

man, dass sich Krystalle absetzen, und, wenn man das Erwärmen fortsetzt, erstarrt schliesslich das Ganze in breiten Nadeln.

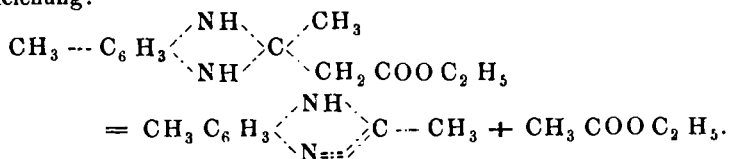
Um diese Reaction näher zu verfolgen, wurde der bei 82° schmelzende Körper im Kölbchen mit Kühler im Oelbade auf 107° erhitzt und die Temperatur nach und nach auf 116° gesteigert. Es destillirte eine farblose Flüssigkeit, welche sowohl am Geruch wie am Siedepunkt als Essigäther erkannt wurde. Im Kolben blieb ein gut krystallisirter Körper zurück. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren schmolz er bei 198—199° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $\text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_3\begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}\text{C---CH}_3$
C	74.34 pCt.	73.96 pCt.
H	6.88 -	6.85 -
N	19.01 -	19.18 -

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften charakterisiren den Körper als Aethenyltoluylendiamin. Er schmilzt bei 198—199° (Hobrecker¹⁾ giebt als Schmelzpunkt des Aethenyltoluylendiamins 203°, Ladenburg²⁾ 196—198°, er konnte aus Wasser umkrystallisirt werden, ist in Salzsäure sehr leicht löslich, die concentrirte salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Salpetersäure ein salpetersaures Salz fallen, auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus heissem Wasser beim Erkalten in Nadeln ausfiel (siehe Hobrecker a. a. O.).

Das Platindoppelsalz lieferte bei der Analyse 27.68 pCt. Pt, die Formel $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2)$ verlangt 27.97 pCt. Pt.

Es zersetzt sich daher der aus Acetessigester und Orthotoluylendiamin zunächst entstehende Körper bereits auf dem Wasserbade — und zwar verläuft die Reaction nahezu quantitativ — nach folgender Gleichung:



232. Max Rosenfeld: Beitrag zur Kenntniss des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es sehr schwierig, ein weisses, chemisch ganz reines Kupferchlorür darzustellen, indem dasselbe entweder schon beim Waschen oder aber beim Trocknen unter Aufnahme von Sauerstoff

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

²⁾ Ebendasselbst VIII, 677.

anfangs gewöhnlich gelb, dann grün gefärbt wird. Durch die Beobachtung, dass das Oxydationsprodukt des Kupferchlorürs unter Bildung von Kupferacetat durch Eisessig zersetzt wird, während das Kupferchlorür selbst darin nur sehr schwer löslich ist, gelangte ich zu einer Darstellungsmethode, bei welcher ein farbloses, chemisch ganz reines Produkt resultirt, ohne dass es nöthig ist, das Trocknen unter Licht- und Luftabschluss vorzunehmen. Das nach Fr. Wöhler's Vorschrift¹⁾ durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von gleichen Aequivalenten Kochsalz und Kupfervitriol erhaltene Kupferchlorür wird auf dem Saugfilter zuerst mit wässriger, schwefliger Säure gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und dann so lange mit Eisessig über-gossen, bis das Produkt ganz weiss erscheint und auch im durchfallenden Lichte keine grünliche Färbung zeigt. Die Essigsäure wird nun durch Saugen so viel wie möglich entfernt, das Kupferchlorür zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann im Wasserbade getrocknet, bis kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Noch besser und einfacher kann das Trocknen auf die Weise ausgeführt werden, dass man das Kupferchlorür nach dem Pressen auf Fliesspapier flach ausbreitet und so lange an einem warmen Orte liegen lässt, bis die Essigsäure verdunstet ist. Es ist nicht nöthig, sich bei der Ausführung der Operationen irgendwie zu beeilen, da das Produkt ganz weiss bleibt, wenn nur mit Essigsäure hinlänglich gewaschen wurde. Bei Darstellung grösserer Mengen ist es zweckmässig, nach dem Waschen mit wässriger, schwefliger Säure das Kupferchlorür vom Filter in ein Gefäss zu bringen, durch Decantation so lange mit Eisessig zu waschen, bis derselbe nur sehr wenig grün gefärbt erscheint, das ganz weisse Produkt auf das Filter zu bringen und sodann, wie oben angegeben, weiter zu verfahren. Das so dargestellte Produkt stellt ein rein weisses, aus kleinen, farblosen Tetraëdern bestehendes Pulver dar, das selbst an der Luft und im directen Sonnenlichte tagelang liegen kann, ohne seine Farbe zu verändern. Eine Kupferbestimmung des so dargestellten Präparates ergab folgendes Resultat: 0.5314 g Substanz gaben 0.4266 g Schwefelkupfer = 0.3406 g Kupfer = 64.09 pCt. Kupfer; die Rechnung verlangt 64.10 pCt. Kupfer.

