XLIII.

Ueber die Einwirkung des Salmiaks auf Kupfer.

Von

Dr. **H. Ritthausen,**

Assistenten am I. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Als Produkt der gegenseitigen Einwirkung von Salmiaklösung auf Kupfer bei Luftzutritt kennt man bis jetzt nur das Braunschweiger Grün $= (\text{CuCl}, 3\text{CuO}) + 4\text{HO}$. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass diese Verbindung nur ein secundäres Produkt sei. Um zu untersuchen, welche Verbindungen sich zunächst bei der Reaction bilden, stellte ich in eine kalt gesättigte Salmiaklösung mehrere Kupferstreifen, so, dass diese noch über die Flüssigkeit hinaus ragten, und überliess das Ganze bei ungehindertem Luftzutritt in einem Becherglase bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nach einigen Stunden schon hatte sich die Salmiaklösung stark gebläut und am folgenden Tage zeigten sich auf der Oberfläche derselben kleine zu Sternen gruppirte grüne Krystallnadeln, übrigens aber liess sich in den darauf folgenden Tagen nichts Bemerkenswerthes wahrnehmen. Als ich nach Verlauf von ungefähr zwei Monaten die Lösung wieder untersuchte, zeigte sie sich mit einer hellblauen Kruste bedeckt; auf dem Boden des Glases aber sah ich eine kleine Menge ziemlich grosser dunkelblauer Prismen, welche in noch grösserer Anzahl an den Kupferstreifen sassen. Die Krystalle besaßen nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit viel Glanz, wurden aber nach dem Abtrocknen bald matt und bedeckten sich mit einer dünnen

grünlichen Schicht. Eine vorläufige qualitative Untersuchung ergab, dass sie eine grosse Menge Kupferoxydul enthielten, etwas Kupferoxyd, ferner Chlor und Ammoniak; von Wasser wurden sie zersetzt.

Da Wärme die Einwirkung von Salmiak auf Kupfer möglicherweise unterstützen konnte, kochte ich die schon benutzte Salmiaklösung mit denselben Kupferstreifen, bis sich Ammoniak zu entwickeln begann. Die filtrirte Flüssigkeit schied während des Erkaltes zuerst kleine *weisse glänzende Krystallkörner* ab, nach diesen aber eine Menge der blauen Krystalle. Bei Wiederholung dieses Versuchs mit einer grössern Menge Kupfer und der von den Krystallen abgegossenen Salmiaklösung wurde die Anfangs blaue Flüssigkeit vollkommen farblos, bläute sich aber sofort, als sie filtrirt wurde. Bald nach dem Filtriren bildeten sich zuerst die weissen, und bei weiterem Erkalten auch die blauen Krystalle in grosser Menge. Nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit zeigten sich darin fast erbsengrosse weisse, sehr glänzende, glashelle und vollkommen ausgebildete Rhombendodekaëder, die aber zum Theil mit blauen Krystallen durchwachsen waren. Aus der Flüssigkeit herausgenommen färbten sie sich sofort etwas violett und verloren den Glanz. Nach einer vorläufigen Prüfung möglichst reiner weisser Krystalle, bestanden sie aus Kupferoxydul (ohne Kupferoxyd), Chlor und Ammoniak.

Die blaue, von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit färbte sich sehr bald grün und schied dann auf der Oberfläche kleine würfelförmige Krystalle von prächtig smaragdgrüner Farbe ab.

Die weitere Untersuchung dieser drei Körper ergab Folgendes.

