

134. Fr. Bullheimer und E. Seitz: Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

In der vorigen Abhandlung über Kupferoxyd-Alkalitartrate<sup>1)</sup> wurde bereits hervorgehoben, dass zwei Reihen solcher Verbindungen existiren, nämlich solche, in denen auf 1 Cu 2 Weinsäure und solche, in welchen auf 1 Cu 1 Weinsäure enthalten ist. Die Ersteren wurden dann näher beschrieben, während die Letzteren Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bilden sollen.

Die Kupferoxyd-Alkalimonotartrate entstehen im allgemeinen entweder durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4-procentiger Alkalilauge bei Vermeidung einer über 50° hinausgehenden Erwärmung oder durch etwa 1-stündiges Digeriren einer concentrirten, neutralen Alkalitartratlösung mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd<sup>2)</sup> bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade. Vermischt man die auf die eine oder andere Weise erhaltene, klare, tiefblaue Kupferlösung mit soviel einer Mischung von gleichen Theilen Methyl- und Aethyl-Alkohol, dass die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet, und bringt dann in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator, so bekommt man die betreffende Verbindung in Form kleiner, wohlausgebildeter Krystalle. Auch Ueberschichtung der erkalteten Lösung mit Alkohol führt zum Ziel, directes Ausfällen der Verbindung mit Alkohol ist nicht zweckmässig, denn man erhält dabei das Salz amorph und mit wechselndem Wassergehalte.

Von der Rechts- und Links-Weinsäure konnten nur die Natriumverbindungen erhalten werden, die anderen Alkalisalze zeigten grosse Zersetzbarkeit. Dagegen erwiesen sich die Racemate durchweg als beständiger und leichter darstellbar.

Kupferoxyd-Natriummonotartrat,  $C_4H_2O_6CuNa_2 + 2H_2O$ .

Man erhält dieses Salz aus Kupfertartrat und überschüssiger, carbonatfreier Natronlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren. Es bildet kleine, hellblaue, fettglänzende Kryställchen, welche sich in Wasser mit alkalischer Reaction leicht auflösen. Zur Reinigung dieser Verbindung wurde, wie auch bei den nachstehenden, folgender Weg mit Vortheil eingeschlagen: Nach dem Abgiessen der überstehenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2347.

<sup>2)</sup> Man stellt das Kupferhydroxyd zweckmässig in folgender Weise dar: Aus heisser Kupfervitriollösung wird mit Ammoniak basisches Sulfat gefällt und Letzteres mit kalter concentrirter Natronlauge zersetzt. Das Auswaschen erfolgt durch Decantation.

alkoholischen Lösung wurden die Krystalle zuerst mit stark verdünntem Alkohol durchgeschüttelt, dann mit 96-procentigem und schliesslich mit absolutem Alkohol gewaschen und zwar so lange, bis die alkalische Reaction verschwunden war; das endgültige Trocknen erfolgte im Exsiccator über Aetzkali. Die Ausführung der Analyse geschah in derselben Weise wie bei den Ditartraten. Bei der Krystallwasserbestimmung wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen selbst auf  $120^{\circ}$  nur ein Theil des Wassers entfernt werden konnte, während ein Rest hartnäckig zurückgehalten wurde und erst bei so hoher Temperatur entwich, dass gleichzeitig eine tiefergreifende Zersetzung eintrat.

Ber. C 16.49, H 2.06, Cu 21.65, Na 15.80.

Gef. » 16.69, » 2.68, » 21.58, » 15.69.

Die Wasserbestimmung ergab nach längerem Erhitzen bis zu  $130^{\circ}$  11.71 pCt.  $H_2O$  [berechnet für  $2H_2O$ : 12.36 pCt.]. Bei  $105^{\circ}$  war nur die einem Mol. Wasser entsprechende Menge weggegangen.

