Bechergläse auf 100° erhitzt sublimirten glänzende, zarte, irisirende Blättchen. Phosphorsuperchlorid wirkte heftig ein unter Abscheidung eines rothen Harzes. Der Körper schmolz unter 100° und besaß den Geruch des reinen Saligenins. Demnach kann es keinem Zweifel unterworfen sein, daß dieser Körper vollkommen identisch ist mit dem durch Zersetzen des Salicins erhaltenen Saligenin.

Er wurde zum Ueberfluß noch analysirt:

0,3251 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,8007 CO₂ und 0,1847 HO.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	67,7	67,2
H ₈	8	6,5	6,3
O ₂	32	25,8	—
	124	100,0.	

Seine Bildung erklärt sich durch die Gleichung:

Betrachtet man Saligenin als den Alkohol der Salicylsäure, so schließt sich obige Reaction an die schon bekannten Fälle von Reduction der Aldehyde an.

Laboratorium in Göttingen, Juni 1863.

Ueber Polysulfurete und ein neues Sulfosalz des Kupfers;

von Dr. *Hermann Peltzer*.

(Fortsetzung von Bd. CXXVI, 351 dieser Annalen.)

1. Die Löslichkeit des Schwefelkupfers in gewöhnlichem Mehrfach-Schwefelammonium ist bedingt durch die Bildung

eines Sulfosalzes aus Mehrfach-Schwefelkupfer mit Einfach-Schwefelammonium, welches in der Kälte und unter reducirenden Einflüssen leicht entsteht, bei erhöhter Temperatur aber nicht bestehen kann. Es haben auch schon längst H. Rose und Rammelsberg (Poggend. Ann. XLII) angegeben, daß Schwefelammonium beim Kochen gar kein Kupfer auflöse. Daß übrigens Schwefelungsstufen des Kupfers von den Schwefelungsstufen des Ammoniaks reichlich und vollständig gelöst werden können, ist meines Wissens eine ganz neue Thatsache, zu welcher ich auf einem Umwege gelangt bin. In meiner oben angeführten Abhandlung ist angegeben, daß man durch Versetzen einer essigsauen Lösung des Salzes : $[\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{NH}_3]$ mit Weingeist ein anfangs weißes, dann gelbes Salz erhalte, dessen ammoniakalische Lösung durch viel NH_4S_x *) nicht gefällt werde; mit wenig NH_4S_x entstehe ein brauner Niederschlag, der sich im Ueberschusse mit braungelber Farbe löse. Es ist dieser Niederschlag ein Mehrfach-Schwefelkupfer, aber nicht die einzige Schwefelungsstufe des Kupfers, welche sich bildet. Versetzt man nämlich die Lösung des gelben Salzes in Ammon mit wenig NH_4S_x , so entsteht ein brauner Niederschlag; filtrirt man diesen ab und fällt das noch gefärbte Filtrat wiederum mit wenig NH_4S_x , so entsteht ein schwerer gelber Niederschlag, der von oben nach unten allmählig braun wird, und so kann man verschiedene Niederschläge je nach der Schwefelung des angewandten Reagens erhalten. Diese Niederschläge sind nicht zu verwechseln mit den davon ganz verschiedenen Oxysulfureten von Maumené und Pelouze (Journ. f. pract. Chem. XL, 104; Berzel. Jahresber. XXVI, 107); vielleicht könnte der von Parkmann (Chem. Centr.

*) NH_4S_x bezeichne kurzweg eine höhere Schwefelungsstufe enthaltendes Schwefelammonium.

1862, 811) erhaltene Körper, welchem er die von ihm selbst nicht approbirte Formel : CuOS_3 gegeben hat, den braunen Niederschlag enthalten haben. Sie characterisiren sich ziemlich als die Schwefelverbindungen, welche schon Berzelius in seinem Lehrbuche angeführt hat (fünfte Auflage, Bd. II, 565), die aber in den meisten anderen Lehrbüchern nicht erwähnt werden; es ist defshalb wohl nicht überflüssig, das, was Berzelius dort sagt, an diesem Orte zu citiren : „Wenn man die Auflösung des 2-3-4-5 fach Schwefelkalium mit einem Kupfersalze mischt, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheifsem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher beim Trocknen schwarz wird. In noch nassem Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlsauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 2, 3 bis 5 At. Schwefel verbunden sein, ohne dafs [?] diefs auf die äufseren Eigenschaften der Verbindung einen bemerklichen Einfluss hat“.