Da vom Kupferchlorür angegeben wird²⁾, dass es durch concentrirte Schwefelsäure in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird, so wollte ich das Kupfer als Sulfat bestimmen; es zeigte sich jedoch, dass Kupferchlorür von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze nur in geringem Grade angegriffen wird.

Missfarbiges, oxydirtes Kupferchlorür kann durch Waschen mit Eisessig oder dadurch wieder farblos gemacht werden, dass man das-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXX, 373.

²⁾ Muspratt's Chemie III. Aufl., IV, 276.

selbe mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, abfiltrirt, mit Essigsäure wäscht und trocknet. Eigenthümlich ist das Verhalten des Kupferchlorürs gegen verdünnte Salpetersäure. Da angenommen wird, dass das Grünwerden des Kupferchlorürs die Folge einer Oxydation desselben ist, so sollte man glauben, dass verdünnte Salpetersäure dieselbe Wirkung hervorbringen müsste, wie feuchte Luft; es zeigt sich jedoch, dass das Kupferchlorür darin bei Lichtabschluss gänzlich farblos bleibt. Das in verdünnter Salpetersäure (etwa 1 : 6) suspendirte Kupferchlorür zeigt sich jedoch äusserst lichtempfindlich. Die Krystalle werden im directen Sonnenlichte schnell schwarz und glänzen nach längerer Einwirkung wie metallisches Kupfer. Diese Thatsache scheint im Widerspruche zu stehen mit Wöhler's Ansicht, nach welcher die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs in Verbindung zu bringen sei mit der Verhinderung des Zutrittes von Sauerstoff durch eine reducirende Flüssigkeit. Wöhler sagt nämlich¹⁾: Dass das weisse Kupferchlorür sich im Sonnenlichte dunkel färbt, ist bekannt²⁾. Am auffallendsten ist diese Empfindlichkeit für das Licht an dem in kleinen Tetraëdern krystallisirten Chlorür wahrzunehmen; sie ist in der That so gross, dass schon nach fünf Minuten die Krystalle im directen Sonnenlichte vollkommen dunkel kupferfarben und metallglänzend werden. Im Sonnenschein beobachtet, sollte man sie für Krystalle von metallischem Kupfer halten. Das Chlorür muss sich dabei zur Verhütung der Oxydation in wässriger, schwefliger Säure befinden.

Ganz dieselben Erscheinungen werden beobachtet, wenn Kupferchlorür in verdünnter Salpetersäure, also in einer oxydirenden Flüssigkeit suspendirt ist.

Unter Eisessig dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, veränderte das Chlorür nach neunmonatlicher Beleuchtung seine Farbe nicht; dabei ging jedoch von dem Salze etwas in Lösung.

Unter verdünnter Schwefelsäure zeigt sich das Kupferchlorür ebenfalls lichtempfindlich, jedoch bei weitem nicht so sehr, wie unter Salpetersäure. Eine concentrirte Lösung von Chlorür in Ammoniak löst, frisch bereitet, ziemlich rasch Cellulose auf und dürfte bei mikroskopischen Untersuchungen zu verwenden sein.

Ein mit Kupferchlorür innig gemengtes Kaliumchlorat giebt beim Erhitzen sehr leicht und rasch seinen Sauerstoff ab. Schon 2 pCt. Kupferchlorür drücken die Zersetzungstemperatur des Kaliumchlorates merklich herab. Bei Gegenwart grösserer Mengen (etwa 1 Th. Kupferchlorür und 5 Th. Kaliumchlorat) von Kupferchlorür geht die Zersetzung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXX, 373.

