Vinylchlorid).

Wasserfreies  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  zeigt gegenüber dem aus wäßrigen Systemen dargestellten  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Erschütterung oder Berührung mit scharfkantigen Gegenständen eine erheblich gesteigerte Explosivität. An der Luft erfolgt Oxidation zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ , C und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Farbänderung nach Dunkelbraun. D (20 °C) 4,62.