

blasen von trockner Luft hinterblieben 0.7 g farbloser Krystalle, die aus Wasser oder Aether in büscheligen Drusen vom Schmp.  $112^{\circ}$  krystallisirten. Sie waren bromhaltig und sind zweifellos das Hydrobromid der ungesättigten Säure.

Dieses wurde nun in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und unter Einleiten von Kohlendioxyd allmählich mit 10 g 4-procentigem Natriumamalgam reducirt. Nach 8 Stunden wurde auf dem Wasserbad concentrirt, angesäuert und mit Aether erschöpft. Der Aetherrückstand krystallisirte aus Wasser in farblosen, rosettenförmig gruppirten Prismen, welche den Schmp.  $77^{\circ}$  besaßen. Diese entfärbten Permanganat nicht mehr.

$C_6H_{10}O_4$ . Ber. C 49.3, H 6.8.

Gef. » 49.2, » 6.7.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll u. a. auch auf das spontan entstehende gallertige Polymerisationsproduct des Acrylsäuremethylesters ausgedehnt werden.

## 66. Max Gröger: Ueber die Alkalikupfercarbonate.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die blauen Lösungen, welche durch Einbringen von Kupfersulfat in die Lösungen der Alkalicarbonate entstehen, geben bei längerem Stehen, je nach dem Verhältniss zwischen Kupfer und Alkali, je nachdem saures oder normales Alkalicarbonat oder beide zugleich vorhanden sind, je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen entweder Ausscheidungen von malachitgrünen, mikroskopisch kleinen, rundlichen Körnchen basischen Kupfercarbonates oder Krystalle eines Alkalikupfercarbonates. Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse ergab sich, dass für die Bildung eines unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisenden Kaliumkupfercarbonates nur ganz concentrirte Lösungen von saurem Kaliumcarbonat anzuwenden sind und normales Kaliumcarbonat möglichst auszuschliessen ist. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Kaliumkupfercarbonates wurden folgende Versuche angestellt:

I. In 100 ccm einer bei Zimmertemperatur unter Durchleiten von Kohlendioxyd hergestellten gesättigten Lösung von Kaliumhydrocarbonat wurden 14 ccm Normalkupfersulfatlösung eintropfen gelassen. Es entstand eine klare, dunkelblaue Lösung, in welcher nach kurzer Zeit Ausscheidung feiner,

seidenglänzender, grünlich-blauer Nadelchen begann. Nach zwei Tagen wurde der ausgeschiedene Krystallfetz auf ein Filter gebracht, abgesaugt und zwischen porösen Thonplatten rasch ausgepresst.

II. 20 g festes Kaliumhydrocarbonat in grösseren Krystallen wurden mit 50 ccm kalten Wassers geschwenkt und Normkupfersulfatlösung langsam zutropfen gelassen, bis die Krystalle eben in Lösung gegangen waren; es waren hierzu 20 ccm erforderlich. Schon bei Zusatz von etwa 14 ccm begann die Ausscheidung eines dichten, krystallinischen, hellgrünlich-blauen Niederschlages, der sich bei weiterem Zusatz der Kupfersulfatlösung rasch vermehrte. Unter dem Mikroskop zeigte er lauter nahezu gleich grosse, ganz regelmässige, kurze Prismen. Er wurde durch Auspressen zwischen Thonplatten von der Mutterlauge möglichst befreit.

III. 40 g festes Kaliumhydrocarbonat, mit 100 ccm Wasser übergossen und unter Umschwenken tropfenweise mit 30 ccm Normkupfersulfatlösung versetzt, gaben denselben Niederschlag. Das noch ungelöst gebliebene Kaliumhydrocarbonat wurde durch nachträglichen Wasserzusatz in Lösung gebracht, der Niederschlag sofort abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocken gewordenen Niederschläge wurden zur Analyse im kohlensäurefreien Luftstrom im Porzellanschiffchen geglüht, das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr, das Kohlendioxyd im Natronkalkrohr aufgefangen, Aus der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt. Es gab:

	Glührückstand	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cu
I.	60.53	19.84	19.95	33.18
II.	59.79	20.17	20.41	33.61
III.	58.97	20.07	20.83	33.75.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältniss

	CuO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
für I.	1	0.364	0.864	2.112
• II.	1	0.243	0.868	2.144
» III.	1	0.228	0.839	2.178.

In Berührung mit Wasser wird dem Niederschlag nach und nach Kaliumcarbonat entzogen, obwohl er auch nach längerer Zeit unter dem Mikroskop scheinbar unverändert aussieht. Nach vielen Wochen geht er dadurch aber völlig in grünes, basisches Kupfercarbonat über. Der bei III bestimmte Kaliumgehalt ist daher sicher zu klein. Der asbestartige Fetz der feinen Krystallnadeln von I giebt auf Thon die Mutterlauge nicht so vollständig ab, wie die kleinen, losen Krystalle von II. Das bei II gefundene Verhältniss dürfte der Wahrheit am nächsten kommen, es berechnet sich daraus für das Kaliumkupfercarbonat die Formel  $8 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ K}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{ CO}_2 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$ .

