Untersuchungen über verschiedene künstliche Verbindungen ;

von

Dr. O. B. Kühn,

ordentlichem Professor der Chemie in Leipzig.

Um Lücken, die in der chemischen Geschichte der Körper sich zeigen, auszufüllen, pflege ich in dem von mir geleiteten Practicum verschiedene Aufgaben zu stellen, die begreiflicher Weise nicht immer zu meiner Zufriedenheit gelöst werden. Sehr häufig sind die Ergebnisse zweier oder mehrer Versuche nicht wohl mit einander zu vereinigen, und ich suche dann, wenn es meine sehr beschränkte Zeit gestattet, durch eigene Versuche die richtigen Werthe auf. So entstanden zum Theil die hier folgenden Notizen.

1) Oxyjodide von Blei.

Denot hat seiner Angabe nach drei Oxyjodide von Blei dargestellt, und zwar zwei davon, $PbJ + 2PbO$ und $PbJ + 5PbO$, so dass er die von Berzelius angegebenen basischen Blei-Acetate mit Kaliumjodid zersetzte. Dass zur Darstellung des ersten Oxyjodids, $PbJ + PbO$, gar nicht ein Zusatz von basischem Acetat zur Auflösung des neutralen nöthig sei, wie Denot angiebt, ist eine längst bekannte Thatsache; fügt man Kaliumjodid zu überschüssigem essigsaurem Blei, so wird der anfangs goldgelbe Niederschlag alsbald blasser und blasser, bis er endlich fast weiss ist, und besteht dann aus gleichen M. G. Jodid und Oxyd, abgesehen vom Wasser. Es waren also nur noch die beiden übrigen Angaben zu prüfen. Bis jetzt ist nur der Niederschlag, den Jodkalium im *Acet. plumbi* erzeugt, in meinem Laboratorium geprüft worden, da das Sechstel essigsaure Blei nicht zu erhalten war. Derselbe ward längere Zeit bei etwa 100° erhitzt, wobei von 1,209 ein Verlust von $0,033 = 2,73$ Proc. sich einstellte; nun mit Schwefelsäure erhitzt und zur Trockne gebracht, hinterliess der

Körper 4,049 hinreichend stark geglühtes Bleisulphat = 0,772 PbO = 63,85 Proc.; 4,728 eines ähnlichen Niederschla-
ges, worüber Salpetersäure abgedampft worden war, zu-
letzt geglüht, gab 4,101 Bleioxyd = 63,72 Proc. Darnach
berechnet sich

2 PbO	223,0	63,66
1 J—O	118,3	33,77
1 HO	9,0	2,57
	<hr/> 350,3	<hr/> 100,00

Also = PbJ + (PbO + HO).

Diese Untersuchung macht die übrigen Angaben De-
not's wenigstens sehr zweifelhaft. Demungeachtet besteht
die Verbindung mit 2 M. G. Bleioxyd, und wird am einfach-
sten gewonnen, wenn man geschlämmtes Bleioxyd mit
immer frisch gesättigter wässriger Auflösung von Blei-
jodid so lange kocht, bis endlich sich Blei in der Flüssig-
keit erhält. So vermehrte sich das Gewicht von 5,24 Blei-
oxyd auf 40,33. So ungenau der Versuch angesehen wer-
den mag, so viel sieht man ein, dass, da das M. G. des Blei-
jodids 229,8 ist, das Gewicht des Bleioxyds aber sich fast
verdoppelt hat, 4 M. G. von ersterem zu 2 M. G. des letzteren
hinzuge treten ist.

Die Analogie der Jodide mit den Chloriden überhaupt
liess vermuthen, dass Ammoniak auch auf die Auflösung
des Bleijodids analog wirken werde, wie auf dessen Chlo-
rid. Wegen der allzu grossen Schwerlöslichkeit gab je-
doch bloss der Versuch, bei welchem zu kochend-heisser
Jodidauflösung überschüssiges Aetzammoniak hinzugefügt
wurde, ein mittheilenswerthes Ergebniss. Das ganz weisse
Pulver, zur Analyse in gleicher Weise behandelt wie die
erste Verbindung, war bei gelinder Erhitzung gelb gewor-
den und hatte 0,027 von 0,794 verloren; mit Salpetersäure
behandelt, hinterliess der Körper 0,647 Bleioxyd. Also

