

700. C. Scheibler. Le titrage des solutions sucrées par la détermination de leurs densités à la température de 15°. Berlin 1891.
701. Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845 mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler, sowie wissenschaftlichen Nachweisen. Herausgegeben von Justus Carriere. München, Leipzig 1893.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

J. V.
W. Will.

Mittheilungen.

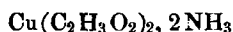
502. F. Foerster: Einige Beobachtungen über Kupferacetatammoniak und Kupferacetatpyridin.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 24. Oktober.)

Im Folgenden soll über einige Beobachtungen Bericht erstattet werden, welche am Kupferacetatammoniak gemacht wurden, da beim Arbeiten mit dieser Verbindung sich die darauf bezüglichen Angaben der Literatur mehrfach als ungenau erwiesen; im Anschluss daran werden einige Versuche beschrieben, welche die Darstellung von Pyridinverbindungen des Kupferacetats zum Gegenstande hatten.

1. Kupferacetatammoniak.

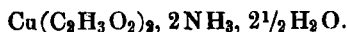
Versetzt man eine wässrige Lösung von Kupferacetat mit überschüssigem Ammoniak und dampft die tiefblaue Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man schiefwinkelige, schön violett gefärbte Prismen von Kupferacetatammoniak. Bei dieser Art der Darstellung findet stets eine Abscheidung von sehr fein vertheiltem Kupferoxyd statt, welche sich allerdings leicht auf ein Minimum beschränken lässt. Will man auch dies vermeiden, so löst man unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak Kupferacetat in 93-procentigem Alkohol; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols krystallisirt das Kupferacetatammoniak alsbald im Zustande völliger Reinheit aus; das Salz lässt sich aus starkem Alkohol gut umkrystallisiren, wobei es in kurzen Prismen oder schiefen Octaëdern auftritt, und wird, ohne Zersetzung zu erleiden, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden		
Cu	63.6	29.50 pCt.	29.56	29.47	29.69 pCt.
(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	118	54.73 »	54.60	—	— «
2NH ₃	34	15.77 »	15.50	15.20	— «
	215.6	100.00 pCt.			

Vor längerer Zeit schon hat H. Schiff¹⁾ eine Kupferacetat-ammoniakverbindung beschrieben, welche er durch Eindunsten der wässrigen, ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, und welcher er nach der Analyse die Zusammensetzung Cu(C₂H₃O₂)₂, 2NH₃, 2H₂O zuschreibt. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt ich etwas abweichende Ergebnisse. Je nach dem Ammoniakgehalt der Lösungen ist die Concentration, bei welcher sie krystallisiren, eine verschiedene. Aus sehr concentrirten Lösungen scheiden sich beim Eindunsten an der Luft grosse octaëdrische Krystalle der oben beschriebenen wasserfreien Verbindung ab; aus verdünnteren Lösungen erhielt ich, wenn ich sie allmählich verdunstete, eine wasserhaltige Substanz, deren Zusammensetzung gelegentlich gut zu der von Schiff gegebenen Formel stimmte. Wurden aber die von der ersten Krystallisation abfallenden Mutterlaugen aufs Neue eingedunstet, so entstanden Krystalle, deren Wassergehalt erheblich grösser war, als er nach der Schiff'schen Formel hätte sein müssen; derselbe blieb, als wiederum aus der Mutterlauge eine neue Krystallisation abgeschieden wurde, unverändert und entsprach der Formel



Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab nämlich in verschiedenen Präparaten:

	I.	II.	III.
Cu	24.37	24.10	24.52 pCt.
H ₂ O	17.35	—	16.32 «
Berechnet für			Berechnet für
Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , 2NH ₃ , 2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O			Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , 2NH ₃ , 2H ₂ O
24.40			25.27 pCt.
17.27			14.31 «

Auch in dem unter III. verzeichneten Präparat, welches erheblich länger als zum Trocknen nöthig an der Luft gelegen hatte und schon deutliche Zeichen von Verwitterung aufwies, wurden noch 2 pCt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 43.

Wasser mehr gefunden, als nach Schiff berechnet war. Es scheint also, dass das von diesem Forscher analysirte Präparat, ebenso wie solches gelegentlich an den von mir dargestellten der Fall war, noch kleine Mengen des wasserfreien Körpers enthalten hat, welche um so eher unbemerkt bleiben konnten, als sie sich dem Auge in keiner Weise offenbaren.