Die Verbindung hatte durch das Entwässern eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten. Die Farbe war von Blau in Olivengrün übergegangen und auch die wässrige Lösung zeigte nicht mehr die bekannte, tief blaue Färbung der alkalischen Kupferlösungen, sondern eine grüne. Nach Verlauf zweier Tage, oder schneller beim Erwärmen, wurde die grüne Lösung wieder blau.

Das entsprechende Linkstartrat wurde in genau derselben Weise erhalten und verhielt sich dem vorstehenden Rechtstartrate ganz ähnlich.

Ein Kupferoxyd-Natriummonoracemat von der Zusammensetzung  $C_4H_2O_6CuNa_2 + 4H_2O$  ist bereits von Werther<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden.

Kupferoxyd-Kaliummonoracemat,  $C_4H_2O_6CuK_2 + 3H_2O$ .

Dieses Salz wurde in Form kleiner, blauer, glänzender Krystalle wie das oben beschriebene Natriumsalz dargestellt. Die Analyse ergab:

Ber. C 14.07, H 2.34, Cu 18.62, K 22.87.

Gef. » 13.88, » 2.40, » 18.53, » 22.92.

Krystallwasser durch Erhitzen auf  $120^{\circ}$ :

Ber.  $H_2O$  15.83. Gef.  $H_2O$  15.26.

Dieses Salz besitzt, abgesehen von einer etwas geringeren Löslichkeit in Wasser, ganz die Eigenschaften der Natriumverbindung. Alle Versuche, die entsprechenden Rechts- und Links-Kaliumtartrate darzustellen, scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 52, 301.

Kupferoxyd-Lithiummonoracemat,  $C_4H_2O_6CuLi_2 + 4H_2O$ .

Aus neutralem Lithiumracemat und der berechneten Menge frisch bereitetem Kupferhydroxyd wurden nach der eingangs angegebenen allgemeinen Darstellungsmethode kleine, seidenglänzende, himmelblaue Krystalle erhalten. Die Analyse bestätigte obige Zusammensetzung:

Ber. C 16.27, H 3.39, Cu 21.53, Li 4.74.

Gef. » 16.38, » 3.85, » 21.79, » 4.82.

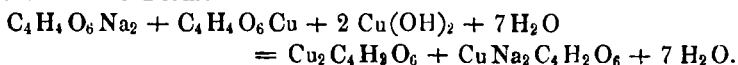
Das Krystallwasser entwich, trotz längeren Erhitzens auf  $120^\circ$ , nur zum Theil; statt 24.40 pCt. ( $= 4H_2O$ ) waren nur 17.73 pCt. ( $= 3H_2O$ ) weggegangen.

Rechts- resp. Links-Lithiumtartrat wurde nicht erhalten.

Ein, den Alkalimonotartraten analog zusammengesetztes Kupferoxyd-Ammoniumtartrat konnte nicht dargestellt werden. Man bekam stets entweder das früher schon beschriebene Kupferoxyd-Cupritetrammoniumtartrat oder einen Körper, dessen Zusammensetzung zwar nicht ganz constant war, jedoch derjenigen eines Kupferoxyd-Cupriammoniumtartrats,  $C_4H_2O_6Cu(NH_3)_2Cu + 4H_2O$ , sehr nahe kam. Kocht man eine neutrale Ammoniumtartratlösung mit einem Ueberschuss von noch etwas feuchtem Kupferhydroxyd, so erhält man bisweilen eine blaugrüne Lösung, welche schon während des Erkaltens dunkelgrüne, glasglänzende, spröde Krystalle abscheidet. In den meisten Fällen jedoch entsteht eine tiefblaue Lösung, aus welcher nichts auskrystallisirt. Die Löslichkeit des Kupferhydroxyds scheint in diesem Falle sehr von der Darstellungsweise abhängig zu sein. Ein sicher zum Ziele führender Weg wurde nicht ermittelt.