PbO	78,01	4	446,0	76,6
J—O	18,58	1	118,3	20,3
HO	3,41	2	18,0	3,1
	<hr/> 100,00		<hr/> 582,3	<hr/> 100,0

Die Differenz des Versuchs und der Berechnung liegt hauptsächlich darin, dass das Präparat bei der Darstellung etwas Kohlensäure eingesogen hatte. Dasselbe schien mir nicht von der Wichtigkeit zu sein, um mehr Mühe darauf zu verwenden. Es ergibt sich eine hinlängliche Uebereinstimmung mit dem auf gleiche Weise dargestellten Oxychloride, was nach Berzelius

Diess scheinen vor der Hand die höchsten Verbindungen des Bleioxyds mit dem Chloride oder Jodide zu sein. Die Verbindung: $\text{Pb Cl} + 5 \text{ Pb O}$ und das Casseler Gelb, dem man gewöhnlich die Formel $\text{Pb Cl} + 7 \text{ Pb O}$ zutheilt, können für chemische Verbindungen zur Zeit nicht angesehen werden; denn die erste stellte Döbereiner nur durch Zusammenschmelzen der nach der Formel berechneten Mengen der Bestandtheile dar, und das letzte Präparat variirt in der Zusammensetzung allzu sehr, auch wenn man dasselbe mit der grössten Sorgsamkeit sich selber darzustellen versucht.

Basisch salpetersaures Kupferoxyd.

Es ward nicht bloss durch Erhitzen der wässerigen Auflösung des neutralen Salzes dargestellt, sondern auch durch sehr unvollständiges Fällen mit Aetzammoniak in der Kälte; das erstere ist krystallinisch, eher grün als blau; das letztere amorph, pulverig, blau. Von letzterem wurden 4,979 geglüht; der Verlust betrug 0,689 = 34,82 Proc., also das Kupferoxyd = 65,18; von derselben Parthie wurden 4,394 mit Barytwasser gekocht; das Ungelöste betrug 1,080 und enthielt 0,150 kohlensauen Baryts; daraus entstanden 0,188 schwefelsauen Baryts; das niedergeschlagene Kupferoxyd betrug 0,927 (statt 0,921) = 66,51 Proc. (statt 66,07). Bei der Glühung mochte daher wohl Etwas weggeführt worden sein. Nach Behandlung der Baryt enthaltenden Flüssigkeit mit kohlensaurem Gase, bis sie nicht die geringste Reaction auf Curcuma zeigte, lieferte sie mit kohlensaurem Alkali versetzt, 0,580 kohlensauen Baryts, welche Menge 0,349 Salpetersäure entspricht

= 22,88 Proc. Es bleibt demnach 10,61 Proc. für Wasser übrig.

Eine andere Portion des Salzes von anderer Hand dargestellt, erlitt 33,55 Glühverlust.

Das krystallinische Salz verlor 32,47 Proc. im Glühen; der Versuch war jedoch in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, als dass er vollständige Genauigkeit erwarten lassen konnte.

Hiernach stimmt die Analyse mit einer neueren Untersuchung, deren Urheber mir wieder aus dem Gedächtniss entschwunden ist, überein.

CuO	66,51	66,45	67,53	4	160	66,4
NO ^s	22,88			1	54	22,4
HO	10,61			3	27	11,2
	<hr/>				<hr/>	
	100,00				241	100,0.

Der Körper kann also durch die Formel

vorgestellt werden.

Schwefelsaures Ammoniak.

Früher hat Berzelius angegeben, das schwefelsaure Ammoniak krystallisire mit 4 M. G. Wasser ausser dem zur Basis gehörenden. Schon Mitscherlich hat den Irrthum nachgewiesen, und im Lehrb. von 1845 erwähnt Berzelius seine frühere Angabe nicht mehr. Da ausgezeichnet schöne Krystalle beiläufig erhalten worden waren, so liess ich sie lange vor dem Erscheinen der neuen Auflage von Berzelius' Lehrbuch zu einer Bestimmung dieses Wassergehaltes benutzen: 2,505 gaben 4,345 schwefelsauren Baryt = 1,4944 Schwefelsäure = 59,66 Proc.

$$1,4944 : 1,0106 = 40 : 27,05$$

$$27,05 \text{ aber} = 17,2 + 9,8 = \text{H}^s\text{N} + \text{HO}.$$

Basisch schwefelsaures Bleioxyd.