H. Schiff (diese Annalen CXV, 68) erhielt ebenfalls bei der Darstellung der Polysulfurete der Schwermetalle durch Zugiefsen von verdünnten Metallsalzlösungen zu verdünnten Lösungen der Sulfurete der Alkalien, je nach der Concentration der angewandten Kupferlösung, schmutziggelbe bis hellbraune Niederschläge, die einen Theil des Schwefels bald abgaben, ohne die Farbe wesentlich zu ändern. Er zog auch den Schlufs, dafs ein beständigeres Polysulfuret des Kupfers existire, konnte aber einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung nicht erhalten.

Aus der Analyse des später zu besprechenden rothen Sulfosalzes des Kupfers scheint aber die Existenz eines Mehrfach-Schwefelkupfers hervorzugehen, welches in 100 Theilen aus

Cu	39,77
S	60,23
	<hr/>
	100,00

besteht und welchem die Formel CuS_3 zukommt.

Dafs es aber noch andere, bestimmt characterisirte Schwefelungsstufen des Kupfers giebt, dürfte durch folgende Reactionen angezeigt werden. Tröpfelt man eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol in eine concentrirte Lösung von NH_4S_x (welches immer auch unterschwefligsaures Salz enthält), so lösen sich die entstehenden Niederschläge bis zu einem bestimmten Grade der Concentration im Ueberschusse des NH_4S_x . Die Farbe dieser Niederschläge ist aber characteristisch und tritt so bestimmt auf, dafs sie als etwas Wesentliches, durch die Constitution Bedingtes, zu betrachten ist. Ich erhielt nämlich zuerst einen hellbraunen, dann einen gelben, orangefarbigem, und endlich einen grün-schillernden, bronzefarbigem Niederschlag, der unter der Loupe fast ganz als eine homogene Masse erschien; dieser wich zuletzt wieder einem braunen Niederschlage.

Fasse ich dieses mit dem Früheren zusammen, so komme ich dazu, drei neue Schwefelungsstufen des Kupfers als kaum zweifelhaft anzunehmen :

- 1) Schwefelkupfer braun, (CuS_3)
- 2) " gelb, (?)
- 3) " grün. (?)

Was das Verhalten anderer Metallsalzlösungen gegen NH_4S_x bei Gegenwart von unterschwefliger Säure betrifft, so theile ich Folgendes mit :

Nickellösung, mit Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron versetzt, gab mit NH_4S_x einen braunschwarzen Niederschlag, der sich reichlich im Ueberschusse des Fällungsmittels löste; — eine *Kobaltlösung* verhielt sich ebenso; — essigsaures *Zinkoxyd* gab einen gelben, im Ueberschusse

leicht löslichen Niederschlag (ZnS_5 ; Schiff a. a. O.) — ebenso *Cadmiumoxyd*; — *Manganchlorür* gab einen hellen, ziemlich löslichen Niederschlag; — salpetersaures *Silberoxyd* einen braunen Niederschlag, der sich etwas mit tiefbrauner Farbe löste; — *Quecksilberoxydul*- und *Quecksilberoxydsalz* gaben schwarzbraune Niederschläge, von denen der erste leicht löslich war.

Es ist hierbei gar nicht einmal erforderlich, klare Salzlösungen zu nehmen, denn selbst Niederschlag enthaltende Flüssigkeiten geben dieselben Reactionen. Die Lösungen wurden so lange in NH_4S_x gegossen, bis ein permanenter Niederschlag entstand, darauf abfiltrirt und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt; es schieden sich nach einiger Zeit aber nur die Schwefelniederschläge wieder aus.

Das zu all diesen Versuchen von mir benutzte NH_4S_x war einfach nach Berzelius' Vorschrift durch Kochen des Einfach-Schwefelammoniums mit Schwefel bereitet; dann liefs ich es einen halben Tag mindestens stehen, bis sich die grösste Menge des im Ueberschusse gelösten Schwefels wieder abgeschieden hatte.

