

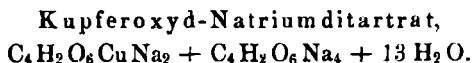
370. Fr. Bullheimer und E. Seitz: Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung.

I. Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie d. Universität München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Man nimmt gewöhnlich an, dass in der Fehling'schen Lösung ein Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2CuNa_2O_6$ enthalten sei und begründet diese Annahme mit der Thatsache, dass ein Mol.-Gew. Weinsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ein Mol.-Gew. Kupferhydroxyd in Lösung zu halten vermag. Wenn auch diese Annahme durch die Existenz ähnlicher Kupferoxydverbindungen, wie z. B. des von Werther ¹⁾ dargestellten Kupferoxyd-Natriumracemats, oder des von G. Luff ²⁾ erhaltenen Kupferoxyd-Kaliumcitrats an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so dürfte doch der endgültige Beweis für die Richtigkeit dieser Voraussetzung erst mit der Isolirung der fraglichen Verbindung als erbracht gelten. Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben zunächst eine Anzahl gut krystallisirender Körper, in denen Kupferhydroxyd und Weinsäure im Verhältniss von 1 : 2 und nicht, wie erwartet war, von 1 : 1 enthalten sind. Es wurde zwar vor Kurzem auch ein Kupferoxyd-Natriumtartrat von der Zusammensetzung $C_4H_2Na_2CuO_6 + 2 H_2O$ erhalten, jedoch soll über dasselbe erst nach Abschluss der sich daran anreihenden Versuche näher berichtet werden, dagegen die Mittheilung über die erwähnten Verbindungen nicht länger hinausgeschoben werden, da dieselben schon vor geraumer Zeit dargestellt wurden.

Da, wie schon angedeutet, zwei verschiedene Reihen von Kupferoxyd-Alkalitartraten existiren, so seien diejenigen mit 1 Cu auf 1 Mol. Weinsäure als Kupferoxyd-Alkalimontartrate, die mit 2 Mol. Weinsäure auf 1 Cu als Kupferoxyd-Alkaliditartrate bezeichnet.



12 g Weinsäure, 16 g Aetznatron, 9 g Kupferhydroxyd und 30 ccm Wasser werden gemischt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann die entstandene dunkelblaue Lösung vom Ungelösten noch warm durch ein kleines Faltenfilter abfiltrirt. Zu dem Filtrate giebt man 120 ccm Alkohol (96-proc.), schüttelt kurze Zeit und lässt dann ruhig stehen, bis zwei Schichten entstanden sind. Die oben stehende Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus wasserhaltigem Alkohol und Aetznatron besteht, wird thunlichst abgegossen, während man die

¹⁾ Berzelius, Jahresberichte 1844, S. 432.

²⁾ Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1898.

untere, dickflüssige Schicht in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator bringt und der Krystallisation überlässt.

Nach einem oder zwei Tagen hat sich die gewünschte Verbindung entweder in einzelnen Krystallen oder auch in Form eines Krystallbreies abgeschieden. Man befreit die Krystalle durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser von der anhaftenden Mutterlauge, löst sie in warmem Wasser (möglichst wenig) wieder auf und lässt nochmals über Aetzkali krystallisiren.

Man erhält so schön ausgebildete, in der Farbe dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle (nicht lazurblau), welche dem monoklinen System angehören. Der Körper hält sich in wohlverschlossenen Gefässen einige Tage unverändert, bald aber werden die Krystalle feucht, kleben zusammen und nehmen einen Stich in's Grüne an. Ueber Aetzkali aufbewahrt, geben sie einen Theil ihres Wassers ab. Beim vorsichtigen Erhitzen giebt die Verbindung Wasser ab, ohne sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen erfolgt unter Aufblähen und Verbreitung eines karamelartigen Geruches rasch Zersetzung, wobei das Kupferoxyd zu Oxydul resp. Metall reducirt wird. In Wasser löst sie sich leicht mit alkalischer Reaction, in Alkohol nicht.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das Kupfer aus der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Cu_2S gewogen, dann im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach Vermischen der Substanz mit Bleichromat und Kaliumdichromat in bekannter Weise ermittelt. Die Wasserbestimmung geschah durch Erhitzen auf 140° in entsprechend gereinigtem Luftstrome und Ermittlung des Gewichtsverlustes der Substanz einerseits und Bestimmung der Gewichtszunahme eines vorgelegten Chlorcalciumrohres andererseits.