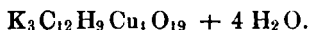
Eine dritte Klasse von Kupferoxyd-Alkalitartraten entsteht, wenn man Kupfertartratlösung so lange mit Alkalicarbonat oder Alkalihydroxyd versetzt, bis genau neutrale Reaction eingetreten ist. Die so entstehenden Lösungen sind von denjenigen der früher beschriebenen Salze durchaus verschieden. Sie sind blaugrün gefärbt, neigen ziemlich stark zur Selbstzersetzung und sind schwer zur Krystallisation zu bringen.

Alkohol fällt den betreffenden Körper zwar vollständig in Gestalt blauer Flocken aus, jedoch in unreinem Zustande, da sich stets Alkalitartrat mitabscheidet. Es ist uns nicht gelungen, eine einheitliche derartige Verbindung zu isoliren. Werther<sup>1)</sup> beschreibt ein solches Salz, das er durch Eintragen von Cupritartrat in siedend-heisse Sodälösung und nachheriges Fällen mit Alkohol dargestellt hatte, und giebt ihm die Formel:



<sup>1)</sup> Jahresbericht 1844, 432.

In jüngster Zeit machten Masson und Steele<sup>1)</sup> Mittheilung über ähnliche Verbindungen, welche sie aus 4 Mol.-Gew. Cupritartrat und 5 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd durch Fällen mit Alkohol erhielten. Auf Grund ihrer Analysen geben sie z. B. für das Kaliumsalz folgende Zusammensetzung an:



Sie bezeichnen diese Salze irrthümlicher Weise als die blauen Körper der Fehling'schen Lösung. Dass dies nicht zutrifft, ersieht man schon aus der Farbe einer solchen neutralen Lösung, welche, wie bereits bemerkt, grünblau ist und erst auf Zusatz von Alkalilauge in das bekannte Tiefblau der Fehling'schen Lösung übergeht.

Besonders charakteristisch ist noch für diese Verbindungen ihre Beständigkeit gegen Kohlensäure; die Salze der beiden anderen Klassen werden, wenn man in ihre Lösung Kohlendioxyd einleitet, zersetzt.

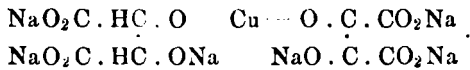
#### Betrachtungen über die Constitution der Kupferoxyd-Alkalitartrate.

Von verschiedenen Oxy Säuren ist es längst bekannt, dass sie im Stande sind, bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses Kupferhydroxyd in Lösung zu halten. Die Menge des gelösten Kupferhydroxyds ist nach den bisher gemachten Erfahrungen abhängig von der Anzahl der vorhandenen alkoholischen Hydroxylgruppen, und es sind z. B. von Aepfelsäure oder Citronensäure 2 Mol.-Gew. erforderlich, um 1 Aequivalent  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Lösung zu halten, während von der Weinsäure schon 1 Mol.-Gew. genügt. Hieraus kann man schliessen, dass gerade diese alkoholischen Hydroxylgruppen mit dem Kupferhydroxyd in Reaction treten, wobei 2 H durch 1 Cu ersetzt werden. Der neben der Hydroxylgruppe noch vorhandene Wasserstoff scheint ohne wesentlichen Einfluss zu sein, denn die zweifach phenylirte Glykolsäure besitzt ebenfalls ein nicht unbedeutendes Lösungsvermögen für frisch gefälltes Kupferhydroxyd.

