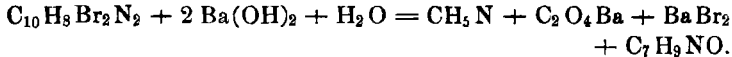


Nimmt man, wie oben auseinandergesetzt, das dritte Zersetzungsproduct des Dibromdehydronicotins als Alkin an, so würde vielleicht die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Die leicht abzuleitenden Schlüsse über die Constitution des Nicotins behalte ich mir bis nach Isolirung des dritten Spaltungsproducts vor.

In hohem Maasse bemerkenswerth ist, dass unter denselben Bedingungen, unter welchen das Dibromdehydronicotin so leicht gespalten wird, das Dibromdioxydehydronicotin keinerlei Zersetzung erleidet.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. Röwer eifrig unterstützt worden.

#### 426. Karl Seubert und G. Rauter: Ueber den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Kupferoxalats und seiner Ammoniakverbindung hatten wir Veranlassung, die Angaben über die Zusammensetzung dieser Salze zu vergleichen, und machten dabei die Wahrnehmung, dass dieselben unter sich und mit unseren Befunden nicht ganz übereinstimmten. Es wurden daher die betr. Salze in dieser Richtung von uns einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen.

Nach Haussmann und Löwenthal<sup>1)</sup> enthält Kupferoxalat bei 100° noch 10.49 pCt. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Löwe<sup>2)</sup> dagegen giebt dem lufttrockenen Salze die Formel  $2\text{CuO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{HO} = \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und bemerkt dazu, dass es auch bei 120° noch nicht ganz wasserfrei sei. Die von uns erhaltenen Ergebnisse bestätigen, wie nachstehend gezeigt werden soll, im Wesentlichen die Angaben von Löwe.

Das Kupferoxalat zu unseren Versuchen wurde durch Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natrium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 89, 108.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Chem. 1860, 243.

oxalat dargestellt und, da es sich seiner feinpulverigen Beschaffenheit wegen nur schwierig auswaschen liess, durch Auflösen in Ammoniak und Eingiessen dieser Lösung in verdünnte Essigsäure gereinigt.

Es stellte nach dem Trocknen ein hellblaues, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes, unfühbares Pulver dar, das sich in Salzsäure, aber nicht in Salpetersäure löste.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes dienten Proben, die theils nur lufttrocken geworden waren, theils ein, bezw. vier Monate über Schwefelsäure gelegen hatten.

Neben dem Gewichtsverlust beim Erhitzen auf bestimmte Temperaturen wurde zur Controle auch der Kupfergehalt bestimmt, meist in der Weise, dass das Salz geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wurde; nur in einem Falle führten wir den Glührückstand durch Abdampfen mit Salpetersäure und Erhitzen in Kupferoxyd über.

Analyse I. Die nur eben lufttrockene Substanz lieferte aus 0.3184 g 0.1212 g Kupfer oder 38.07 pCt. 0.7897 g derselben verloren beim Erhitzen auf 80—90° 0.0310 g oder 3.93 pCt. an Gewicht, bei 130—140° betrug der Gewichtsverlust 0.0365 g oder 4.62 pCt., wobei sich jedoch schon beginnende Zersetzung bemerkbar machte, und bei 170—180° stieg derselbe unter weiter fortschreitender Zersetzung auf 0.0805 g oder 10.19 pCt.

Analyse II. Eine zweite Probe des Salzes, die einen Monat über Schwefelsäure gestanden, lieferte aus 0.5228 g Substanz 0.2049 g oder 39.19 pCt. Kupfer und die gleiche Menge verlor bei 95—105° 0.0114 g oder 2.18 pCt. an Gewicht.

Analyse III. Nach viermonatlichem Stehen über Schwefelsäure verloren 1.8421 g Substanz bei 100° noch 0.0249 g oder 1.35 pCt. an Gewicht und 0.4960 g derselben lieferten 0.2447 g Kupferoxyd, entspr. 39.39 pCt. Kupfer.