²⁾ Reines Kupferchlorür verändert, wie oben angegeben, im Sonnenlichte nicht seine Farbe.

stürmisch, jedoch niemals unter Explosion, vor sich; einmal eingeleitet, setzt sich dabei die Entwicklung des Sauerstoffs ohne weiteres Erhitzen eine Zeit lang fort. Bekanntlich wird die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron zur Ausführung der Reactionen auf Kupferoxydul angewendet. In Bezug auf dieselben wird angegeben¹⁾, dass in einer solchen Lösung durch doppelt chromsaures Kali gelbgrünes, chromsaures Kupferoxyd falle. Da ich eben mit der Untersuchung von Kupferchromaten beschäftigt bin²⁾ und sonst in den mir zu Gebote stehenden chemischen Werken nirgend eine Angabe über ein gelbgrünes Kupferchromat sich vorfand, so unterzog ich diesen Körper einer näheren Untersuchung. Es ergab sich, dass in einer Lösung von Kupferchlorür in unterschwefligsaurem Natron durch Kaliumbichromat kein gelbgrüner Niederschlag sich bilde; die Lösung bleibt vielmehr anfangs klar und erst nach und nach setzt sich ein dunkelbraunes Pulver zu Boden. Normales Kaliumchromat bringt gar keine Fällung hervor. Der oben erwähnte, gelbgrüne Körper entsteht in einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlor-natrium, sowohl durch einfaches als durch doppelt chromsaures Kali. Beide Niederschläge, der dunkelbraune und der gelbgrüne, wurden einer Analyse unterworfen.

Braunes Salz. Dasselbe wird, wie oben angegeben, durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in unterschwefligsaurem Natron mit Kaliumbichromatlösung erhalten. Nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelbraunes, amorphes Pulver ab, dessen Ausscheidung durch Erwärmen beschleunigt wird. Dasselbe ist in Salz- und Salpetersäure löslich, in Wasser und Schwefelsäure unlöslich. Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0.5046 g Subst. gaben 0.0551 g $\text{Cu}_2\text{S} = 0.0439 \text{ Cu} = 8.60 \text{ pCt. Cu}$ und 0.2882 g = 0.1976 g Cr = 39.16 pCt. Cr.

II. 0.6974 g Subst. gaben 0.0732 g $\text{Cu}_2\text{S} = 0.0584 \text{ g Cu} = 8.37 \text{ pCt. Cu}$ und 0.4088 $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.2803 \text{ Cr} = 40.19 \text{ pCt. Cr}$.

III. 0.8548 g Subst. gaben 0.2444 g $\text{H}_2\text{O} = 28.58 \text{ pCt.}$ } Directe

IV. 0.8433 g Subst. gaben 0.2282 g $\text{H}_2\text{O} = 27.06 \text{ pCt.}$ } Bestimmung.

Die empirische Formel dieser Substanz wäre demnach: $\text{CuCr}_6\text{O}_{12} + 12\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet		Gefunden			
Cu	63.4	8.07	8.60	8.37	—	—
Cr_6	314.4	40.00	39.16	40.19	—	—
O_{12}	192	24.44	—	—	—	—
$12 \text{ H}_2\text{O}$	216	27.49	—	—	28.58	27.06
	786.8	100.00.				

¹⁾ Muspratt's Chemie IV, 268.

²⁾ Die Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Untersuchung behalte ich mir für einen anderen Zeitpunkt vor.

Da nach Ed. Donath¹⁾ eine Dichromatlösung in einer Lösung von Natriumhyposulfit einen braunen Niederschlag von Chromsuper-oxyd erzeugt, dem nach E. Hintz die Formel $H_2Cr_4O_9$ zukommt, so ist es wahrscheinlich, dass das vorliegende, braune Salz eine Verbindung von Chromsuperoxyd mit Chromoxyd ist, worin die zwei Wasserstoffatome der ersteren durch ein Kupferatom ersetzt sind. Seine Formel wäre demnach: $CuCr_4O_9 \cdot Cr_2O_3 + 12H_2O$.

Beim Erhitzen würde des Salz nach folgender Gleichung zersetzt werden:

$CuCr_4O_9 \cdot Cr_2O_3 + 12H_2O = 3Cr_2O_3 \cdot CuO + (O_2 + 12H_2O)$; das giebt einen Gewichtsverlust von 31.56 pCt. Da die oben angeführte Wasserbestimmung durch Erhitzen der Substanz in einer Kugelhöhle vorgenommen wurde, so konnte mit derselben zugleich die Bestimmung des Gewichtsverlustes verbunden werden. Dieselbe ergab:

I. 0.8548 g Subst. zeigten nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.2762 g;

II. 0.8433 g Subst. zeigten nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.2581 g.

	Berechnet	Gefunden	Mittel
Glühverlust	31.56	32.31 30.60	31.45.