Das weisse Salz. Dieses Salz ist, wie aus den weiter unten angeführten Analysen hervorgeht, eine Verbindung von Kupferchlorür und Ammoniak. Aus den bisher gegebenen allgemeinen Andeutungen über die Bildung der erwähnten drei Verbindungen geht schon deutlich hervor, dass dieses Salz nur dann entsteht, wenn die Salmiaklösung viel Kupfer aufgelöst hat. Man erhitzt eine kaltgesättigte Salmiaklösung mit Kupfer (am besten eignen sich hierzu feine Kupferspähne oder durch Eisen aus Kupfervitriollösung gefälltes Kupfer) bis nahe zum Sieden, so lange als keine starke Ammoniakentwicklung bemerkbar ist. Die Lösung wird, selbst wenn sie ganz farblos war, beim Fil-

triren tief blau, oft bis zur Undurchsichtigkeit, und aus derselben scheiden sich, wenn sie sehr gesättigt ist, sofort kleine weisse Krystalle aus. Bei langsamer Abkühlung erhält man das Salz in grossen schön ausgebildeten Rhombendodekaëdern, gemengt mit Krystallen des blauen Salzes, von dem sie sich durch Auslesen trennen lassen. Die zuerst aus der noch heissen Lösung ausgeschiedenen kleinen Krystalle setzen sich rasch zu Boden; giesst man die überstehende Lösung, noch bevor sie blaue Krystalle abgesetzt hat, ab, so erhält man reines Salz, das durch wiederholtes Uebergiessen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit werden kann. Selbst bei dem vorsichtigsten Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzen sich diese kleinen Krystalle etwas an der Luft, sie absorbiren Sauerstoff und bedecken sich mit einer sehr dünnen bläulich-grünen oxydhaltigen Schicht; die grössern Krystalle werden an der Luft schnell etwas violett, doch ist diese Färbung nur ganz oberflächlich.

Am leichtesten erhält man das weisse Salz, wenn man die ursprüngliche siedende Lösung unmittelbar in die Hälfte ihres Volumens Wasser filtrirt; hierdurch wird der grösste Theil des blauen Salzes zersetzt, auch ein Theil des weissen, es scheidet sich gelbes Kupferoxydulhydrat aus; filtrirt man von Neuem, so scheiden sich aus der noch warmen Flüssigkeit beim Erkalten zahlreiche weisse Krystalle von ziemlicher Grösse und ohne alle Beimengung aus; diese werden am besten mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier rasch getrocknet, wobei indessen das Mattwerden derselben nicht vermieden werden kann.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, es färbt sich gelb; wird es längere Zeit mit heissem Wasser ausgewaschen, so wird der Rückstand allmählich braun und man erhält dann Reaction auf Kupferoxyd. Die Waschwässer reagiren ammoniakalisch und enthalten Chlor, dessen Menge sich allmählich vermindert. In Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich; es löst sich in concentrirter heisser Salmiaklösung, doch wird diese Lösung blau in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Bei 100° getrocknet verliert es selbst nach langer Zeit wenig an Gewicht, es verflüchtigt sich etwas Ammoniak und die Krystalle werden in Folge von Oxydation braun. Wird es stärker erhitzt, so entweicht nur Ammoniak, kein Salmiak, etwas Kupferchlorür und zurück bleibt ganz weisses Kupferchlorür. Das Salz enthält

kein Krystallwasser. Durch Alkohol wird es nicht zersetzt. Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, das Kupferoxyd durch Kali gefällt. Zur Bestimmung des Chlors wurde es in reiner Salpetersäure gelöst. Das Ammoniak wurde aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt. Zu jeder Bestimmung wurde eine besondere Quantität Salz genommen.

Ich erhielt folgende Resultate:

0,566 Grm. gaben	0,387	CuO	=	0,309	Cu	=	54,59	p. C.
0,9745 „ „	0,6695	„	=	0,534	„	=	54,79	„
0,5075 „ „	0,344	„	=	0,274	„	=	53,99	„
0,6485 „ „	0,438	„	=	0,350	„	=	53,97	„
0,385 „ „	0,483	ClAg	=	0,115	Cl	=	29,87	„
0,355 „ „	0,444	„	=	0,110	„	=	30,98	„
0,352 „ „	0,4338	„	=	0,107	„	=	30,4	„
0,6405 „ „	0,5185	Pt	=	0,089	NH ₃	=	13,895	„