Der theoretische Wassergehalt beträgt

$$\begin{aligned} \text{für } \text{Cu C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} &= 5.61 \text{ pCt.} \\ \text{» } \text{Cu C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} &= 10.63 \text{ »} \end{aligned}$$

Die beobachtete Gewichtsabnahme war

$$\text{I. für das lufttrockene Salz } \left\{ \begin{array}{l} \text{bei } 80-90^\circ = 3.93 \text{ pCt.} \\ \text{» } 130-140^\circ = 4.62 \text{ »} \\ \text{» } 170-180^\circ = 10.19 \text{ »} \end{array} \right.$$

II. nach einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure, bei 95—105° = 2.18 pCt;

III. nach viermonatlichem Stehen über Schwefelsäure, bei 100° = 1.35 pCt.

Es stimmt die Gewichtsabnahme daher mit keiner der obenstehenden Formeln überein, wenn man berücksichtigt, dass in den Fällen,

in welchen 4.62 und 10.19 pCt. Gewichtsverlust beobachtet wurden, die Substanz schon deutliche Zersetzung zeigte.

Einen sichereren Schluss auf die Zusammensetzung des Salzes gestattet die Bestimmung des Kupfergehaltes. Derselbe berechnet sich für

$\text{CuC}_2\text{O}_4$	zu	41.85 pCt. Kupfer
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	»	40.64 »
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	»	39.50 »
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	»	37.40 »

Für das lufttrockene Salz ergab sich derselbe zu 38.07 pCt., für das einen Monat über Schwefelsäure getrocknete zu 39.19, nach vier Monaten 39.39 pCt. In den beiden letzten Fällen entspricht also der Kupfergehalt hinreichend genau der Formel  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Bezogen auf die in höherer Temperatur getrockneten Substanzen ergibt sich der Gehalt an Kupfer

	bei 80—90°	95—105°	100°
Cu	39.62	40.07	39.93 pCt.

Es stimmt also hier am ehesten auf ein Salz der Zusammensetzung  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ .

Es hat sich demnach Folgendes ergeben:

Das gefällte Kupferoxalat enthält lufttrocken etwas weniger als 1 Molekül Wasser; bei längerem Stehen über Schwefelsäure entspricht es der Formel  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ebenso das bei 80—90° getrocknete Salz. Zwischen 95 und 105° geht der Wassergehalt auf  $\frac{1}{4}$  Molekül zurück; dieser Rest lässt sich durch Erhitzen nicht austreiben, ohne dass gleichzeitig eine tiefgreifende Zersetzung des Salzes beginnt. Die beständigste Form des wasserhaltigen Kupferoxalates ist demnach  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

#### Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak oder Cuprioxalat-Ammoniak.

Löst man oxalsaures Kupfer im Ueberschuss von Ammoniak auf und lässt die tiefblaue Lösung eindunsten, so scheiden sich dunkelblaue, anscheinend trikline Krystalle aus, denen Vogel<sup>1)</sup> die Formel  $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{HO} = \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt.

Dieselben werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von hellblauem Cuprioxalat zersetzt; beim Kochen fällt schwarzes Kupferoxyd. Beim Liegen an der Luft zerfallen die

<sup>1)</sup> Handwörterbuch der Chemie von Liebig etc. Bd. V, 799; Beilstein, Handbuch der org. Chem. 2. Aufl. Bd. I, 582.

Krystalle unter Abgabe von Wasser und Ammoniak zu einem hellblauen Pulver; rascher tritt diese Zersetzung beim Stehen des Salzes über Schwefelsäure ein, doch betrug auch hier selbst bei längerer Dauer der Gewichtsverlust nicht mehr als 20.33 pCt., während derselbe bei völligem Entweichen von Wasser und Ammoniak den Betrag von 25.61 pCt. hätte erreichen müssen. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass bei diesem Punkte zwar alles Wasser abgegeben war, die Substanz jedoch noch Ammoniak enthielt.