Der Ausdruck Berzelius' (*Lehrb.* 1845. III. S. 45): »Schwefelsäure bildet mit sehr vielen Basen basische Salze, worin die Base ein Multipel mit 3 und mit 6, und seltener mit 2 von der Menge der Base im neutralen Salze

ist,« reizte zur Untersuchung. Die gemachten Erfahrungen beim Zink, Kadmium, Kupfer erweckten Zweifel an der Richtigkeit dieses allgemeinen Satzes. Basische Salze hat man überhaupt angegeben von folgenden Monoxyden: von Yttrium, Beryllium, Thorium, Molybdän, Nickel, Kobalt, Cer, Uran, Blei, Quecksilber, Kupfer, Zink, Kadmium, Zinn; und von folgenden Sesquioxyden: von Zirconium, Aluminium, Chrom, Eisen, Cer, (Uran); auch vom Wismuthoxyde, sei dieses BiO oder Bi^2O^3 oder BiO^3 . Von allen diesen basischen Sulphaten haben wir nicht überall zuverlässige Analysen. Gar keine sind bekannt worden von Thorium, Molybdän, Nickel, Kobalt, Blei, Zinn und beiderlei Oxyden vom Cer; die Angaben über die Uransalze gehören älteren Zeiten an und erfordern eine Wiederholung. Nach den angestellten Analysen zeigen das Multipel mit 3 und resp. 6 die Sulphate von Yttria, Beryllia, Quecksilber, (Zirconia), Alumina, Eisen und Wismuth, nicht aber die von Blei, Kupfer, Zink, Kadmium, Chrom. Setzt man nun die Zirconiasulphate, als einer Correction fähig, bei Seite, so wird man zugeben müssen, dass von Seltenheit des Multiplums 2 nicht wohl die Rede sein kann, um so weniger, wenn man vorzüglich die Verhältnisse bei den Monoxydsalzen berücksichtigt, und die Verhältnisse bei den Sesquioxydsalzen, als zu häufig von denen der Monoxyde mehr oder minder abweichend, weniger als maassgebend betrachtet. Von dieser Seite her war die an und für sich geringfügige Untersuchung des basischen Bleisulphats von Interesse.

I. Vers. Frisch niedergeschlagenes Bleisulphat wurde mit sehr viel Aetzammoniak digerirt; 5,60 reducirten sich dabei auf 4,93; aus der Flüssigkeit gab Baryumchlorid 2,20 Sulphat = 0,75 Schwefelsäure. Nun sind aber in 5,60 schwefelsaurem Blei 4,47 Schwefelsäure enthalten; also hat das Ammoniak genau die Hälfte der vorhandenen Säure ausgezogen. Wenn 2 M.G. von $\text{PbO} + \text{SO}^3$ sich in $2 \text{PbO} + \text{SO}^3$ verändern, also 303,0 in 263,0, so müssen 5,60 $\text{PbO} + \text{SO}^3$ geben 4,86 $2 \text{PbO} + \text{SO}^3$, was mit Obigem sehr gut übereinstimmt. Wenn aus 3 M. G. $\text{PbO} + \text{SO}^3$ (454,5) entstände

$3\text{PbO} + \text{SO}^3$ (374,5), so reducirten sich $5,6 \text{ PbO} + \text{SO}^3$ in $4,644 \text{ PbO} + \text{SO}^3$, und das Ammoniak hätte so viel Schwefelsäure ausziehen müssen, um damit 2,87 schwefelsauren Baryt zu bilden, Grössen, welche allzu weit vom Versuche entfernt sind.

II. Vers. 5,83 frisch niedergeschlagenes Bleisulphat gaben 4,54 geglühtes. $8,88 = 6,87$ trocknes gaben beim Digeriren mit Aetzammoniak 5,94 Rückstand; aus der Flüssigkeit ward 3,75 schwefelsaures Blei gefällt, welche 0,99 Schwefelsäure enthalten; also $5,94 + 0,99 = 6,90$ bekommen statt 6,87. — 4,33 geglüht, zeigten keine Veränderung des Gewichts und lieferten mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder hinreichend geglüht 4,53. Darin sind enthalten 4,126 Bleioxyd, welche auch in 4,33 basischem Sulphat stecken; dort mit 0,404, hier mit 0,204 Schwefelsäure verbunden; also hat sich das basische Salz so genau, als man nur erwarten kann, als halb saures $= 2\text{PbO} + \text{SO}^3$ herausgestellt.

