

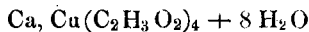
43. Fr. Rüdorff: Ueber das Calciumkupferacetat.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Gelegentlich einer Mittheilung über das optische Verhalten der Mineralien erwähnt Brewster¹⁾, dass er aus ein und derselben Lösung einen grünen, mit blauen Krystallen umgebenen Grünspan erhalten habe, der den Umständen nach gleichmässig erschien, aber sich in optischer Beziehung verschieden verhielt. Eine auf Brewster's Veranlassung von Ure ausgeführte Analyse ergab, dass das blaue Salz eine Mischung von essigsauerm Kupferoxyd mit essigsauerm Kupferoxydkalk sei. In reinem Zustande stellte die blauen Krystalle zuerst Ettling²⁾ dar. Nach ihm erhält man dieselben, wenn man 1 Aeq. neutrales essigsaueres Kupferoxyd mit 1 Aeq. Aetzkalk und etwas Wasser zusammenreibt, das 6—8 fache Wasser hinzufügt, erwärmt und dann soviel Essigsäure hinzugiebt, bis das entstandene Kupferoxydhydrat gelöst ist. Die dunkelgrüne Lösung liess er dann bei 25—37° verdunsten. Die Analyse der Krystalle ergab:

11.59 CaO	=	8.28 Ca
16.47 CuO	=	13.16 Cu
43.87 Essigs.	=	50.50 C ₂ H ₃ O ₂
30.64 Wasser	=	30.64 Wasser
102.57		102.58

aus welchen Zahlen die Formel



hergeleitet wurde.

Nach Messungen von Schabus³⁾ sind die Krystalle quadratisch (P, oP, ∞ P, ∞ P∞; a : c = 1 : 1.032). Obwohl dieses Doppelsalz seitdem wiederholt Gegenstand einer Untersuchung gewesen ist, so scheint doch nach Ettling eine Analyse desselben nicht gemacht worden zu sein, denn selbst bis in die neueste Zeit⁴⁾ wird die Verbindung als 8 Moleküle Wasser enthaltend angenommen.

Um das Verhalten des durch seine schön blaue Farbe und hübsch ausgebildeten Krystalle ausgezeichneten Doppelsalzes auf sein Verhalten bei der Diffusion der Lösung zu untersuchen, war ich genöthigt, dasselbe im Zustande möglichster Reinheit darzustellen und auf seine Reinheit zu untersuchen. Die mit ausgesuchten Krystallen von Hrn. W. Feld angestellten Analysen ergaben ein von Ettling's Angabe nicht un-

¹⁾ Schweigger's Jahrb. der Chemie u. Phys. 33, 342 (1821).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1, 296 (1832).

³⁾ Wien. Acad. Berichte 1850. Juni 59.

⁴⁾ Zeitschr. für physik. Chem. I, 195 u. 221 (1887).

wesentlich abweichendes Resultat. Der Gehalt an Kupfer wurde auf elektrolytischem Wege bestimmt; 4 Versuche ergaben:

Cu	14.16	14.15	14.12	14.19	im Mittel	14.15
Ca	9.12	8.87	9.14	9.15	»	9.03
C ₂ H ₃ O ₂	52.86	52.41			»	52.64

hiernach ist die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet	
		für 6 H ₂ O	für 8 H ₂ O
Cu	14.15	14.16	13.10 pCt.
Ca	9.03	8.94	8.24 »
C ₂ H ₃ O ₂	52.64	52.75	48.81 »
	75.81		
	100.00		
Wasser	24.19	24.15	29.80 »
		100.00	100.00

Aus diesen Ergebnissen der Analyse geht hervor, dass das Salz mit 6 und nicht mit 8 Molekülen Wasser krystallisirt, wie eine Vergleichung der mit beiden Wassergehalten berechneten Zusammensetzung sofort zeigt, also $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ist.

In Bezug auf die Darstellung des Salzes möchte ich darauf aufmerksam machen, dass dasselbe zu den Doppelsalzen gehört, welche nur aus Lösungen krystallisiren, die den einen Bestandtheil im Ueberschuss enthalten. Wenn man das krystallisirte Salz aus heisser Lösung unzu krystallisiren sucht zum Zweck der Reindarstellung, so scheidet sich sowohl beim Abkühlen als auch bei freiwilliger Verdunstung zuerst entweder Kupferacetat allein oder im Gemisch mit dem Doppelsalz und dann erst das Doppelsalz allein aus. In letzterer Lösung fand ich das Verhältniss von Kupferacetat zu Calciumacetat annähernd = 1 : 3 Molekülen. Dieser Umstand ergab für die Darstellung des Doppelsalzes folgendes Verfahren als zweckmässig:

25 g (1 Molekül) Kupferacetat und 66 g (3 Moleküle) Calciumacetat (welches 6 pCt. Wasser enthielt) wurden unter mässigem Erwärmen in 350 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtrirt und der Abkühlung überlassen. Aus derselben schied sich nur das Doppelsalz in schönen Krystallen aus. Nach geringem Eindampfen der Mutterlauge erhielt ich einen zweiten Anschuss von Krystallen. Dampft man die Mutterlauge stärker ein, so scheidet sich neben den blauen Krystallen, zunächst am Rande des Gefässes, Calciumacetat aus. Dieses war der Fall, als der Gehalt an letzterem Salz so stark gestiegen war, dass in der Lösung auf 1 Molekül Kupferacetat 10 Moleküle Calciumacetat kamen.

Ein anderes Verfahren lieferte ein gleiches Resultat: 50 ccm Essigsäure (Acet. conc.) wurden mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd neutralisirt. 150 ccm derselben Essigsäure wurden mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat unter Erwärmen neutralisirt. Beide Lösungen wurden filtrirt und vermischt. Beim Abkühlen scheiden sich nur Krystalle des Doppelsalzes aus.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass, wenn man gleiche Moleküle der beiden Einzelsalze in warmem Wasser löst und die Lösung der Krystallisation überlässt, gerade wie beim Umkrystallisiren des fertigen Doppelsalzes sich erst Kupferacetat und dann erst das Doppelsalz meist vermischt mit Kupferacetatkrystallen und schliesslich das Doppelsalz mit Calciumacetat ausscheidet. Die Krystalle des Doppelsalzes sind bei Zimmertemperatur luftbeständig, selbst über Chlorcalcium verlieren sie in 24—48 Stunden kein Wasser, aber schon bei 60° geht eine merkliche Menge Essigsäure und Wasser fort.

Charlottenburg, den 27. Januar 1888.

44. Karl Seubert: Die Benzylester der chloresubstituirten Essigsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pioner.

Die Benzylester der gechlorten Essigsäuren scheinen bishe nicht dargestellt oder doch noch nicht näher untersucht zu sein. wenigstens finden sich in der chemischen Litteratur keine A hierüber.

Nach Vorversuchen hatte sich die Umsetzung zwischen chlorid und den Kaliumsalzen der betreffenden Säuren, ana von Cannizzaro¹⁾ zur Darstellung des Essigsäurebenzyles geschlagenen Verfahren, hier nicht anwendbar erwiesen, weil substituirt Acetate dabei anderweitige Zersetzungen erleide gegen lieferte die Einwirkung der Chloressigsäuren auf Benzylalko unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure gute Resultate und wurde für alle drei Ester als Darstellungsmethode gewählt. Zu dem Gemisch von Alkohol und Säure in dem von der Theorie verlangt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 246.