

420. Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva: Ueber die Bereitung ammoniakalischer Cuprolösung mit Hydroxylamin zum Nachweise des Acetylens.

[Vorgetragen in der Sitzung der chemisch-mineralog. Fachsection des kgl. ungar. Naturwissenschaftlichen Vereins.]

(Eingegangen am 2. October.)

Bereits Lossen¹⁾) machte die Beobachtung, dass ammoniakalische Cuprisulfatlösungen durch Hydroxylamin, in Folge der reducirenden Wirkung der letzteren, entfärbt werden. Gestützt auf diese That-sache, stellte ich mir — ohne Feststellung des Gewichtsverhältnisses der in Anwendung kommenden Verbindungen — solche ammoniaka-lische Cuprolösungen her, welche ich, eben ihrer Farblosigkeit wegen, zum Nachweise des Acetylens zweckmässig verwenden konnte. Nachdem es aber vorkam, dass die Farbe des Cuproacetylens nicht immer gleich war, schien es nothwendig, das Verhältniss der zu vermischen-den Bestandtheile zu ermitteln, damit die Lösungen auch für die ge-ringsten Acetylenspuren genügend empfindlich und die Cuproacetylen-niederschläge immer von gleich nuancirter und lebendiger Farbe seien.

Die Güte des Reagens hängt von der Menge des Ammoniaks und des Hydroxylamins ab. Ist nur so viel Ammoniak zugegen, dass sich das Cuprisalz eben auflöst, und die Menge des Hydroxylamins nicht grösser, als eben zur Vollendung der Reduction genügt, so entstehen durch Acetylen erst gelblichbraune, späterhin grünliche Nieder-schläge. Ist dagegen zu viel Ammoniak vorhanden, so ist auch ver-hältnissmässig mehr Hydroxylamin zur Reduction erforderlich, und es sind — was noch unangenehmer ist — die Acetylenniederschläge nicht von lebendig kirschother Farbe, sondern variiren zwischen einem lichten und dunklen Ziegelroth. — Im Allgemeinen muss 2.5- bis 3.5-mal so viel Ammoniak in der Lösung enthalten sein, als zur vollständigen Auflösung des Cuprisalzes genügt, während an Hydroxylamin das 15—18-Fache erforderlich ist, als zur Reduction der Cupriverbindung nöthig wäre. — Ist zu wenig Ammoniak vorhanden, so erscheint an der Oberfläche der Lösung ein lichtgelber, pulvriger Körper (wahrscheinlich Kupfersuboxyd oder Cuprohydroxyd), welcher aber die Brauch-barkeit des Reagens nicht stört.

Ich verwandte zur Bereitung der Lösungen nur Cuprichlorid (Gehalt an wasserfreiem Kupferchlorid 75.71 pCt.), Cuprinitrat (Gehalt an wasserfreiem Cu(NO₃)₂ 68.46 pCt.) und krystallisiertes Cuprisulfat. Selbstverständlich ist jedwedes Cuprisalz, diesen ähnlich, reducierbar. Am lebhaftesten kirschoth gefärbte Niederschläge entstehen mit den

¹⁾ Ann. d. Chem., Supplementband VI, 236.

aus Cuprinitrat bereiteten Lösungen, weshalb diese zur Demonstration am meisten geeignet sind; doch ist zu bemerken, dass das mit ihrer Hülfe abgeschiedene Cuproacetylen nicht am beständigsten ist.

Für je 50 ccm Lösung sind zu nehmen¹⁾:

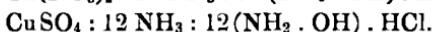
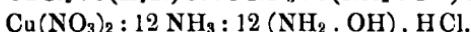
I. 0.75 g Cuprichlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1.5 g Ammoniumchlorid. 3 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 2.5 g Hydroxylamin-chlorhydrat.

II. 1 g Cuprinitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat.

III. 1 g krystallisiertes Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 pCt. NH_3), 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat.

