

Symmetrieaxe zusammen, die erste bildet einen Winkel von ungefähr 30° mit der Verticalaxe des Krystals.

Der Winkel der optischen Axen in Luft um die erste Mittellinie beträgt:

für Li $62^\circ 10'$,

» Na $62^\circ 33'$,

» Tl $62^\circ 51'$.

Der wahre Winkel der optischen Axen ist:

für Li $33^\circ 27'$,

» Na $33^\circ 46' 20''$,

» Tl $33^\circ 59'$.

Die Dispersion ist $\rho < v$ um die erste Mittellinie. Die Doppelbrechung ist stark, ihr Charakter positiv.

Hrn. Professor E. Fischer sage ich für die Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank.

241. Friedrich Bullheimer: Ueber Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angew. Chem. der Universität München.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gelehrte besitzen viele organische Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Mannit u. s. w., die Fähigkeit, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern und schön blau gefärbte, alkalische Kupferlösungen zu liefern. Ueber die in jenen Lösungen enthaltenen Kupferverbindungen ist bis jetzt nichts Näheres bekannt, und es wird daher die nachstehende Beschreibung der krystallisiert erhaltenen Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen von Interesse sein.

Gelegentlich früherer Versuche¹⁾ wurde schon eine Verbindung erhalten, welche als Kupfer-Kalium-Glycerat zu betrachten war, deren Reindarstellung in grösserer Menge aber bis jetzt nicht gelungen ist, da das Präparat mehr oder weniger stark mit Kupferhydroxydul verunreinigt war und ausserdem beim Auswaschen Zersetzung eintrat.

Dagegen konnte eine Natrium-Kupfer-Glycerinverbindung leicht in reichlicher Menge nach den beiden folgenden Methoden erhalten werden:

A. 5 g Kupferhydroxyd, 15 ccm Wasser, 2.5—3 g Glycerin und 3 g Aetznatron (e metallo, Merk) wurden bis nach erfolgter Lösung des letzteren in verschlossenem Gefäss stehen gelassen, dann wurden 50 ccm Alkohol (96 pCt.) hinzugefügt, die Mischung filtrirt (Filtrat 60—65 ccm) und noch so viel Alkohol

¹⁾ Forschungsberichte 1897, Heft 1.

zugegeben, dass eine deutliche Trübung entstand; es waren hierzu ca. 30 ccm erforderlich.

Nach 6—10 Stunden hatte reichliche Abscheidung feiner, lazurblauer Nadeln, welche zu kugeligen oder warzigen Gebilden vereinigt waren, stattgefunden. Der Krystallbrei wurde auf dem Filter gesammelt, von der Mutterlauge durch Abpressen möglichst befreit und dann mit 90-prozentigem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde im evacuirten Exsiccator (ohne wasserentziehendes Mittel) getrocknet. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 15 g Kupferhydroxyd und 9 g Glycerin 18 g.

B. Zu einer bei 60° gesättigten Lösung von Kupferacetat in 150 ccm Alkohol (95°), 50 ccm Wasser und 6 g Glycerin giebt man eine aus 5 g Natrium und 100 ccm 90-prozentigem Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung und filtrirt noch warm in einen verschliessbaren Cylinder. Nach Zusatz weiterer 100 ccm Alkohol (95°) lässt man bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefässen erkalten.

Die nach 24 Stunden abgeschiedene Glycerinverbindung wird, wie bei Darstellung A angegeben, weiter behandelt.

Die Ausbeute beträgt 10—11 g.

Die nach beiden Darstellungsmethoden erhaltenen Präparate unterschieden sich nur durch die Grösse der Nadeln, die nach A erhaltenen waren stets grösser, als die nach B dargestellten. Unter dem Mikroskope zeigten sie sich als dünne, lange, hellblaue Prismen mit Doppelbrechung, wahrscheinlich dem hexagonalen System angehörend.

Die Analyse dieser und auch der später angeführten Verbindungen wurde in der Weise ausgeführt, dass das Kupfer aus der salzsäuren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht wurde, während das Natrium im Filtrate als Sulfat bestimmt wurde; zur Verbrennung mischte man die Substanz mit Kaliumdichromat und Bleichromat.

$(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5 \cdot OH + 9H_2O$. Ber. C 17.17, H 6.08, Cu 22.72, Na 8.23.
Gef. » 16.68, » 5.71, » 22.78, » 8.38.

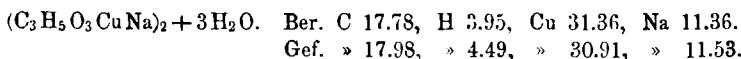
Der Alkohol wurde mittels der Jodoformreaction nachgewiesen, nachdem er aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung abdestillirt worden war.

Das Minus an Kohlenstoff und Wasserstoff erklärt sich zum Theil aus einem geringen Verlust von Alkohol beim Trocknen.

