daher rühren, dass man mit Gewächsen experimentirte, welche ätherische Oele producirt, deren Dämpfe das Jodkaliumkleisterpapier stark färben.

In der Stadt Groningen habe ich, wo und wann ich auch die Papiere exponirte, niemals Bräunung des Thalliumoxyduls beobachtet. Wohl wird daselbst das Schönbein'sche Papier gebläut.

Eine zuverlässige Methode der atmosphärischen Ozonometrie ist demzufolge noch nicht gefunden, ein Schluss, der sich wohl Jedem, der sich mit Ozonometrie beschäftigt hat, schon aufgedrängt haben mag.

XXVII.

Ueber basische Kupfersulfate.

Von -

Franz Reindel.

Wenn man das blassblaue Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd mit heissem Wasser behandelt, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol längere Zeit kocht unter Zusatz von einfach schwefelsaurem Kali, so scheidet sich ein basisches Doppelsalz ab, welches nach der Angabe in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl. III, 432) die Zusammensetzung haben soll:

Es ist am betreffenden Orte bemerkt, dass andere Bestimmungen auch andere Resultate ergaben, und daraus wird der Schluss gezogen, dass der Körper ein Gemenge mehrerer basischer Salze sei. Diese Folgerung ist völlig unzulässig, und zwar einfach aus dem Grunde, weil eine genaue quantitative Analyse des basischen Kaliumkupfersulfats so lange zu den Unmöglichkeiten gehört, als man nicht ein Waschmittel findet, welches dasselbe in keiner Weise alterirt, und nebenbei doch CuO, SO_3 und KO, SO_3 zu beseitigen erlaubt. Obige Formel hat also nicht den mindesten Werth.

Brunner giebt an, dass durch fortgesetzte Behandlung mit heissem Wasser ein basisches (kaliumfreies) Kupfersulfat zurtückbleibe. Ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, und fand dabei, dass das erhaltene Salz so sehr dem von mir beschriebenen $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{HO}$ ähnlich sah, dass ich mich veranlasst sah, mir von der Identität Gewissheit zu verschaffen. Zu diesem Zwecke genügte es, das Verhalten bei 250° zu constatiren. 0,242 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei 250° einen Wasserverlust von 0,0094 (statt 0,01) und verwandelten sich dabei in die grüne Verbindung:

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass Berzelius wahrscheinlich auch ein Salz $7\text{CuO}, \text{SO}_3$ erhielt; er sagt nämlich, dass er durch Fällung von CuO, SO_3 (im Ueberschuss) mit Kali *in der Kälte* einen Körper bekam, der auf 1 Aeq. Schwefelsäure mehr als 3, aber weniger als 4 Aeq. Kupferoxyd enthielt.

Durch Einwirkung von *Ammoniak* auf siedende überschüssige Kupfervitriollösung wird nach vollständigem Auswaschen ein basisches Sulfat von ziemlich schön blaugrüner Farbe erhalten. Dasselbe kann bis 270° erhitzt werden, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; das entwickelte Wasser reagirt sauer, und aus dem Rückstand lässt sich jetzt CuO, SO_3 ausziehen. Durch mehrstündiges Glühen mit einer Gaslampe von 3 Brennern konnte kein schwefelsäurefreies Product erhalten werden. Die Analyse ergab:

CuO: 66,55 und 66,72 im Mittel 66,63

SO₃: 21,56 „ 21,77 „ „ 21,67

Daraus ergibt sich die Formel: $6\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{HO}$, denn

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kupferoxyd} \quad . \quad . \quad \frac{66,63}{39,7} = 1,66 \\ \text{Schwefelsäure} \quad . \quad . \quad \frac{21,67}{40} = 0,54 \\ \text{Wasser} \quad . \quad . \quad . \quad \frac{11,7}{9} = 1,30 \end{array} \right\} 3 : 1 : 2\frac{1}{2}.$$

Das blasse blaugrüne Sulfat, welches aus vorherrschendem schwefelsauren Kupferoxyd in siedender Lösung und *kohlen-*

saurem Natron erhalten wird, und das beim Erhitzen bis 270° ebenfalls constant bleibt, lieferte bei der quantitativen Prüfung folgende Ergebnisse:

CuO: 66,23 und 66,45 im Mittel 66,34

SO₃: 23,36 „ 23,50 „ „ 23,43

woraus die Formel $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{HO}$ resultirt, denn:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kupferoxyd} \quad . \quad . \quad \frac{66,34}{39,7} = 1,64 \\ \text{Schwefelsäure} \quad . \quad . \quad \frac{23,43}{40} = 0,58 \\ \text{Wasser} \quad . \quad . \quad . \quad \frac{10,23}{9} = 1,14 \end{array} \right\} 3:1:2.$$

Die gleiche Zusammensetzung hat höchst wahrscheinlich jenes basische Sulfat, welches durch andauerndes Kochen von *Zinkweiss* mit überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt werden kann. Dadurch, dass von Zeit zu Zeit der abgeschiedene Körper mit dem noch ungelösten Zinkoxyd fein zerrieben und das Kochen mehrere Tage fortgesetzt wurde, konnte ein Product erhalten werden, das zwar nicht von Zink frei war, aber doch nur wenig von diesem Metalle enthielt. Das nicht chemisch reine Erzeugniss ergab 22,8 SO₃ und 65,8 CuO. So viel ist jedenfalls sicher, dass bei genügender Ausdauer (wie auch Brunner schon angiebt) der Niederschlag vollkommen zinkfrei gewonnen wird.

Die bis jetzt von mir dargestellten basischen Sulfate haben also folgende Zusammensetzung:

Diese basischen Verbindungen haben bei ungleichen Schwefelsäure- und Wasserquantitäten beinahe denselben

*) Diese 2HO können bei 250° ausgetrieben werden.

Procentgehalt an Kupferoxyd; je kräftiger das Agens war, welches auf den Kupfervitriol einwirkte, desto mehr Schwefelsäure wurde diesem entzogen.

XXVIII.

Ueber Blausäureentwicklung mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure.

Von

Franz Reindel.

Als ich nach dem von Schafarik *) angegebenen Verfahren Ferridecyanwasserstoffsäure darstellte, war ich einigermaßen überrascht, ein Product zu erhalten, welches nach seiner Zerstörung mit chemisch reinem Natronsalpeter eine so bedeutende Menge von KCl , PtCl_2 ergab, dass dessen Bildung *unmöglich* nur von dem mechanisch anhängenden Chlorkalium oder dem Kaliumferrocyanid veranlasst sein konnte. Lange Zeit war ich nicht im Stande, mir über diese Erscheinung Aufklärung zu verschaffen; endlich kam ich auf die Vermuthung, es möchte die Zersetzung zwischen K_3Cfy und Salzsäure nicht nach der Gleichung:

sondern nach der folgenden:

stattgefunden haben, und demnach ein Körper entstanden sein, welcher nicht als H_3Cfy , sondern als Kaliumdihydroferrocyanid anzusehen ist. Durch Krankheit verhindert, sogleich analytische Belege für diese Annahme beizubringen, würde ich überhaupt Anstand genommen haben, das Vorstehende zu veröffentlichen, wenn nicht die Bildung der Blausäure bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf K_4Cfy so höchst einfach erklärt werden könnte, sobald man von der Voraussetzung ausgeht, dass Cfy auch solche Verbindungen bildet, in welchen H und irgend ein Metall R *zugleich* enthalten sind.

*) Jahresbericht 1863, 308; Chem. Centralbl. 1863, 592.