Ber. C 13.19, H 4.13, Cu 8.72, Na 18.97, H_2O 32.19.

Gef. » 13.17, » 4.11, 5.50, » 8.66, 8.70, » 18.51, » 32.04, 32.45.

Kupferoxyd-Kaliumditartrat,



Das Kaliumsalz kann zwar ebenso wie das Natriumsalz dargestellt werden, jedoch resultirt hierbei gewöhnlich ein unreineres Product, als nach der folgenden Methode.

12 g Kaliumtartrat, 5 g Kupferhydroxyd, 8 g Aetzkali und 25 ccm Wasser erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt heiss durch ein Faltenfilter und lässt über Aetzkali im Exsiccator auskrystallisiren. Nach Verlauf von mehreren Tagen hat sich an der Oberfläche der Lösung eine Krystallkruste gebildet, welche bald zu Boden fällt, worauf von Neuem Krystallbildung erfolgt. Man hebt die Krusten vorsichtig aus der Mutterlauge heraus, spritzt sie mit

Wasser gut ab (es hat sich meist etwas Kupferoxydul auf denselben abgelagert), wäscht mit verdünntem Alkohol und trocknet zwischen Filtrirpapier. Umkrystallisiren hat keinen Zweck, da sich hierbei neue Mengen Kupferoxydul abscheiden.

Die Krystalle des Kaliumsalzes unterscheiden sich von denen der Natriumverbindung — abgesehen von der Form — durch ihre grössere Härte und bedeutend dunklere Färbung. Letztere nähert sich sehr dem Lazurblau der ammoniakalischen Kupferlösung.

Die Analyse, ausgeführt wie beim Natriumsalz, ergab:



Ber. C 13.08, H 2.72, Cu 8.65, K 31.90, H₂O 19.63. •

Gef. » 13.09, » 3.05, » 8.63, 8.72, » 31.52, 31.4, » 19.02.

Kupferoxyd-Kaliumnatriumditartrate. 11 g Seignettesalz werden in 25 ccm heissen Wassers gelöst, 5 g Kupferhydroxyd, 3.5 g Aetzkali und 2.5 g Aetznatron hinzugegeben und nach kurzem Erwärmen filtrirt. Die klare Lösung überlässt man im Exsiccator über Aetzkali der Krystallisation.

Gewöhnlich erhält man so Krystalle von der unter a angegebenen Zusammensetzung, welche sich in der Grösse und Farbe nur wenig vom Natriumsalz unterscheiden. Bisweilen jedoch entstehen einzelne, sehr schön ausgebildete Krystalle (b), welche grösser (bis 1 cm im Durchmesser) sind und ein lebhafteres Blau besitzen, als das Natriumsalz und als das Kalium-Natrium-Salz a.



Ber. C 13.27, H 3.59, Cu 8.78, K 10.77, Na 12.55.

Gef. » 13.36, 13.42, » 3.80, 3.67, » 8.70, 9.17, » 11.09, 10.54, » 12.02, 12.41.

Bei diesem Salze konnte das Krystallwasser nicht vollständig durch Erhitzen ausgetrieben werden; bei 100° gingen 6 Mol. Wasser weg, bei 130° 9 Mol. (22.6 pCt.), bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung ein. Die Bestimmung der Alkalien geschah in der Weise, dass die Summe der Sulfate bestimmt und aus der darin gefundenen Schwefelsäure Kalium und Natrium berechnet wurden.



Ber. C 12.96, H 3.51, K 15.79, Na 9.31, Cu 8.56.

Gef. » 13.17, » 4.20, » 15.56, » 8.84, » 8.82.

Hier wurden Kalium und Natrium zusammen als Sulfate gewogen, dann Kalium nach Entfernung der Schwefelsäure als Kaliumplatinchlorid gefällt und gewogen.

Das Kalium-Natrium-Salz b konnte auch auf einem anderen Wege erhalten werden, einer Darstellungsweise, die sich auch für die vorhergehend beschriebenen Körper recht gut eignet.