Die wasserhaltige Verbindung bildet rein blau gefärbte bald feine, bald breite Nadeln, welche in vacuo über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren und dabei die violette Farbe des wasserfreien Salzes annehmen. Auch durch Umkrystallisiren aus starkem oder mässig verdünntem Alkohol kann die erstere Substanz in die letztere übergeführt werden. Auch Schiff hat seine wasserhaltige Verbindung aus Spiritus umkrystallisirt; er giebt jedoch nicht an, dass das Salz dabei eine Veränderung erfährt. Die so von Schiff erhaltenen Krystalle sind von Friedel gemessen worden. Dieselben ähneln dem Augenschein nach sehr den von mir dargestellten wasserfreien Krystallen, doch kann erst ein genauer krystallographischer Vergleich, welchen Hr. Dr. Fromm freundlichst übernommen hat, über die Identität beider Präparate entscheiden.

Kupferacetatammoniak löst sich in ganz wenig Wasser mit tief blauer Farbe klar auf. Stellt man es unter eine Glocke über Wasser, so zerfließt es nach längerer Zeit. Verdünnt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung, so geseht sie zu einer hellblauen Gallerte, welche sich mit der Zeit in ein feines Pulver verwandelt. Dasselbe stellt ein basisches Kupferacetat vor, da die überstehende, noch stark blau gefärbte Lösung freies Ammoniak enthält. In ganz ähnlicher Weise zersetzt sich Kupferacetatammoniak an feuchter Luft und zwar das wasserhaltige Präparat auch schon, bevor es sein Wasser verloren hat. Die Krystalle zerfallen dabei in ein hellblaues Pulver unter langsamer Abgabe von Ammoniak; ist nach mehreren Wochen schliesslich Gewichtsconstanz eingetreten, so finden sich in dem alsdann verbliebenen Rückstande nur noch kleine Mengen von Ammoniak vor.

Rascher als über Wasser zerfließt Kupferacetatammoniak, wenn es über wässrige Ammoniakflüssigkeit unter eine Glocke gestellt wird; aus der so entstehenden sehr concentrirten Lösung scheidet sich, wie oben schon erwähnt, beim Eindampfen die wasserfreie, 2 Moleküle Ammoniak enthaltende Verbindung aus. Auch wenn eine Lösung derselben in überschüssigem wässrigem oder alkoholischen Ammoniak in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali eingedunstet wird, erhält man stets nur die Ausgangssubstanz zurück. Dass jedoch das Kupferacetat sich auch mit mehr Ammoniak, als in den vorbeschriebenen Verbindungen enthalten ist, zu vereinigen vermag, zeigt folgender Versuch:

Leitet man trockenes Ammoniakgas über getrocknetes ¹⁾ Kupferacetat, so wird jenes unter starker Wärmeentwicklung absorbiert. Dabei neigte aber das Kupferacetat dazu, zusammenzubacken, sodass leicht ein Theil desselben der Einwirkung des Ammoniaks entzogen wird. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als die Verbindung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, 2NH_3 mit getrocknetem Ammoniak behandelt wurde. Auch hier gab sich eine freilich geringe Wärmeentwicklung zu erkennen, und die Substanz färbte sich rein blau, während die Gewichtszunahme anfangs schnell, später immer langsamer erfolgte; als nach mehreren Stunden das Gewicht der Substanz constant blieb, hatte dieselbe um 12.80 pCt. zugenommen, während einem Hinzutritt von 1 bezw. 2 Molekülen Ammoniak eine Gewichtsvermehrung um 7.9 bezw. 15.8 pCt. entsprechen würde. Es scheint also eine Verbindung von der Zusammensetzung



wohl existenzfähig zu sein, unter den gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ist dieselbe aber auch in einer Ammoniakatmosphäre bereits stark dissociirt. An der Luft ist sie ganz unbeständig: leitet man über die durch Absorption von Ammoniak erhaltene blaue Verbindung mehrere Stunden lang trockene Luft, so verliert sie, während sie sich violett färbt, alles aufgenommene Ammoniak, welches in vorgelegter Normalsäure aufgefangen und zur Controlle bestimmt wurde; die Gewichtsabnahme betrug 0.1048 g, die Menge des in der Vorlage absorbierten Ammoniaks 0.1037 g. Die vom Kupferacetatammoniak noch aufgenommene Ammoniakmenge genügt nicht, die Zersetzung der Substanz durch Wasser zu verhindern; auch Alkohol zerlegt letztere, indem sie sich beim Uebergiessen mit diesem Lösungsmittel violett färbt, und Ammoniak in den Alkohol übergeht.