Schwefelsaures Kadmium.

Bei einer Untersuchung dieser Salze, welche Herr Dr. Eisenach aus Weimar im Sommer 1839 bei mir vornahm, war zufällig etwas zu viel Schwefelsäure zur Auflösung einer Portion von Kadmium angewandt worden. Beim Abdampfen der Auflösung schieden sich eine Menge undeutlicher Krystalle am Boden des Gefässes aus, welche sich zu sehr festen Krusten und in andern Formen zusammengruppirten, sie hingen jedoch nicht fest an den Wänden an, wie es auf den unter gleichen Umständen sich ausscheidenden Sulphaten von Eisen- und Mangan-Monoxyd der Fall ist.

4,284 davon in Wasser gelöst (welche Auflösung langsam aber vollständig gelang), gaben 4,324 schwefelsauren Baryt $= 0,45508$ Schwefelsäure $= 35,53$ Proc. Aus der Flüssigkeit ward der Kürze halber das Kadmium mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und 0,803 Schwefelkadmium erhalten, welche mit 0,74341 Kadmiumoxyd aequivalent sind $= 55,7$ Proc.

2,023 gelind geglüht, verloren 0,178 an Gewicht = 8,8 Proc. und lösten sich darnach bis auf eine sehr geringe Trübung in kaltem Wasser langsam auf.

Das Kadmiumsalsz ist also das Monosulphat mit 1 M. G. Wasser; denn

				Exp.
CdO	1	63,7	56,52	55,70
SO ³	1	40,0	35,50	35,53
HO	1	9,0	7,98	8,80
		112,7	100,00	100,03.

Die Abweichung des Versuchs von der Berechnung erklärt sich sehr bestimmt dadurch, dass das Salz aus einer stark sauren Auflösung angeschossen war, leicht also etwas Mutterlauge adhäriren konnte, welche dann Feuchtigkeit aus der Luft anzog.

Bei weiterer heftiger und anhaltender Glühung der obigen Portion von Kadmiumsulphat war etwas Kadmium verflüchtigt worden; der obere Theil des Tiegels und der Deckel waren inwendig mit einem gelben, sehr dünnen Beschlage bedeckt; es war 0,320 weiter verloren gegangen. Nimmt man dies für Schwefelsäure, so beträgt es fast $\frac{1}{4}$ M. G.; denn $4,845 : 320 = 103,7$ (M. G. von CdO + SO): 48,0 (statt 20). Es ist so viel mehr als $\frac{1}{3}$, dass man darauf nicht zurückgehen darf, selbst wenn man das verflüchtigte Kadmium, was jedenfalls nur sehr wenig beträgt, mit in Anschlag bringt.

Dieser durchaus nicht vorwurfsfreie Versuch bestätigt meine früheren Versuche vollständig, und wenn auch Berzelius (*Jahrb. XI. 179.*) dieselben in Zweifel zieht, ja sich nicht zu denken vermag, wie 6 Proc. Wasser in dem durch Glühen dargestellten basischen Sulphat (nicht im »geglühten Salze«!) enthalten sein können, so hab' ich das auf sich beruhen gelassen. Man wird bei nicht gar zu oberflächlicher Beachtung meiner Relation die Angabe finden, dass das hinreichend stark geglühte Monosulphat vom Kadmium nachgehends mit Wasser ausgekocht worden sei, um unverändert gebliebenes Monosulphat zu entfernen, und dabei ist doch sehr wohl denkbar, dass Was-

ser in die Mischung des basischen Salzes übergegangen sein könne.

Um aber zum Ueberfluss durch eine neue Analyse meine frühere Angabe zu controliren, stellte ich folgende Versuche an. Eine Auflösung von schwefelsaurem Kadmium ward in drei Theile getheilt, und einer davon so genau als möglich durch Aetzkali zersetzt, jedoch eher für einen (möglich kleinsten) Ueberschuss von Kali gesorgt. Nun mit den übrigen 2 Theilen der Kadmiumlösung vermengt, wurde längere Zeit gekocht und dann abfiltrirt. Der weisse Niederschlag nahm bei schwachem Glühen gelbe Farbe an; 2,568 verloren auf der Platte 0,013, beim Glühen noch 0,135; nach dem Auflösen in Salzsäure fiel Chlorbaryum 1,680 Barytsulphat = 0,5774 Schwefelsäure. Also

CdO	72,14	2	127,4	72,22
SO ³	22,58	1	40,0	22,67
H ₂ O	5,28	1	9,0	5,11
	100,00		176,4	100,00.