Die zur Kontrolle vorgenommene Kupferbestimmung deutete jedoch auf eine andere Zusammensetzung des Salzes als die der obigen Formel entsprechende hin, weshalb eine ausführliche Analyse geboten erschien:

In Anal. I wurde der Kupfergehalt durch Glühen des Salzes im bedeckten Tiegel, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und elektrolytische Ausfällung des Kupfers ermittelt.

0.5722 g Substanz lieferten 0.1637 g oder 28.61 pCt. Kupfer.

In den Anal. II und IV wurde die Substanz anhaltend mit Natronlauge gekocht, von dem abgeschiedenen Kupferoxyd abfiltrirt und aus dem Filtrat die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt, nach dem Glühen der Aetzkalk gewogen und auf den Rest der Oxalsäure,  $C_2O_4$ , umgerechnet.

Es wurden so erhalten:

Anal. II: Aus 0.9779 g Salz 0.2479 g Calciumoxyd, entsprechend 39.83 pCt. Oxalsäurerest,  $C_2O_4$ ;

Anal. IV: Aus 0.5843 g Salz 0.1475 g Calciumoxyd, entsprechend 39.66 pCt. Oxalsäurerest.

Bei diesem Versuch wurde ferner das abgeschiedene Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch gefällt.

Aus 0.5843 g Substanz wurden erhalten 0.1675 g Kupfer oder 28.67 pCt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks endlich wurde die Substanz unter Zusatz von Weinsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst, um das Stossen zu verhüten, das Ammoniak durch Kochen ausgetrieben und in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Das entstandene Chlorammonium wurde in Ammoniumplatinchlorid übergeführt und als solches gewogen.

Aus 1.1009 g Substanz wurden 2.2107 g  $(NH_4)_2PtCl_6$  erhalten, entspr. 15.44 pCt. Ammoniak.

Aus den analytischen Ergebnissen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Zusammensetzung des Salzes der Formel  $CuC_2O_4 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$  entsprach, wie nachstehende Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe zeigt:

	Berechnet für $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Cu	28.60	28.61	—	—	28.67 pCt.
$\text{C}_2\text{O}_4$	39.74	—	39.83	—	39.66 »
2 $\text{NH}_3$	15.40	—	—	15.44	— »
2 $\text{H}_2\text{O}$	16.26	—	—	—	— »
	100.00				

Das Material zu den Analysen I und II war durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung, dasjenige zu III und IV durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der Auflösung von Cuprioxalat in concentrirtem Ammoniak erhalten worden.

#### Cuprioxalat-Pyridin.

Rührt man trockenes oxalsaures Kupfer mit Pyridin zusammen, so ballt sich das vorher pulverige Salz rasch zusammen, nimmt einen rein himmelblauen Farbenton an und erweist sich nun bei der Betrachtung unter dem Mikroskop nicht mehr amorph, sondern als aus kleinen, fast farblosen, durchsichtigen Säulchen bestehend.

Nach dem Abgiessen des überschüssigen Pyridins und Abpressen zwischen Filtrirpapier bildet das neue Salz ein hellblaues Pulver, das stark nach Pyridin riecht, beim Liegen an der Luft oder gelindem Erwärmen solches abgibt und bei etwa  $130^\circ$  sich zu zersetzen beginnt, bei stärkerem Erhitzen aber mit stark russender, gelber, grünesäumter Flamme verbrennt.

Die Analyse des Salzes durch Bestimmung des Kupfers und der Oxalsäure ergab Werthe, welche darauf hinweisen, dass dasselbe analog der Ammoniakverbindung 2 Mol. Pyridin enthält. Bei längerem Liegen an der Luft, sowie beim Aufbewahren der Substanz über Schwefelsäure trat schliesslich Gewichtskonstanz ein und die beiden Proben enthielten dann fast genau gleichviel Kupfer bezw. oxalsaures Kupfer.

	Berechnet für $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
$\text{CuC}_2\text{O}_4$	48.91	52.90	52.86 pCt.

Bestimmung I wurde mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz, II mit einem Präparat ausgeführt, das vier Monate an der Luft gelegen hatte.