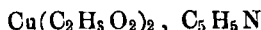
¹⁾ In der Literatur findet man fast allgemein, dass Kupferacetat sein Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100° verliere und dabei weiss werde. Diese Angabe, welche ich auf ihren Ursprung nicht zurückzuverfolgen vermochte, erwies sich auf Grund meiner Beobachtungen als ungenau. Krystallisirtes Kupferacetat, welches 31.65 pCt. Kupfer enthielt — die Formel $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ verlangt 31.75 pCt Kupfer — änderte in vacuo über Schwefelsäure sein Gewicht nicht, wie solches auch schon vor geraumer Zeit von Roux angegeben wurde (Ann. d. Chem. 60, 316.) Bei 100° hingegen verliert es langsam, rascher bei 105° vollständig sein Krystallwasser; zu einer völligen Gewichtsconstanz gelangt man jedoch auch bei 100° nicht, da allmählich eine weitere, tiefer greifende Zersetzung stattfindet. Die Angabe von Roux, dass Kupferacetat erst bei 140° entwässert werden kann, findet dadurch also keine Bestätigung. Beim Trocknen färbt sich das Salz auch nicht weiss, sondern bleibt grün. Der Einwand, es könne in dem grünen Körper schon ein Zersetzungsprodukt vorliegen, fand dadurch seine Widerlegung, dass derselbe den berechneten Gehalt an Essigsäure aufwies.

Ein Kupferacetatammoniak, welches weniger Ammoniak enthält, als der Formel $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{NH}_3$ entspricht, konnte nicht erhalten werden. Beim Erhitzen auf 100° giebt die genannte Verbindung langsam und stetig ihr Ammoniak bis auf sehr kleine Mengen ab, ohne dass, etwa nach Entweichen von 1 Molekül Ammoniak, eine Unterbrechung der Stetigkeit stattfindet.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen richtete ich auch mein Augenmerk auf die Darstellung eines dem Kaliumkupferacetat $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{K}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2, 12\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ etwa entsprechenden Ammoniumdoppelsalzes. Ein solches existirt allerdings, wie daraus hervorgeht, dass Kupferacetat in einer concentrirten Lösung von Ammoniumacetat erheblich leichter löslich ist, als in reinem Wasser. Der Isolirung des Salzes stellen sich jedoch Schwierigkeiten entgegen, insofern dasselbe nur in stark überschüssiger concentrirter Ammoniumacetatlösung beständig ist und wegen seiner grossen Löslichkeit von gleichzeitig mitauskrystallisirendem essigsauerm Ammonium nicht getrennt werden konnte. Das Salz besitzt eine blaue Farbe; um es neben Ammoniumacetat krystallisirt zu erhalten, muss man die Lösung beim Eindampfen stark essigsauer halten; unterlässt man dies, so krystallisirt wasserfreies Kupferacetatammoniak in reichlicher Menge und im Zustande grosser Reinheit aus; das so erhaltene Präparat enthielt 29.47 pCt Kupfer, während die Rechnung 29.50 pCt. Kupfer verlangt. Die Verbindung entsteht, indem das in der Lösung befindliche Kupferacetat das beim Eindampfen aus dem Ammoniumacetat sich abscheidende Ammoniak bindet, während Essigsäure entweicht.

II. Kupferacetatpyridin.

Eine wässrige oder alkoholische Lösung von Kupferacetat färbt sich auf Zusatz von Pyridin rein blau; dampft man sie ein, so scheiden sich smaragdgrüne, glänzende, sechsseitige Tafeln und kurze Prismen ab, welche die Zusammensetzung



besitzen. Die Analyse ergab nämlich:

	Berechnet				Gefunden
Cu	24.30	24.35	24.30	— pCt.	24.40 pCt.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	—	—	—	30.13 »	30.31 »

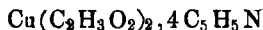
Die verschiedenen analysirten Präparate wurden aus alkoholischer oder wässriger Lösung erhalten, und zwar aus letzterer sowohl durch Eindampfen auf dem Wasserbade als auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die Pyridinbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Pyridin durch Destillation mit Natronlauge aus der Verbindung

¹⁾ Rammelsberg, Jahresber. d. Chem. 1855, 503.

abgeschieden und das Destillat unter Anwendung von Congopapier als Indicator mit Normalschwefelsäure titrirt wurde¹⁾.