Deville<sup>1)</sup>, der zuerst Kaliumkupfercarbonat darstellte, giebt für dasselbe die Formel  $5\text{CuO} \cdot 4\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , welche einen noch geringeren Gehalt an Kalium erfordert, als oben bei III gefunden wurde; ich vermuthe, dass Deville's Salz kleine Mengen basischen Kupfercarbonates enthielt, da zu seiner Darstellung Lösungen, die auch normales Kaliumcarbonat enthielten, Verwendung fanden.

Fasst man die Verbindung als ein Doppelsalz des Kaliumhydrocarbonates auf, so wäre ihre Formel  $4\text{KHCO}_3 + 8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  zu schreiben. Das basische Kupfercarbonat, welches dann mit Kaliumhydrocarbonat verbunden gedacht werden muss, enthält Kupferoxyd und Kohlensäure im Verhältniss 8:5, welches ich auch für das aus Natriumhydrocarbonat gefällte, amorphe Kupfercarbonat nachgewiesen habe<sup>2)</sup>. Der Uebergang eines zuerst entstehenden amorphen Niederschlages in das krystallisirte Doppelsalz lässt sich in der That sehr schön beobachten, wenn man in 100 ccm ganz concentrirter, mit Kohlendioxyd gesättigter Lösung von Kaliumhydrocarbonat 20 ccm Normalkupfersulfatlösung rasch einfließen lässt. Schüttelt man sofort durch, so entsteht in der dunkelblauen Lösung ein amorpher Niederschlag, der in wenigen Minuten grobkörnig krystallinisch wird, unter dem Mikroskop kurze, dicke Prismen zeigend.

Für die Bildung von Natriumkupfercarbonat ist im Gegensatz zu jener des Kaliumdoppelsalzes neben saurem Natriumcarbonat auch normales erforderlich. Zur raschen und bequemen Darstellung des Natriumdoppelsalzes hat sich mir folgendes Verfahren am besten bewährt: Man löst 20 g wasserfreies Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydrocarbonat in 700 g kalten Wassers auf, setzt 8 g Kupfervitriol, in 20 g Wasser gelöst, hinzu, schüttelt durch, filtrirt in eine Krystallisirschale und lässt über Nacht stehen. Es scheiden sich hellblaue Krystallbüschel von Natriumkupfercarbonat aus. Man giesst die Mutterlauge ab, schlämmt mit der filtrirten Mutterlauge die sehr geringe Menge basischen Kupfercarbonates, welches als lockerer Beschlag an der Wand der Schale sich abgelagert hat, von den Krystallen ab (was sehr leicht gelingt), bringt diese auf porösen Thon und lässt an der Luft trocknen.

So dargestellte Krystalle gaben bei der Analyse:

Glührückstand	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cu
65.18	15.59	19.47	21.88,

entsprechend der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Struve<sup>3)</sup> erhielt dieselben Krystalle aus der beim Erwärmen von amorphem, basischem Kupfercarbonat mit Natriumhydrocarbonat

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 80, 251.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 24, 133.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 80, 253.

entstehenden Lösung. Anwendung von Wärme ist aber nicht empfehlenswerth; es können zwar dadurch dunkler blaue, kupferreichere Lösungen erhalten werden, aber das ausfallende Doppelsalz ist durch basisches Kupfercarbonat stärker verunreinigt. Die Ausscheidung der Krystalle ist nicht durch eine geringere Löslichkeit des Natriumkupfercarbonates in der kalten Flüssigkeit oder durch Verdunstung des Lösungsmittels bedingt, sie findet auf jeden Fall statt, auch wenn die Lösungen in der Kälte bereitet und im verschlossenen Gefäss aufbewahrt werden. Nimmt man unter Beibehaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse zur Darstellung des Doppelsalzes nur 500 g Wasser, so entsteht zunächst eine dunkelblaue Lösung, aus der sich in der Ruhe noch ungelöstes Natriumhydrocarbonat absetzt; nach kurzem Schütteln jedoch wird die Flüssigkeit rasch blassblau unter Abscheidung eines hellblauen, krystallinischen Niederschlages. Dieser besteht aus mikroskopisch kleinen, sehr regelmässig entwickelten, monoklinen Prismen von Natriumkupfercarbonat. Gleichzeitige Gegenwart festen Natriumhydrocarbonates bringt also das Doppelsalz rasch zur Ausscheidung. Der Vorgang liesse sich als eine Uebersättigungserscheinung deuten; dem widerspricht aber der Umstand, dass nicht das feste Doppelsalz, sondern Natriumhydrocarbonat die Ausscheidung bewirkt. Da ferner das einmal ausgeschiedene Doppelsalz nicht unverändert wieder in Lösung gebracht werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die ursprünglichen Lösungen das Doppelsalz, welches zur Ausscheidung kommt, als solches noch gar nicht enthalten. Die gleichen Betrachtungen gelten für die Bildung des oben beschriebenen Kaliumkupfercarbonates.

Das Kupfer ist in den frisch bereiteten, dunkelblauen Lösungen vermuthlich in Form wenig beständiger, complexer Anionen enthalten, worüber erst weitere Untersuchungen Aufschluss geben müssen.

Ein in Wasser leicht lösliches, in haarfeinen, blauen Nadeln krystallisirendes Kaliumkupfercarbonat, welches Ost<sup>1)</sup> erwähnt, konnte ich nicht erhalten.

Wien, Labor. der k. k. Staatsgewerbeschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1035 [1890].