Ueber schwefelsaures Kupferoxyd.

R. Kane giebt an, dass, wenn man zu Kupfervitriolauflösung so viel Kali hinzufüge, dass alles Kupfer gefällt werde, aber die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagire, das niederfallende apfelgrüne Pulver achterschwefelsaures Kupferoxyd sei, mit 12 M. G. Wasser verbunden. Als dieser Versuch mit titrirten Auflösungen genau in der angegebenen Art und Weise wiederholt ward, fand sich, dass genau auf 4 M. G. Kupfervitriol $\frac{3}{4}$ M. G. Kali aufging. Der getrocknete Niederschlag, lange auf dem Ofen getrocknet, war mehr grün als blau. 1,234 wurden 6 Stunden lang bei 150° erhalten, wobei keine Gewichtsveränderung sich einstellte; bei 182° war nach 3 Stunden 0,015 = 1,22 Proc. entwichen; jetzt schwach geglüht, hatte der Körper 0,179 im Ganzen verloren, also 14,51 Proc. (13,29 beim Glühen). Aus der Auflösung in Salzsäure ward bloss die Schwefelsäure gefällt; sie gab 0,640 Barytsulphat = 0,21998 SO³ = 17,83 Proc. Demnach also ergibt sich

CuO	67,66	4	160	67,79
SO ³	17,83	1	40	16,95
HO	14,51	4	36	15,26
	100,00		236	100,00.

Der Körper kann also durch die Formel vorgestellt werden:

Die Differenz in der Schwefelsäure, welche zwischen Versuch und Berechnung sich sehen lässt, ist nicht in einer »Lüderlichkeit« des Versuchs zu suchen, wenn man nicht hiermit die Vernachlässigung der Filterasche, welche allerdings nicht abgezogen worden ist, da es hier auf solche Feinheiten nicht ankam, bezeichnen will, sondern liegt offenbar in der Entstehung eines kalihaltigen basischen Kupfersalzes. Auch dieser Umstand durfte hier sehr wohl vernachlässigt werden, da die Wichtigkeit des Gegenstandes mehr Mühaufwand nicht beanspruchen konnte. Es scheint also, dass das Salz von R. Kane ein Spiel des Zufalls gewesen ist.

Merkwürdig ist die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates in dieser, so wie in andern Verbindungen mit Sauerstoffsalzen, und man könnte darin vielleicht einen Grund finden, die Annahme von Hydrat ganz zu verwerfen. Allein es scheint überflüssig zu sein, die Beispiele von einigen wirklichen Sauerstoffsalzen aufzuführen, welche ganz in Analogie nur in gewissen Verbindungen mit andern darstellbar sind oder sich doch wenigstens darin besser halten.

Es ist oben eines kalihaltigen basischen Kupfersalzes erwähnt worden. Hierüber sei erlaubt, Einiges hinzuzufügen. Brunner hat ein solches analysirt, und angegeben, dass es andere gebe, die als veränderliche Gemenge von zwei basischen Salzen zu betrachten seien. Bei einer Untersuchung, welche mit dem schwefelsauren Kupferoxyd-Kali und über das durch Kali präcipitirte basische Kupfersulphat bei mir angestellt ward, zeigten sich die nämlichen Verbindungen, welche Brunner zum Theil vor sich

gehabt hat. Beim Kochen einer Auflösung von gleichen M. G. von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupfer, noch besser bei vorwaltendem Kalisalz, scheiden sich bald blaue, später grüne Krystalle aus, und bewirken, auch wenn sie noch sehr klein sind, ein ausserordentlich heftiges Stossen. Giesst man die Flüssigkeit ab und fährt fort, die durch das Abspülen der Krystalle etwas verdünnte Flüssigkeit zu kochen, so setzen sich neue Krystalle ab, bis endlich bei Wiederholung dieses Verfahrens eine solche Ausscheidung nicht mehr erfolgt. Beim Abkühlen krystallisirt dann doppelt-schwefelsaures Kali, dem nur Spuren von Kupfersalz anhängen. Weder mit schwefelsaurem Ammoniak, noch mit Natron erfolgt eine ähnliche Reaction. Dieses Verhalten des schwefelsauren Kalis ist auch anderwärts zu beobachten, so mit dem Sulphaten von Alumina und Eisensesquioxyd.