Die Mittelzahlen dieser Resultate sind:

$$\text{Cu} = 54,31 \text{ p. C.}$$

$$\text{Cl} = 30,38 \text{ „}$$

$$\text{NH}_3 = 13,895 \text{ „}$$

Daraus berechnet sich die Formel:

welche fordert:

$$\text{Cu} = 54,7$$

$$\text{Cl} = 30,63$$

$$\text{NH}_3 = 14,67$$

Da die Krystalle oberflächlich immer etwas oxydirt sind, und eine Spur Ammoniak verloren haben, so werden sich daraus die geringen Differenzen erklären, welche einige Analysen ergeben.

Beccquerel (Gmelin, Lehrb., 5te Aufl., III. 425) hat „auf galvanischem Wege durch Einwirkung von Kupfer auf Salmiaklösung theils Anfangs wasserhelle, dann amethystroth werdende Octaëder, theils sechsseitige Säulen, theils erst farblose, dann gelbe Krystalle von abweichender Form erhalten, aus welchen Wasser den Salmiak auszieht“. Dasselbe Salz erhielt er bei Einwirkung des Kupfers auf Salmiaklösung an der Luft, hielt es aber für *Kupferchlorürsalmiak*. Nach den im Vorstehenden

angeführten Reactionen des Kupferchlorür-Ammoniaks sind die Becquerel'schen Krystalle wahrscheinlich das von mir untersuchte *Kupferchlorür-Ammoniak*.

Dieses Salz bildet sich stets, wenn Kupfer im Ueberschuss bei Luftzutritt vorhanden ist; die letztere Bedingung ist zur Zersetzung des Salmiaks durch Kupfer überhaupt unerlässlich. Um dies bestimmt nachzuweisen, erhitze ich gesättigte Salmiaklösung und Kupferspähe in einem verschlossenen Kolben, aus dem ein langes Rohr unter Wasser geleitet war, so dass kein Luftzutritt stattfinden konnte. Beim Erhitzen entwickelten sich, nachdem die atmosphärische Luft ausgetrieben war, nur noch Wasserdämpfe. Die Salmiaklösung blieb während des ganzen Versuchs farblos. Zuletzt liess ich das Sperrwasser in den Kolben zurücksteigen und diesen vollständig erkalten. Es schied sich kein Kupferoxydul aus, doch hatte sich eine sehr kleine Menge weisser Krystalle gebildet, welche sich leicht als Kupferchlorür-Ammoniak erkennen liessen. Es hatte also ein Theil der dem Kupfer adhären den und in der Salmiaklösung befindlichen Luft hingereicht, um diese kleine Menge zu bilden. Die Reaction lässt sich, angenommen, dass Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist, einfach so ausdrücken:

Durch Auflösen dieses weissen Salzes in concentrirter Salzsäure und Erkalten hoffte ich den *Kupferchlorür-Salmiak* zu erhalten. Ich löste eine Partie weisser, oberflächlich etwas oxydirter Krystalle in möglichst wenig concentrirter heisser Salzsäure und verschloss das Glas. Nach dem Erkalten hatte die braune Lösung weisse Krystalle abgesetzt, welche sich an der Luft etwas bräunten, beim Erhitzen nur Salmiak, *kein Ammoniak*, gaben, mit Zurücklassung von Kupferchlorür. Sie zersetzten sich mit Wasser und wurden gelb; durch Alkohol wurden sie nicht verändert. Die Analyse derselben ergab 48,44 p. C. Kupfer. Aus dieser einzigen Analyse, welche ich angestellt habe, würde sich die Formel berechnen:

welche 47,1 Kupfer verlangt.

Ausserdem hatte sich eine ziemliche Menge Kupferchlorid-Salmiak gebildet. Einige Versuche, die Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cl}, \text{ClNH}_4$ darzustellen, waren erfolglos.