Sehr wesentlich für die Entstehung einer alkalischen Kupferlösung ist die Gegenwart von Alkali. Es ist nicht nöthig, dass ein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, sondern es genügt schon die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge, wie aus der Existenz der sogenannten Kupferoxyd-Alkalimonotartrate ersichtlich ist. Auch die mehrwerthigen Alkohole, wie z. B. Glycerin, vermögen nur unter Mithilfe von Alkali Kupferhydroxyd zu lösen, wobei die Hydroxylwasserstoffe zum Theil durch Alkali, zum Theil durch Kupfer ersetzt werden. Bei den einfachen Kupferoxyd-Alkalitartraten dürfte wohl

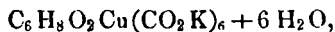
<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 75, 725.

betreffs der Constitution kaum ein Zweifel bestehen, dagegen sind bei den sogenannten »Ditartraten« zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder kann man dieselben als Doppelsalze von einfachen Kupferoxydtartraten und basischen Alkalitartraten betrachten, oder man kann auch annehmen, dass das Kupfer zwischen den beiden Weinsäuremolekülen eine Brücke bildet, sodass sich z. B. für das Kupferoxyd-Natriumditartrat folgende Constitutionsformel ergeben würde:



Welche von den beiden Annahmen die richtigere ist, lässt sich hier schwer entscheiden.

Es wurden nun Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob auch andere Oxysäuren ähnliche Doppelsalze zu bilden vermögen wie die Weinsäure, welche vielleicht besseren Einblick in die Constitution gewähren würden. Die Citronensäure schien für diesen Zweck sich besonders zu eignen, da von derselben bereits ein Kupferoxyd-Kaliumsalz von Luff<sup>1)</sup> dargestellt worden war, welches ein den Kupferoxydmonotartraten analoges Verhalten zeigt. Diese Verbindung,



nämlich ist ebenfalls nur dann beim Erhitzen (der Lösung) beständig, wenn ein Ueberschuss von Alkalicitrat vorhanden ist, woraus man schliessen kann, dass auch hier eine Verbindung existirt, welche den Kupferoxyd-Alkaliditartraten entspricht. Es wurde nach der für Kupferoxyd-Kaliumtartrat angegebenen Darstellungsweise ein Körper in Gestalt schöner, dunkelblauer Krystalle erhalten, welcher nachstehende Zusammensetzung besass:



Ber. C 17.49, H 2.93, Cu 5.14, K 31.57.

Gef. » 17.56, » 3.02, » 5.21, » 31.29.

Krystallwasser berechnet für 12 H<sub>2</sub>O: 17.48, gefunden 16.87.

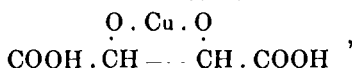
Es tritt also hier zu einem Molekül Kupferoxyd-Kaliumcitrat noch ein Molekül basisches Kaliumcitrat hinzu, sodass im Ganzen auf 1 Cu 3 Citronensäure treffen. Da nun das zweiwerthige Kupfer nur mit 2 Mol. Citronensäure direct verbunden sein kann, so ist es klar, dass das dritte Molekül in Gestalt von basischem Kaliumcitrat sich angelagert haben muss. Wir finden also auch hier dieselbe auffallende Erscheinung, wie sie schon bei den Kupferoxyd-Ditartraten aufgetreten ist, nämlich die, dass nicht nur Carboxylwasserstoff, sondern auch Hydroxylwasserstoff wenigstens zum Theil durch

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 21, 1893.

Alkalimetall ersetzt ist und dass diese basischen Salze, welche sonst in wässriger Lösung nicht beständig sind, hier bei gleichzeitigem Eintritt von Kupfer beständig geworden sind.

Wenn nun auch durch die bisherigen Ergebnisse die Zusammensetzung der Salze der Fehling'schen Lösung als festgestellt betrachtet werden kann, so bleibt doch noch eine Frage zu beantworten, nämlich die: warum verhindern die Oxysäuren die Fällung des Kupferhydroxyds?