Eine Lösung von 11.5 g Seignettesalz, 13.5 g Kupfertartrat, 3.5 g Aetzkali und 2.5 g Aetznatron in 25 ccm Wasser wird heiss in einem

Erlenmeyer-Kolben mit soviel einer Mischung von gleichen Theilen Methyl- und Aethyl-Alkohol versetzt, dass sie eben noch klar bleibt, und dann in einen kühlen Raum gebracht. Innerhalb einer Stunde scheiden sich kleine, blaue Krystalle in reichlicher Menge auf dem Boden des Gefässes ab. Man wäscht so lange mit Alkohol ab, bis letzterer nicht mehr alkalisch reagirt, hierauf trocknet man zwischen Filtrirpapier und schliesslich über Aetzkali.

Ber. C 12.96, H 3.51, K 15.79, Na 9.31, Cu 8.56, H₂O 26.71.

Gef. „ 13.11, „ 4.01, „ 16.09, „ 8.97, „ 8.54, „ 26.45.

Die Alkalibestimmung wurde wie bei Salz a ausgeführt. Die Wasserbestimmung gelingt nur dann gut, wenn die Krystalle sehr sorgfältig von anhaftendem Alkali durch wiederholtes Abwaschen mit Alkohol befreit wurden; andernfalls wurden bis zu 5 pCt. Wasser zurückgehalten. Auch die Haltbarkeit der sämmtlichen, bisher genannten Kupferoxyd-Tartrate wird durch Spuren anhaftender Mutterlauge sehr beeinflusst.

Hr. Dr. W. O. Rube (mineralog. Institut der Universität München) hatte die Güte, das letztbeschriebene Salz — $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$ — einer eingehenden krystallographischen Messung zu unterziehen, wobei er Folgendes ermittelte:

Die Krystalle sind monoklin-sphenoidal, das Achsenverhältniss ist: $a:b:c = 1.29:1:0.84$, der Winkel $\beta = 100^\circ 30'$. Es tritt auf eine Combination von $m(110)$; $r(101)$; $q(\bar{1}01)$; $q'(011)$; $q(011)$.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(110) =$	85°	$80^\circ 48'$
$r:m = (101):(110) =$	$64^\circ 5'$	—
$q:m = (011):(110) =$	$54^\circ 30'$	—
$r:q = (101):(011) =$	$49^\circ 30'$	—
$q:m = (\bar{1}01):(110) =$	$103^\circ 20'$	$107^\circ 36'$
$r:q = (101):(\bar{1}01) =$	$73^\circ 39'$	$70^\circ 54'$
$q:q = (101):(011) =$	$54^\circ 30'$	$53^\circ 30'$

Durch m eine Achse schief sichtbar. Spaltbarkeit: keine deutliche. Da die Verbindung während des Messens Feuchtigkeit anzog, gaben die Flächen fast durchgehend sehr schlechte Reflexe.

Da die beiden Kupferoxyd-Kaliumnatrium-ditartrate als die in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Verbindungen zu betrachten sind, so soll letztere an dieser Stelle besprochen werden.

Wie schon Eingangs erwähnt, wurde bisher gewöhnlich angenommen, dass die Fehling'sche Lösung einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2O_6CuNa_2$ resp. $C_4H_2O_6CuKNa$ enthalte, d. 1 Mol. Seignettesalz 1 Mol. Kupferhydroxyd in Lösung zu halten vermag, oder weil sich Kupfertartrat in Kalilauge auflöst, vermuthlich nach der Gleichung: $C_4H_4O_6Cu + 2KOH = C_4H_2O_6CuK_2 + 2H_2O$

Es ist zwar kürzlich die Verbindung $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$ ¹⁾ dargestellt worden, jedoch dürfte dieselbe nicht als das »Fehling'sche Salz« anzusehen sein, sondern die beiden soeben beschriebenen Ditartrate, oder eines derselben. Das Kupferoxyd-Natriummonotartrat nämlich ist beim Kochen seiner wässrigen Lösung nicht beständig, indem sich dabei ein Theil des Kupferoxyds abscheidet, während der andere mit dem nun im Ueberschusse vorhandenen Alkalitartrat ein Kupferoxyd-Alkaliditartrat bildet, dessen Lösung sich beim Kochen nicht zersetzt. Da nun die gewöhnliche Fehling'sche Lösung einen Ueberschuss von Alkalitartrat enthält und beim Kochen beständig ist, so muss man wohl annehmen, dass dieselbe nicht die einfachen, sondern die Doppel-Salze enthält.