Blaues Salz. Dieses Salz ist deswegen besonders interessant, weil es bei seinem hohen Gehalt an Kupferchlorür eine tief dunkelblaue Farbe besitzt. Dasselbe ist, wie aus den Analysen hervorgeht, eine Verbindung von Kupferchlorür-Ammoniak mit Kupferchlorid-Ammoniak und Wasser. Es entsteht aus der Flüssigkeit, welche Kupferchlorür-Ammoniak gelöst enthält, wenn diese mit Luft in Berührung kommt. Die Lösung wird schon während des Erhitzens beim Umrühren blau, beim Filtriren färbt sie sich noch dunkler. Aus sehr gesättigten Lösungen scheidet sich das Salz in langen dünnen aber gut ausgebildeten Prismen ab. Aus Lösungen, welche wenig davon enthalten, bildet es sich sehr langsam, aber dann in sehr schönen, regelmässig ausgebildeten grossen Krystallen*). Eben so erhält man sie sehr schön, wenn man Salmiaklösung und Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur lange auf einander einwirken lässt; hierbei entsteht nur eine sehr kleine Menge Kupferchlorür-Ammoniak, welches sehr fest am Kupfer haftet. Die Haufwerke der blauen Krystalle, welche sich aus sehr gesättigten Lösungen ausscheiden und aus langen aber dünnen Prismen bestehen, zersetzen sich an der Luft sehr schnell, sie überziehen sich mit einer bläulich-grünen Schicht und verlieren dann allen Glanz; die Ursache hiervon liegt besonders darin, dass sie von der anhängenden Mutterlauge nicht befreit werden können; Pressen zwischen Fliesspapier hilft nicht viel. Durch Wasser und Alkohol werden sie zersetzt, in Salmiaklösung lösen sie sich ziemlich bedeutend und werden durch dieselbe auch theilweise zersetzt. Zu den Analysen benutzte ich besonders die grössern Krystalle, welche ich einzeln mit Fliesspapier trocknete. Gut getrocknet sind die Krystalle an der Luft ziemlich beständig, doch werden sie immer matt und nach längerer Zeit auch oberflächlich zersetzt durch Verlust von Wasser, Ammoniak und Absorption von Sauerstoff.

Die Krystallform des Salzes konnte durch Messung nicht

*) Die schönsten Krystalle erhielt ich in zwei Versuchen, in denen ich kalt gesättigte Salmiaklösung angewendet hatte. Es war nur wenig Kupfer aufgelöst worden; die Flüssigkeit war aber ziemlich blau. Nach länger als 24 Stunden hatten sich bei starker Abkühlung über $1\frac{1}{2}$ Cent. lange und mehrere Millimeter dicke Krystalle gebildet, von ganz regelmässigen Formen.

bestimmt werden; die Grösse und regelmässige Ausbildung der Krystalle aber erlaubte, dieselben approximativ zu bestimmen. Sie scheinen rhombisch zu sein; sie bilden grade vierseitige Prismen, welche mit einer vierflächigen Pyramide, deren Flächen über den Kanten des Prismas liegen, combinirt sind; sehr häufig sind die Prismenkanten paarweise oder auch alle abgestumpft, eben so die Polkanten. Uebrigens waren einzelne der grössten Krystalle inwendig hohl und an den innern Seiten dann auch zersetzt.

Das Salz wird von Wasser und Alkohol zersetzt. Wird es mit Wasser gekocht, so scheidet sich Kupferoxydul und ein gelbgrünes Pulver ab, während vom Wasser Salmiak und Ammoniak ausgezogen werden. In Säuren ist es ohne Zersetzung nicht löslich. An der Luft geglüht giebt es etwas Wasser, Salmiak, Ammoniak und als Rückstand Kupferchlorür. Bei 100° getrocknet verliert es Wasser und vielleicht auch Spuren von Ammoniak; die Krystalle werden dann dunkelbraun. Das Pulver frischer Krystalle ist violett, wird aber nach längerem Stehen an der Luft grünlich.