Bewahrt man das Kupfer-Natrium-Glycerat über Aetznatron auf, so hält es sich lange Zeit unverändert, nachdem es den grössten Theil des Alkohols und des Wassers abgegeben hat. Es stellt dann eine seidenglänzende, hellblaue Masse dar mit einem Stich in's Violette. In Wasser ist der Körper leicht und klar löslich, nicht dagegen in wasserhaltigem Spiritus; nach längerer Aufbewahrung über Aetznatron löst er sich auch in absolutem Alkohol und ist daraus durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als hellblauer Niederschlag wieder fallbar.

Erhitzt man das Glycerat vorsichtig, so zerfällt es zu einem graublauen Pulver; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter starkem Aufblähen und Verbreiten eines caramelähnlichen Geruches, wobei das Kupferoxyd zum Theil zu Metall reducirt wird. Beim Liegen an der Luft zieht die Verbindung Kohlendioxyd an, und es tritt unter Bildung von Kupfercarbonat Zersetzung ein. Ebenso unbeständig ist die wässrige Lösung. Verdünnte und concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht sofort ein, beim Erhitzen erfolgt Lösung resp. Zersetzung.

Im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, giebt der Körper Alkohol und 6 Mol. Wasser ab.



Versucht man, die Verbindung durch stärkeres Erhitzen (ca. 120°) vollständig von Wasser zu befreien, so tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein.

Ein zweites Kupfernatriumglycerat, welches sich von dem eben beschriebenen durch Form und Zusammensetzung unterscheidet, wird auf nachstehende Weise erhalten:

A. In 1 g Glycerin und 2 ccm Wasser löst man 3 g Kupfernitrat und giebt 96-prozentigen Alkohol bis zum Gesammtvolum von 100 ccm hinzu. Man erwärmt dann auf 70° und fügt 5 ccm Natronlauge (2.5 g Aetznatron enthaltend) zu. Schüttelt man diese Mischung kurze Zeit, so setzt sich an die Gefäßwandung eine schwarzgrüne, schmierige Masse, während andererseits eine dunkelblaue, fast klare Lösung entsteht, welche man noch heiss abgießt und in einem verschliessbaren Cylinder bei gewöhnlicher Temperatur erkalten lässt.

Nach ca. 20 Stunden haben sich neben wenigen Natriumnitratkrystallen lazurblaue, sechsseitige Täfelchen abgeschieden, welche meist zu Häufchen vereint an der Gefäßwand sitzen. Bei Anwendung einiger Vorsicht lassen sich dieselben leicht mittels eines Löffelchens aus der Mutterlauge getrennt vom Salpeter herausholen. Man wäscht die Krystalle mit 90-prozentigem Spiritus ab, trocknet sie erst zwischen Filtrirpapier und dann über Aetznatron.

B. 3 g Glycerin, 5 g Kupferhydroxyd, 6 ccm Natronlauge (3 g Natronlauge enthaltend), 2 g Natriumnitrat und 10 ccm Wasser werden in einem Kölbchen gemischt. Wenn sich der Salpeter gelöst hat, giebt man 10 ccm Alkohol (95°) hinzu, erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade und filtrirt in einen ca. 150 ccm fassenden, verschliessbaren Cylinder. In die klare Lösung gießt man 100 ccm kochend heissen Alkohol (95°), verschließt rasch und schüttelt kräftig, bis eine homogene, etwas trübe Mischung entstanden ist.

Nach ungefähr 20 Stunden hat sich eine reichliche Menge dunkelblauer Krystallchen abgeschieden, frei von Natriumnitrat-Krystallen.

Die Ausbeute, welche 4.0–4.5 g beträgt, ist hier zwar bedeutend besser, als bei der vorigen Methode, jedoch ist die Ausbildung der Krystalle eine weniger gute.

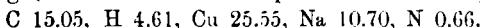
Das so erhaltene Kupfernatriumglycerat besteht aus mehr oder weniger deutlich 6-seitigen Täfelchen, welche wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören (Winkel = 60°). Beim Liegen an der Luft zersetzt sich der Körper, indem er Kohlendioxyd und Wasser anzieht; in gut verschlossenem Gefäße hält er sich lange unverändert.

In Wasser löst sich die Verbindung klar mit blauer Farbe. Kocht man diese Lösung, so tritt unter Abscheidung von Kupferoxyd Zersetzung ein. Beim Erhitzen im Rohr giebt die Verbindung zuerst Wasser ab, dann erfolgt unter schwachem Verpuffen und unter Aufblähen Zersetzung, wobei caramel- und acrolein-ähnlicher Geruch auftritt.



Ber. C 15.68, H 4.80, Cu 27.66, Na 10.02.
Gef. » 15.2, 14.9, » 4.4, 4.8, » 25.8, 26.2, 25.9, » 11.2, 10.9, 11.0.