Grünes Salz. Wird eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium mit einem Ueberschusse von normalem Kaliumchromat versetzt, so bildet sich sofort ein schwarzer, dichter Niederschlag, der aber in kürzester Zeit gelbgrün wird; derselbe ist in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich, in Wasser gänzlich unlöslich. Die Analyse des vollständig gewaschenen und bei 110° getrockneten Produktes ergab folgende Resultate:

I.	0.5736 g Subst. gaben	0.3061 $Cu_2S = 0.2444 Cu = 42.60$ pCt. Cu	
II.	0.8816 - - -	0.4688 $Cu_2S = 0.3743 Cu = 42.45$ - Cu	
III.	0.7846 - - -	0.4194 $Cu_2S = 0.3348 Cu = 42.67$ - Cu	
		und 0.2140 $Cr_2O_3 = 0.1467 Cr = 18.69$ - Cr	
IV.	0.6190 - - gaben	0.3244 $Cu_2S = 0.2590 Cu = 41.84$ - Cu	
V.	0.7877 - - -	0.2010 $Cr_2O_3 = 0.1378 Cr = 17.49$ - Cr	
VI.	0.5809 - - -	0.1532 $Cr_2O_3 = 0.1050 Cr = 18.24$ - Cr	
VII.	0.9518 - - -	0.1670 $H_2O = 17.54$ pCt.	} Directe Bestimmung.
VIII.	0.6935 - - -	0.1206 $H_2O = 17.39$ -	
IX.	0.8658 - - -	0.1571 $H_2O = 18.14$ -	

Im Mittel wurden also gefunden:

42.39 Cu
18.14 Cr
17.69 H_2O
21.78 O
<hr/> 100.00.

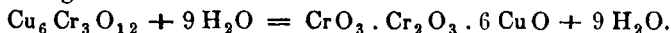
¹⁾ Ztschr. für anal. Chem. XVIII, 78—79, Jan. 1879.

Um nun zu ermitteln, wie viel Chrom als Chromsäure in der Substanz enthalten sei, wurde dieselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Chromsäure darin nach der Methode von Schwarz maassanalytisch mit Eisendoppelsalz bestimmt.

I. 1.1310 g Subst. oxydirten 0.2053 g Eisen; letztere entsprechen 0.1228 g $\text{CrO}_3 = 10.84$ pCt. CrO_3 .

II. 1.0202 g Subst. oxydirten 0.1873 g Eisen; letztere entsprechen 0.1120 g $\text{CrO}_3 = 10.97$ pCt. CrO_3 .

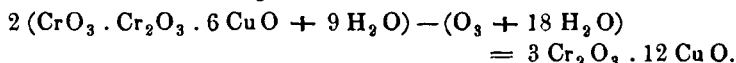
Dem grünen Salze kommt daher die Formel zu:



	Berechnet		Im Mittel gefunden
Cu_6	380.4	42.67	42.39
Cr_3	157.2	17.64	18.14
O_{12}	192	21.53	—
$9 \text{H}_2\text{O}$	162	18.16	17.69
	891.6	100.00.	

	Berechnet	Geunden	
CrO_3	11.26	10.84	10.97.

Beim Erhitzen wird das Salz schwarz gefärbt; es dürfte dabei nach folgender Gleichung zerfallen:



Daraus berechnet sich ein Glühverlust von 20.80 pCt.

I. 0.6935 g Subst. verloren beim Glühen 0.1462 g = 21.08 pCt.

II. 0.7284 - - - - - 0.1552 g = 21.30 - .

	Berechnet	Geunden	
Glühverlust	20.80	21.08	21.30.

Teschen, März 1879.

Laboratorium der k. k. Staatsrealsthule.

233. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- β -sulfonchlorid und über ein neues Trichlornaphtalin.

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Chlornaphtalin beschrieben¹⁾. Im letzten Jahre habe ich diese Untersuchung auch auf die Sulfonchloride des Naphtalins ausgedehnt, was mir von Interesse zu sein schien, da meines Wissens noch Niemand die Einwirkung des freien Chlors auf solche Verbindungen studirt hat.

¹⁾ On Naftalins klorföreningar, Upsala 1877 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 505; ferner diese Berichte X, 1841 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 518.