Die Analysen wurden wie die des Kupferchlorür-Ammoniaks ausgeführt. Das Wasser bestimmte ich aus dem Verlust. Es wurden aber Produkte von verschiedenen Bereitungen analysirt.

Erhalten wurden folgende Resultate:

0,630 Grm. Salz gab.	CuO = 0,370 Grm. = 0,295 Cu = 45,38 p. C.
0,748 „ „ „ „	= 0,4305 „ = 0,344 „ = 46,01 „
1,151 „ „ „ „	= 0,657 „ = 0,524 „ = 45,48 „
0,2835 „ „ „ ClAg	= 0,387 „ = 0,096 Cl = 34,21 „
0,437 „ „ „ Pt	= 0,4325 „ = 0,074 NH ₃ = 16,93 „
0,385 „ „ „ „	= 0,367 „ = 0,063 „ = 16,37 „

Die Mittelzahlen sind:

$$\text{Cu} = 45,62$$

$$\text{Cl} = 34,21$$

$$\text{NH}_3 = 16,65$$

Daraus lässt sich die Formel berechnen:

welche verlangt:

Cu	=	45,54
Cl	=	33,90
NH ₃	=	16,26
HO	=	4,3

Beim vorsichtigen Trocknen unter 100° gaben 0,5625 Grm. Substanz 0,020 Wasser, also 3,5 p. C.

Die Bildung dieses Salzes ist leicht zu erklären. Wenn die Kupferchlorür-Ammoniak enthaltende Lösung vom Kupfer abgossen, also eine weitere Aufnahme von diesem verhindert, dagegen aber der Zutritt von Sauerstoff nicht gehindert wird, so nimmt die Lösung Sauerstoff auf; es bildet sich etwas Kupferchlorid und Kupferoxyd, und durch Zersetzung dieses letztern mit Salmiak wieder Kupferchlorid-Ammoniak, welches mit Salmiak verbunden in Lösung bleibt, und Wasser. Die Reaction lässt sich etwa durch folgende Gleichung ausdrücken:

Die Formel $\text{CuCl}, \text{NH}_3 + \text{ClH}_4\text{N}$ ist in der That die Formel des im Eingange erwähnten schön grünen Salzes.

Löst man das dunkelblaue Salz in Salzsäure oder Salpetersäure in der Wärme auf, so entsteht die Verbindung $\text{CuCl}, \text{ClNH}_4 + 2\text{HO}$, welche sich nach dem Erkalten in schönen hellblauen Krystallen absetzt. Dieses Salz ist von Mitscherlich, Cap und Henry, Vogel etc. schon genügend untersucht, so dass ich mich auf die Resultate der Analyse beschränke.

	Ber.	Gef.		
Cu	= 31,7	22,86	23,52 p. C.	23,19
2Cl	= 71,0	51,20	50,80 „	—
NH ₄	= 18,0	12,97	12,67 „	—
2HO	= 18,0	12,97	—	—

Grünes Salz. Dieses Salz ist durch seine schön grüne Farbe ausgezeichnet. Es existirt fertig gebildet in der Mutterlauge von den blauen Krystallen, wie schon gezeigt worden ist, es bildet sich aber auch noch weiter, wenn man die Mutterlauge an der Luft stehen lässt; diese färbt sich von oben herein grün, so dass sie zwei Schichten zeigt, von denen die untere blau, die obere schön grün ist; allmählich wird sie ganz grün. Sal-

miaklösungen, welche mehrere Male zur Darstellung des blauen Salzes angewendet worden sind, enthalten schon ziemlich viel vom grünen Salze in Auflösung, so dass sie bläulich-grün aussehen und nach kurzer Zeit eine Menge Krystalle absetzen. Aus solchen gesättigten Lösungen kann man das Salz in ziemlich grossen, schön ausgebildeten Würfeln erhalten, wenn man bei niedriger Temperatur krystallisiren lässt. Gewöhnlich scheidet es sich in kleinen Würfeln ab, welche auf der Oberfläche schwimmen.