Das Lithiumsalz konnte bis jetzt nur in sehr unreiner Form erhalten werden.

Auch das den vorhergehenden Doppelsalzen entsprechende Ammoniumsalz konnte nicht dargestellt werden; man bekam bei Versuchen, dieses in ähnlicher Weise wie das Kalium- oder Natrium-Salz herzustellen, stets die nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche nur 1 Mol. Weinsäure enthalten.

Cupritetrammoniumtartrat, $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$.

Man löst weinsaures Kupfer in überschüssigem concentrirtem Ammoniak auf und giebt zu der von selbst heiss gewordenen Lösung wenig Alkohol hinzu, sodass keine bleibende Trübung entsteht. Nach kurzem Stehen im Eisschrank beginnt die Krystallisation. Der Körper stellt tiefblaue, fettglänzende Schuppen dar, die sich leicht in Wasser lösen.

Die Analyse ergab:



Ber. C 15.23, H 6.35, NH_3 21.58, Cu 20.15, H_2O 11.42.

Gef. » 15.71, » 6.52, » 21.39, » 19.93, » 10.99.

Da beim Erhitzen ausser Wasser auch ein Theil des Ammoniaks mit entwich, so wurde die Wasserbestimmung in folgender Weise ausgeführt: die Substanz wurde in einem langsam darüber geleiteten Strome entsprechend gereinigter Luft erhitzt, das entweichende Wasser sammt Ammoniak aufgefangen (ein Absorptionsgefäss mit titrirter Schwefelsäure und ein zweites mit Chlorcalcium gefüllt) und gewogen. Nachdem die Ammoniakmenge durch Titration ermittelt war, wurde deren Gewicht von der Gesamtgewichtszunahme der beiden Vorlagen abgezogen. Dass hier ein Tartrat des Radicals »Cupritetrammonium« vorliegt geht sowohl aus der intensiv blauen Färbung, als auch daraus hervor, dass diese Verbindung noch ein zweites Molekül

¹⁾ Bericht hierüber folgt in nächster Mittheilung.

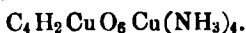
Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag und so nachstehendes basisches Cupritetrammoniumtartrat bildet.

Kupferoxyd-Cupritetrammoniumtartrat,
 $C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$.

5 g Ammoniumtartrat, 6 g Kupferhydroxyd, 25 ccm Wasser und einige ccm Ammoniak mischt man, ohne dabei zu erwärmen, und lässt 2—3 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man und giebt eine Mischung von Methylalkohol und Ammoniak hinzu, sodass die Lösung gerade beginnt, trübe zu werden.

Stellt man die Mischung in die Kälte, so scheiden sich bald kleine, lazurblaue Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop rautenförmige Gestalt zeigen. Man sammelt den Krystallbrei auf einem Filter und wäscht ihn mit einer Mischung von Methylalkohol und Ammoniak aus. Man trocknet erst zwischen Filtrirpapier, dann im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre. Ausbeute .8 g.

Die Analyse ergibt:



Ber. C 14.07, H 4.10, Cu 37.24, NH_3 19.94.

Gef. » 13.53, » 4.38, » 37.02, » 20.02.

Die Verbindung besitzt die Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung, sie löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen im Rohr entweicht erst dann Ammoniak, wenn eine tiefergehende Zersetzung beginnt.

Ueber ein zweites Kupferoxyd-Ammoniumtartrat, sowie über einfache Kupferoxyd-Alkali-Tartrate und -Racemate wird in nächster Zeit Mittheilung erfolgen.

371. Richard Meyer und Rud. Gross:

Zur Kenntniss der Benzoflavine.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Arbeit, über welche im Folgenden berichtet werden soll, ist in der Erwägung unternommen worden, dass durch die chemische Technik unserer Zeit nicht nur zahlreiche einzelne Verbindungen sondern ganze Körperklassen bekannt geworden sind, welche bisher der wissenschaftlichen Bearbeitung entbehren. Zwar sind die meisten derselben durch die Patentbeschreibungen in ihren Bildungsweisen und hauptsächlichsten Eigenschaften charakterisirt; oft geht sogar die Constitution der beschriebenen Verbindungen aus den Angaben der Patentschriften — wenigstens mit einem hohen Grade von Wahrscheinlich