Man löst das Cuprisalz in einem 50 ccm-Kölbchen in wenig Wasser, tropft das Ammoniumhydroxyd zu und fügt alsdann das salzaure Hydroxylamin hinzu, schüttelt durch und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt. Die mit Kupferchlorid bereiteten Lösungen sind ein wenig trübe, im Uebrigen aber ganz farblos; ohne Ammoniumchlorid sind sie noch trüber. Das bei der Reduction sich entwickelnde Gas erkannte ich als Stickstoff; in einigen Fällen aber zeigte sich ein braunrothes Gas über den Lösungen, beweisend, dass auch Stickoxyd als Zersetzungssproduct auftreten kann; Stickoxydul-Entwickelung konnte ich nicht beobachten.

Berechnet man die Molekulargewichte der einzelnen Bestandtheile auf ein Molekulargewicht wasserfreies Cuprisalz, so ergiebt sich für die empfindlichsten Lösungen folgendes Verhältniss:



Die Lösungen sind 1—2, auch 3 Tage lang sehr gut brauchbar. Am vierten Tage beginnt sich ihre Empfindlichkeit zu schwächen; von Tag zu Tag erzeugen sie lichtere ziegelrothe Niederschläge, obwohl die Lösungen beiläufig 14 Tage lang farblos bleiben. Nach dieser Zeit geht das Kupfer von der Cupreireihe rasch wieder in die Cupri-stufe über.

Mit diesen Lösungen lässt sich der Acetylengehalt des Leucht-gases in sehr augenfälliger Weise demonstriren, wenn man einige Cubikcentimeter des Reagens in einen Stöpselcylinder von 500 ccm Inhalt giebt und hierauf so lange Leuchtgas darüber leitet, bis die Farbe des Reagens in Rosa umschlägt, jetzt schliesst und das Gas mit dem Reagens gut durchschüttelt. Sofort entsteht ein prächtig rother Niederschlag. Vom Acetylengehalt des Leuchtgases kann man sich in einigen Augenblicken auch so überzeugen, dass man in einer

¹⁾ Es genügt, die Salze auf der Handwaage zu wägen.

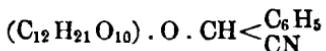
Kugelröhre über Baumwolle oder Glaswolle, welche mit einem dieser Reagentien befeuchtet wurde, Leuchtgas hinwegstreichen lässt.

Vom didactischen Standpunkte aus scheint es beachtenswerth, dass die Ueberführung des Kupfers aus der Cupri- in die Cupro-Stufe und umgekehrt, durch Hydroxylamin in ausserordentlich kurzer Zeit möglich ist. — Jetzt ist an der Reihe zu entscheiden, ob die von mir mit Acetylen dargestellten verschiedenfarbigen Niederschläge in ihrer Zusammensetzung mit jenen übereinstimmen, die wir bisher in der Litteratur beschrieben finden.

421. Hugo Schiff: Amygdalinamidoxim.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor längerer Zeit¹⁾) habe ich nachgewiesen, dass das Amygdalin nicht als Amid, sondern als Nitril der Amygdalinsäure zu betrachten ist, und habe damals für das Glycosid die Formel



entwickelt. Die damals mir selbst wenig Vertrauen einflössende Annahme einer Vereinigung von zwei Glycosemolekülen ist erst in den letzten Jahren von E. Fischer²⁾) aufgeklärt worden, welcher zeigte, dass das Amygdalin ein Maltosid ist und dass durch Abtrennung eines Glycosemoleküls das wirkliche Glycosid des Mandelsäurenitrils erhalten werden kann. Bezüglich des Nitrilantheils hat die Amygdalinformel bereits vor längerer Zeit eine weitere Bestätigung durch M. Fileti³⁾ erfahren, welcher aus Amygdalin durch Hydrogenirung des Cyans Phenäthylamin erhielt.

Gelegentlich von Untersuchungen über Amidoxime, welche zugleich mit meinen Untersuchungen über die Biuretreaction und mit einer Controverse über die Constitution des Hydroxyloxamids⁴⁾) im Zusammenhang stehen, habe ich das Verhalten einer Anzahl von Amidoximen studirt und bei dieser Gelegenheit auch das Amidoxim des Amygdalins erhalten.

Aequimolekulare Mengen von Amygdalin, Natriumcarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat werden in sehr wenig Wasser gelöst und Alkohol zugefügt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich ein Theil der

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 708. ²⁾ Diese Berichte 28, 1508.

³⁾ Gazz. chim. ital. 1878, 446. ⁴⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 299, 258, Fussnote.