Beim Kupfersulphat bewirkt das Kalisalz ein Durchlaufen durch verschiedene Phasen; die Endpunkte sind viertelsaures Kupferoxyd und doppeltsaures Kali. Von mir untersuchte Mittelglieder sind:

- I. $\text{KaO} + 1\frac{1}{2} \text{CuO} + 2 \text{SO}^3$
- II. $\text{KaO} + 2 \text{CuO} + 2 \text{SO}^3$
- III. $\text{KaO} + 4 \text{CuO} + 4 \text{SO}^3$
- IV. $\text{KaO} + 5 \text{CuO} + 4 \text{SO}^3$
- V. $\text{KaO} + 12 \text{CuO} + 4 \text{SO}^3$

Das erste Salz kann als ein Gemeng (oder eine chemische Verbindung?) von $(\text{KaO} + \text{SO}^3) + (\text{CuO} + \text{SO}^3)$ u. $(\text{KaO} + \text{SO}^3) + (2\text{CuO} + \text{SO}^3)$ betrachtet werden. Der letzte Theil tritt später allein auf. Das folgende Salz (in obiger Reihe das dritte) könnte als das zuerst angegebene Krystallinat gelten, nur mit Substitution von 4 M. G. Kupfersulphat für 4 M. G. Kalisalz; man kann es für ein Gemeng (oder eine chemische Verbindung?) des zu Zweit aufgeführten Doppelsalzes mit Kupfermonosulphat ansehen:

Die vierte Mischung lässt kaum eine andere Deutung zu, als: $(\text{KaO} + \text{SO}^3) + (\text{CuO} + \text{SO}^3) + 2(2\text{CuO} + \text{SO}^3)$.

Das letzte Salz ist endlich $(\text{KaO} + \text{SO}^3) + 3(4\text{CuO} + \text{SO}^3)$.

Kann nun aus letzterem durch anhaltendes Kochen ziemlich alles Kalisulphat ausgezogen werden, so dass ziemlich reines viertel-schwefelsaures Kupferoxyd übrig bleibt, so scheint aus den vier ersten Gliedern beim Kochen drittel-schwefelsaures Kupfer zu entstehen. Hierbei zerfallen die Krystalle zu Pulver, und da anfangs nur Kupferoxyd und Schwefelsäure bestimmt wurde, so war diese Differenz nicht zu erklären, und die Untersuchung blieb einige Zeit lang liegen. Später fand sich noch das Kali; es entsteht also immer zunächst das letzte Salz. Sollte nicht das Uebersehen des Kalis der Annahme des drittel schwefelsauren Kupfers zu Grunde liegen?

Die Analysen der hier aufgeführten Verbindungen sind folgende:

I. 6,194 in angesäuertem Wasser aufgelöst und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 6,100 Barytsulphat = 2,098 Schwefelsäure = 33,69 Proc. Das Kupferoxyd ward durch Barytwasser präcipitirt, hernach in Schwefelsäure wieder gelöst und mit Aetzkali gefällt; es betrug 1,467 = 23,68 Proc. Die mit Salzsäure versetzte Baryt haltende Flüssigkeit abgedampft, hinterliess 4,444 geglühten Rückstand, welcher wieder aufgelöst mit Schwefelsäure 2,841 Barytsulphat lieferte = 2,536 Chlorbaryum, also bleibt 1,908 Chlorkalium, woraus sich 19,46 Proc. Kali berechnen. Also:

KaO	19,46	1	47,2	19,57
CuO	23,68	1½	60,0	24,88
SO ³	33,69	2	80,0	33,17
HO	23,17	6	54,0	22,38
	100,00		241,2	100,00.

II. Ueber das zweite Salz weiss ich keine bestimmte Zahlen beizubringen, da mir das Blatt mit den betreffenden Notizen abhanden gekommen ist.