Die Verbindung behält beim Liegen an der Luft oder in vacuo über Schwefelsäure ihr Gewicht unverändert bei; bei 100° erleidet sie eine geringe Zersetzung. In heissem Wasser ist der Körper unzersetzt löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; nur bei längerem Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines feinen hellfarbigen Pulvers, und es entweicht Pyridin. Auch aus Alkohol lässt sich der Körper umkrystallisiren, doch entstehen beim Erwärmen desselben mit dem Lösungsmittel stets nicht unerhebliche Mengen amorpher, bräunlich gefärbter Zersetzungsproducte.

In der Erwartung, eine dem Kupferacetatammoniak in seiner Zusammensetzung entsprechende Pyridinverbindung darstellen zu können, verrührte ich, ähnlich wie es von Seubert und Rauter²⁾ für die Darstellung von Kupferoxalatpyridin angewandt wurde, fein gepulvertes Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin. Es entstand ein blaues Salz, welches rasch zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Der Kupfergehalt der so gewonnenen Substanz betrug 12.55 pCt.; dies zeigt, dass die blaue Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist, welche 12.73 pCt. Kupfer verlangt. In Wasser löst sich der Körper leicht mit blauer Farbe auf; andere Lösungsmittel spalten alsbald Pyridin ab und führen wieder zu der grünen Verbindung zurück. Das Gleiche geschieht, wenn man die Verbindung an der Luft liegen lässt; es werden 3 Moleküle Pyridin abgegeben, was einen Gewichtsverlust von 47.6 pCt. bedeutet. In der That verlor eine Probe des Körpers an der Luft 47.9 pCt., ehe Gewichtconstanz eintrat. Dabei erfolgt die Pyridinabgabe ganz regelmässig, so dass auf die Existenz einer Zwischenverbindung von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ nicht geschlossen werden kann.

Während in den ihrer Zahl nach freilich geringen Fällen, in denen bisher Pyridinverbindungen von Kupfersalzen dargestellt wurden, wie vom Sulfat, Dithionat³⁾ und Oxalat⁴⁾ die moleculare Menge des darin enthaltenen Pyridins derjenigen des Ammoniaks in den analogen Ammoniakverbindungen entsprach, ist also Aehnliches nur bei den unbeständigen Pyridin- und Ammoniakverbindungen des Kupferacetats vorhanden, welche 4 N H₃ bez. 4 C₅H₅N enthalten, jedoch nicht mehr

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, amtliche Verordnungen und Erlasse, S. 37.

2) Diese Berichte XXV, 2895.

3) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. 33, 505.

4) Seubert und Rauter, a. a. O.

für die unter gewöhnlichen Verhältnissen allein beständigen Körper mit 2NH_3 bez. mit $1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ebenso wie die im Kupfersalz vorhandene Säure auf die mit demselben in Verbindung tretende Anzahl von Ammoniakmolekülen von bestimmendem Einflusse ist, so können auch, je nach der Natur der Basen, an ein und dasselbe Kupfersalz wechselnde Mengen verschiedener Basen herantreten. Schliesslich sei noch daran erinnert, dass ein Farbübergang, wie er oben für die beiden Pyridinverbindungen des Kupferacetats beschrieben ist, auch bei gewissen Ammoniakverbindungen des Kupfers schon beobachtet ist: so geht das grüne Salz $\text{Cu}_2\text{Cy}_2, \text{CuCy}_2, 4\text{NH}_3$ durch überschüssiges Ammoniak in die blaue Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cy}_2, \text{CuCy}_2, 6\text{NH}_3$ über¹⁾.

Die beschriebenen Versuche wurden bei Gelegenheit einer an der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchung über gewisse schädliche Ausscheidungen angestellt, welche die vielfach zum Füllen von Thermometern angewandten blauen, alkoholischen Flüssigkeiten mit der Zeit öfters in den Instrumenten hervorrufen. Diese Lösungen erhalten ihre Farbe durch Kupferacetatammoniak; die Ausscheidungen bestehen aus basischen Kupferacetaten oder aus Kupferoxyd und werden durch das von den oft sehr schlechten Thermometergläsern abgegebene Alkali erzeugt. Auf welche Weise die Lösungen hergestellt werden müssen, damit die Entstehung der genannten Ausscheidungen vermieden wird, soll später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Charlottenburg, den 20. November 1892.

Chemisches Laboratorium der physikalisch-technischen
Reichsanstalt.

503. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Dichloracetons.

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das von dem Einen von uns in einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone²⁾ beschriebene Diphenylsulfonaceton, welches u. A. auf Grund seines

¹⁾ Michaelis, Anorg. Chemie III, 887.

²⁾ Journal für praktische Chemie (N. F.) XXXVI, 403; i. A., diese Berichte XXI, Ref. 101.