Das grosse Plus an Natrium liess vermuten, dass der Körper, trotzdem er sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwiesen hatte, doch Natriumnitrat enthalte, eine Annahme, die durch zahlreiche Salpetersäurebestimmungen (als Stickoxyd, durch Kochen mit Eisenchlorürlösung) bestätigt wurde. Da hierbei zwischen 0.48 und 0.63 pCt. Stickstoff ermittelt wurden, so enthielt der Körper bis zu 4 pCt. Natronsalpeter, und es ergiebt sich für denselben die folgende Zusammensetzung (bei Annahme von 4 pCt. Natriumnitrat):

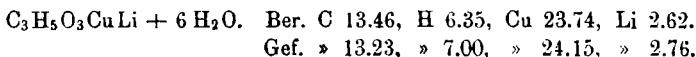


Vergleicht man diese Werthe mit den durch die Analyse ermittelten, so findet man genügende Uebereinstimmung. Vielfach angestellte Versuche, den Körper salpeterfrei darzustellen, schlugen stets fehl, und es stellte sich heraus, dass das in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Glycerat nur bei Gegenwart von Natronsalpeter entsteht, und dass ohne diesen oder bei Zusatz anderer Salze stets das früher beschriebene, alkoholhaltige, langnadelige Kupferglycerat erhalten wird. Die Menge des Salpeters spielt hierbei nur insofern eine Rolle, als dieselbe nicht unter eine gewisse Grenze sinken darf, da bei Anwendung von nur 0.5 g, statt der vorgeschriebenen 2 g Nitrat, die gewünschte Verbindung nicht erhalten wird. Dagegen ist es gleichgültig, ob 1 oder 5 g Natriumnitrat zugesetzt werden, denn es resultirt dabei stets dieselbe Verbindung mit einem 4 pCt. nicht überschreitenden Salpetergehalt. Die geringe Menge des Natriumnitrats macht das Vorhandensein einer Verbindung desselben mit Kupfernatriumglycerat nicht sehr wahrscheinlich, es hat vielmehr den Anschein, als ob das Natriumnitrat nur zur Einleitung der Krystallisation nötig sei, indem sich aus der schwach übersättigten Salpeterlösung zuerst geringe Mengen von Natronsalpeterkrystallen abscheiden, auf welchen dann das ebenfalls hexagonale Glycerat weiter zu wachsen im Stande ist. Eine Stütze gewinnt diese Ansicht dadurch, dass in

all den Fällen, wo die Nitratlösung, sei es durch zu viel Wasser, oder sei es durch zu geringe Stärke des Alkohols, keine gesättigte ist, auch keine Abscheidung von sechsseitigen Täfelchen erfolgt.

Ein Kupfer-Lithiumglycerat wurde auf folgende Weise erhalten: In eine heisse Lösung von 4 g Lithiumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol (96°) giesst man eine bei 60° gesättigte Lösung von Kupferacetat in 25 ccm Wasser, 50 ccm Spiritus und 2 g Glycerin. Die Mischung wird noch heiss filtrirt und ihr dann 200 ccm Alkohol (96—100°) und 60—80 ccm Aether zugegeben. Nach ein- bis zweitätigem Stehen im Eisschrank scheiden sich blaue, langgestreckte, sechsseitige Plättchen aus. Man wäscht dieselben mit wenig Alkohol ab und trocknet sie zuerst zwischen Filtrirpapier und dann ohne Absorptionsmittel im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 3—3.5 g.

Das Kupferlithiumglycerat stellt nach dem Trocknen ein ultramarinblaues Krystallpulver dar, das sich bei Luftabschluss gut hält. In Wasser löst es sich sehr langsam. Sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Säuren gleicht dem des Kupfernatriumglycerats.



Weitere Versuche, behufs Darstellung von Kupferalkali-Verbindungen, welche den oben beschriebenen ähnlich zusammengesetzt sind, sind im Gange.

**242. C. Loring Jackson und Waldemar Koch:
Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins.**

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Schon seit einiger Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, das dem Parabenzochinon isomere Orthochinon darzustellen. Am erfolgreichsten waren die Versuche von Th. Zincke¹⁾); denn obgleich ihm die Darstellung des Orthochinons selbst nicht gelang, so erhielt er doch Tetrachlor- und Tetrabrom-Substitutionsproducte desselben.

Nun schien es uns, dass das Mislingen aller bisherigen Versuche der Unbeständigkeit des Orthochinons, oxydirenden Mitteln gegenüber, zuzuschreiben sei. Folglich sahen wir uns nach einer Bildungsweise um, welche es uns möglich machen würde, alle oxydirenden Substanzen fern zu halten. Am meisten Erfolg schien uns die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins zu ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1777.