III. 1,017 gab 0,084 Verlust in der Hitze, 0,411 Kupferoxyd, 1,264 schwefelsauren Baryt und 0,449 Kalisulphat. Hieraus berechnet sich:

KaO	11,62	1	47,2	11,71
CuO	39,26	4	160,0	39,68
SO ³	41,50	4	160,0	39,68
HO	8,02	4	36,0	8,93
	100,40		403,2	100,00.

Die Abweichung des Versuchs von der Berechnung erklärt sich hier wie bei I. durch Annahme von etwas saurem schwefelsaurem Kali.

IV. 2,63 gab 1,46 Kupferoxyd und 2,87 schwefelsauren Baryt = 0,9830 Schwefelsäure; 2,40 mit Schwefelwasserstoff behandelt gaben als Rückstand beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit 0,48 schwefelsaures Kali = 0,26 = 40,83 Proc. Also

KaO	10,83	1	47,2	10,64
CuO	44,10	5	200,0	45,13
SO ³	37,34	4	160,0	36,10
HO	7,72	4	36,0	8,13
	100,00		443,2	100,00.

Der Abweichung der Berechnung vom Versuche liegt die nämliche Ursache wie bei III. zum Grunde.

V. Der vorige Körper, mit Wasser ausgekocht, lieferte von 2,19 schwefelsaurem Baryt 1,34, und 3,53 BaCl + KaCl, woraus 3,75 schwefelsaurer Baryt sich niederschlugen = 3,35 BaCl, also 0,22 KaCl = 0,4444 KaO; das Kupferoxyd = 60,12 Proc. Demnach

KaO	6,44	1	47,2	6,1
CuO	60,12	12	480,0	62,0
SO ³	21,03	4	160,0	20,6
H ₂ O	12,41	10	90,0	11,3
	100,00		777,2	100,0.

VI. Der nämliche Körper nicht getrocknet, lieferte 0,698 Kupferoxyd und 0,738 Barytsulphat = 0,253 Schwefelsäure also 253 : 698 = 40 : 110,4. d. h. 1 Mg Schwefelsäure auf ziemlich 3 M. G. Kupferoxyd.

VII. Dieselben Niederschläge erscheinen bei Vermischung des schwefelsauren Kupfers mit salpetersaurem Kali, oft jedoch mit etwas salpetersaurem Kupfer gemengt. Ein von Salpetersäure freier Niederschlag, 0,496 betragend, gab 0,299 Kupferoxyd und 0,292 schwefelsauren

Baryt, also 60,3 Kupferoxyd und 20,1 Schwefelsäure. Das Wasser war für sich nicht bestimmt worden.

Dass die meisten der obigen Mittelglieder zufällig sind, also kaum für chemische Verbindungen angesehen werden können, zeigt schon der Umstand, dass dieselben nicht willkürlich sich erhalten lassen; die aufgestellten Formeln können bloss dienen, die fortschreitende Umwandlung der Körper vorzustellen, und dazu wäre es wünschenswerth gewesen, noch mehr dergleichen zu untersuchen. Dies liessen leider meine Umstände nicht zu.

Ueber die Ermittlung der Verfälschung des Rohrzuckersyrups mit Stärkesyrup und des Rohrzuckers mit Stärke- , (Trauben-) Zucker auf chemischem Wege;

von

Dr. G. Reich,

Apotheker zu Königsberg in Preussen.

Da in den Gegenden, wo viel Stärkesyrup und Stärkezucker aus dem Stärkemehl der Kartoffeln bereitet wird, bei einem billigen Preise des Letzteren der Stärkesyrup zur Verfälschung des Rohrzuckersyrups und der Stärkezucker zur Verfälschung des Rohrzuckers sehr häufig benutzt wird, so scheint es von Interesse zu sein, eine Methode anzugeben, wodurch diese Verfälschung auf chemischem Wege ermittelt werden könne, welches bisher seine grossen Schwierigkeiten hatte.

Der Stärkesyrup wird bekanntlich auf zweierlei Weise fabrikmässig bereitet :

1) durch Behandlung von 400 Theilen Stärkemehl mit 400 Theilen Wasser während 7—8-stündigem Kochen nach dem Zusatz von 3—4 Theilen conc. Schwefelsäure. Die Stärke wird dadurch in Dextrin und dann in Stärke- (Trauben-) Zucker verwandelt, worauf die Schwefelsäure mit Kalk als Gyps präcipitirt wird;