Die grössern Krystalle sind dunkelgrün, äusserst glänzend, die kleinern lebhaft grün und ganz durchsichtig, alle aber sind regelmässig ausgebildete Würfel. Durch Behandlung mit Wasser werden sie in ein blaues, später gelblich-grünes Pulver verwandelt. Das Wasser löst etwas Chlorkupfer, zieht Ammoniak und Salmiak aus; Alkohol wirkt ähnlich, aber in geringerem Grade, so dass sie mit kaltem Alkohol unbedenklich gewaschen werden können. In Säuren sind sie ohne Zersetzung nicht auflöslich. Bei 100° verlieren sie gar nichts an Gewicht und bleiben vollkommen unverändert. Geglüht entwickeln sie Ammoniak, Salmiak und lassen, als Rückstand Kupferchlorür.

Die Analyse ausgesuchter und von anhängendem Salmiak ganz freier Krystalle des Salzes ergab folgende Zahlen:

0,4575 Grm.	gaben CuO = 0,137 Grm. = 0,109 Cu = 23,82 p. C.
0,582 „ „	CuO = 0,170 „ = 0,136 „ = 23,37 „
0,3075 „ „	ClAg = 0,6305 „ = 0,156 Cl = 50,73 „
0,3345 „ „	Pt = 0,460 „ = 0,080 NH ₃ = 23,916 „

Aus diesem lässt sich die Formel ableiten:

welche verlangt:

Cu	= 23,02
2Cl	= 51,56
NH ₃ + NH ₄	= 25,42

In verdünnter heisser Salzsäure gelöst giebt das Salz *Chlorkupfer-Salmiak*, wie das vorige, eben so, wenn es in verdünnter Salpetersäure gelöst wird.

Die Kupfersalze, welche als Produkte der Einwirkung von Salmiak, Kupfer und Luft gefunden wurden, sind:

Kupferchlorür-Ammoniak

Kupferchlorid-Ammoniak

Kupferchlorid-Ammoniak-Salmiak

Die bei der ersten Einwirkung gebildeten und auf der Oberfläche schwimmenden Krystallnadeln zeigten sich bei der Prüfung als etwas chlorkupferhaltiger Salmiak.

Ueber die Entstehung des Braunschweiger Grüns. Es gilt nun nachzuweisen, ob und auf welche Art sich aus diesen Verbindungen das Braunschweiger Grün darstellen lässt. Besonders wichtig hierbei schien mir das blaue Salz und die blaue Kruste, welche sich bei jeder Behandlung des Kupfers mit Salmiak bildet; sie musste nothwendig ein Zersetzungsprodukt aus dem dunkelblauen Salze sein, denn dieses lieferte in Salmiak gelöst und anhaltend gekocht, wobei viel Ammoniak entwich, ebenfalls ein blaues Pulver. Lässt man ersteres nach der Bereitung mit der anhängenden Mutterlauge an der Luft nur einige Zeit stehen, so giebt es ein hellblaues Pulver. In allen den genannten Fällen verwandelt sich das Kupferchlorür des Salzes in Kupferchlorid und Kupferoxyd. Wird nun dieses blaue Pulver, auf welche Weise es auch erhalten sein mag, mit heissem Wasser ausgelaugt, so liefert es zuletzt ein blau-grünes Pulver von dem Ansehen des Braunschweiger Grüns. Das Wasser löst Chlorkupfer, Ammoniak und Salmiak auf, doch sind nur die ersten Wässer stark blau gefärbt. Ich setzte die Auswaschung mit heissem Wasser so lange fort, bis ich eine nur sehr schwache Reaction auf Chlor erhielt; dann wurde das Pulver getrocknet und analysirt. Zur Vergleichung habe ich das Produkt aus den blauen Krusten und das aus dem zersetzten dunkelblauen Salze besonders analysirt.