Die Thatsache, dass trotz eines reichlichen Ueberschusses an Alkali nicht dieses, sondern das weniger basische Kupferhydroxyd mit den Hydroxylgruppen in Reaction tritt, lässt sich kaum auf andere Weise erklären, als dass Letzteres mit der Oxysäure eine complexe Säure bildet, z. B. Kupferoxyd Weinsäure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. In der That haben Masson und Steele <sup>1)</sup> durch elektrolytische Versuche nachgewiesen, dass in der Kupferoxydalkalitartratlösung elektromagnetisches Kupfer wirklich vorhanden ist. Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen würden demnach als die Alkalisalze einer Säure:



aufzufassen sein. Alle Versuche, diese Säure frei zu erhalten, verliefen resultatlos, indem stets, wenn man ein Salz mit der berechneten Menge Säure zerlegte, eine Umsetzung zu Cupritartrat stattfand.

Fasst man nun nochmals kurz zusammen, was sich aus den Untersuchungen über die Kupferoxyd-Alkalitartrate ergeben hat, so ist hauptsächlich Folgendes hervorzuheben:

I. Es existiren drei Klassen von Kupferoxyd-Alkalitartraten und zwar

1. einfache Salze, welche als Kupferoxyd-Monotartrate bezeichnet wurden,

2. Doppelsalze, bestehend aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Alkalitartrat, welche Kupferoxyd-Ditartrate genannt wurden, und

3. Doppelsalze, zusammengesetzt aus 1 Mol. Monotartrat und 1 Mol. basischem Cupritartrat.

II. In der Fehling'schen Lösung können aus den schon früher angeführten Gründen nur Salze der 2. Klasse enthalten sein.

III. Ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf chemische Reactionen hat sich zwischen *d*-Tartraten, *l*-Tartraten und Racematen nicht ergeben. Die Racemate sind im Allgemeinen schwerer löslich als die Tartrate.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 75, 725.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Hofrath Prof. Dr. Hilger für die freundliche Unterstützung unseren verbindlichsten Dank auszusprechen. Wir bemerken noch, dass vorliegende Arbeit im vorigen Jahre im Laboratorium für angew. Chemie der Universität München ausgeführt wurde.

Frankfurt a. M., im März 1900.

### 135. Daniel Strömholm: Ueber einige Sulfin- und Thetin-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Cleve habe ich mich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung von Sulfin- und Thetin-Verbindungen beschäftigt. Der Hauptzweck war, solche Derivate des »vierwerthigen« Schwefels darzustellen, die vielleicht die Entstehung von Raumisomeren derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbindungen gestatten könnten. Die Frage, ob solche Isomeren existiren, hat ja doch nicht bestimmt entschieden werden können. Die während der Dauer der Arbeit dargestellten neuen Sulfine und Thetine werden im Folgenden beschrieben; einige ihrer Derivate, die Quecksilberchlorid-doppelsalze, sind schon früher (diese Berichte 31, 2283) beschrieben, und es mag bemerkt werden, dass mehrere der im Folgenden beschriebenen Sulfine nur wegen der Quecksilberchloriddoppelsalze dargestellt sind. Die Untersuchung ist schon schwedisch in meiner Doctordissertation (Upsala 1899) mitgetheilt.

Ein grosser Theil der untersuchten Sulfine und Thetine hat die Formel  $R'R''R'''SAc$ . Bei solchen Verbindungen könnten aus mehreren Gründen Isomerien gedacht werden. — Die Valenzen des Schwefels könnten ungleichwerthig sein, sodass je nach der Ordnung, in welcher die organischen Radicale eingeführt werden, verschiedene Isomere entstehen könnten. Eine solche Hypothese wurde für den Kohlenstoff von Henry widerlegt; bezüglich des Schwefels sind die Beweise, die man früher (F. Krüger u. A.) als für die Existenz solcher Isomeren vorliegend angesehen hat, von Klinger und Maassen entkräftet worden. Bei meinen Arbeiten habe ich keine Thatsachen gefunden, die eine Untersuchung von diesem Gesichtspunkte aus veranlassen könnten. — Wenn die mit dem Schwefel verbundenen Radicale in einer Ebene lägen, sodass die Formel  $\begin{matrix} R' & R'' \\ R'' & S \\ & Ac \end{matrix}$  auch die Raumconfiguration ausdrückte, sollten