Das weisse Salz erzeugt, wenn es gerieben mit etwas Wasser angefeuchtet wird, durch Oxydation eine blaugrüne Verbindung, aus welcher Wasser Ammoniak, Salmiak und Kupferchlorid auszieht, während eine Substanz, ganz von dem Ansehen des Braunschweiger Grüns, zurückbleibt; ich habe sie nicht analysirt. Ein ähnliches Produkt erhält man aus dem grünen Salze durch Behandlung mit Wasser, bis die Reaction auf Chlor kaum bemerkbar ist. —

Die Analysen der beiden Grün, welche I. aus den blauen

Krusten, II. aus den verwitterten blauen Krystallen dargestellt waren, führten zu folgenden Resultaten:

I. Lufttrocken.

0,977 Grm. gaben 0,5158 CuO = 0,412 Cu = 42,17 p. C.
 0,310 „ „ 0,169 ClAg = 0,042 Cl = 13,55 „

Bei 100° getrocknet.

0,4175 Grm. wogen nach mehrstündigem Trocknen 0,378 Grm., sie hatten also 0,0395 Wasser verloren = 9,48 p. C.

Diese 0,378 Grm. gaben CuO = 0,287 = 0,229 Cu = 60,58 p. C.

0,168 Grm. ebenfalls bei 100° getrocknet gaben ClAg 0,099 = 0,024 Cl, also 14,28 p. C.

II. Lufttrocken.

1,0345 Grm. gaben 0,774 CuO = 0,567 Cu = 54,81 p. C.
 0,4735 „ „ 0,296 ClAg = 0,080 Cl = 16,9 „

Bei 100° getrocknet.

1,1955 Grm. verloren 0,0235, also 1,9 p. C. an Gewicht.

0,832 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben 0,631 CuO = 0,511 Cu oder 61,418 p. C.

0,340 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben 0,2135 ClAg = 0,053 Cl, also 15,6 p. C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für I.:

Nicht getrocknet CuCl = 25,65 p. C.

CuO = 37,60 „

HO = 36,75 „

Getrocknet CuCl = 27,03 „

CuO = 59,9 „

HO = 13,07 „

Für II.:

Nicht getrocknet CuCl = 31,99 p. C.

CuO = 49,744 „

HO = 18,266 „

Getrocknet CuCl = 29,53 „

CuO = 59,6 „

HO = 10,87 „

Diese Resultate entsprechen den Formeln:

Auf die Formeln der nicht getrockneten Verbindung ist nach meinem Dafürhalten kein Werth zu legen, da man nach kürzerem oder längerem Trocknen verschiedene Mengen Wasser finden wird; doch ist das Verhältniss von $\text{CuCl} : \text{CuO} = 1 : 3$ constant. Nach den Analysen von Proust hat man dem Körper allgemein die Formel $\text{CuCl}, 3\text{CuO} + 4\text{HO}$ gegeben.

Die Bildung des hellblauen Pulvers, aus welchem das Grün durch Auswaschen entsteht, aus den blauen Krystallen lässt sich einfach durch die Gleichung ausdrücken:

Die Zersetzung dieses Pulvers durch Waschen mit Wasser in Braunschweiger Grün lässt sich schwerlich durch eine einfache Gleichung bezeichnen.

XLIV.

Ueber das Didym und seine wichtigsten Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de chim. et de phys.* 3. Ser. XXXVIII, 148.)

Seit der 1841 von Mosander gemachten Entdeckung des Didyms im Cerit ist keine wichtige Arbeit über die Verbindungen dieses Metalls erschienen, und unsre Kenntnisse von demselben beschränken sich fast nur auf die sehr kurzen Angaben, welche der Entdecker selbst gegeben hat. H. Watts*) veröffentlichte

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London*, II. 140.