2. Das *rothe Sulfosalz* des Kupfers krystallisirt aus der Auflösung des früher beschriebenen gelben oder blauen Salzes in NH_4S_x ; letzteres Salz löst sich vollständig, nachdem es zuerst eine braune und dann schwarze Farbe angenommen hat. Vor oxydirenden Einflüssen geschützt krystallisirt das Sulfosalz bald aus der Lösung in kleinen, granatrothen, concentrisch gruppirten Nadeln; amorph fällt es sogleich als ein zinnoberrothes Pulver bei starkem Schütteln der Lösung; Reiben an den Wänden des Gefäßes mit einem Glasstabe befördert ebenfalls die Ausscheidung, es scheidet sich aber zugleich auch Schwefel aus dem Schwefelammonium ab.

Das Salz ist sehr wenig beständig, es wird rasch braun unter Verlust von Schwefelammonium und endlich schwarz; feucht der Luft dargeboten oxydirt es sich auch rasch.

Eine andere Darstellungsweise ist die directe aus Kupfervitriol. Man versetzt eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit Ammon im Ueberschusse und läßt sie in NH_4S_x so lange, bis ein permanenter Niederschlag entsteht, eintropfeln, filtrirt in einen Kolben der bis oben angefüllt werden muß, und verkorkt denselben. Nach ein bis zwei Tagen hat sich in diesem Falle rothes Salz mit nur wenig Schwefel abgeschieden. Die kaum zu vermeidende Abscheidung von Schwefel ist sehr störend und macht die Resultate der Analysen äußerst schwankend. Der Schwefel läßt sich auch nicht gut entfernen, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, weil sich das Salz bei der Behandlung mit demselben zersetzt. Wenn man es durch Pressen zwischen Fließpapier von dem anhängenden Schwefelammonium und von der Feuchtigkeit befreien will, wird es bald braun unter Verlust von Schwefelammonium, behält aber häufig die krystallinische Structur noch bei; es läßt sich dann wieder regeneriren durch Ueberleiten von trockenem Schwefelammonium (entwickelt durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von Salmiak mit Schwefelnatrium), und nimmt wiederum unter merkbarer Wärmeentwicklung eine hochrothe Farbe an; es ist deshalb dienlich, das Glasrohr etwas abzukühlen, weil leicht in Folge der freiwerdenden Wärme ein Theil wieder zersetzt und zu schwarzem Schwefelkupfer wird.

Das rothe Salz entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Ammoniak; wird es mit Kalilauge erwärmt, so entsteht Schwefelkalium, welches ein ähnliches Salz mit der Schwefelungsstufe des Kupfers zu bilden scheint, in sofern es dieselbe mit rothbrauner Farbe etwas löst; bei weiterem Erwärmen fällt schwarzes Schwefelkupfer; aus der Lösung in Kali fallen

verdünnte Säuren braunes Schwefelkupfer, das wie ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat aussieht. Es ist dieses Verhalten des Kupfers gegen Schwefelkalium bei der Analyse zu beachten und demnach seine Fällung durch Schwefelkalium ebenfalls bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Ammoniak löst das rothe Salz etwas, ebenso kohlen-saures Natron mit gelblicher Farbe, ebenso absoluter Alkohol, wahrscheinlich unter theilweiser Zersetzung; Aether löst es nicht. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Fällung von rothbraunem bis braunschwarzem Schwefelkupfer, *eine Fällung von Schwefel läßt sich hierbei nicht wahrnehmen*. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt es Schwefelammonium und dann Schwefel ab.

Die Analyse giebt, wie gesagt, sehr schwankende Resultate, weil das Salz sich nicht leicht frei von beigemengtem Schwefel darstellen läßt.

Roths Salz, welches ich im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen versuchte, wurde braun und zersetzte sich; es gab bei der Analyse :

56,51 pC. Schwefel
27,82 pC. Kupfer
4,91 pC. Ammonium.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnisse = 1 : 3,7.

Eine neue Menge Salz, zwischen Fließpapier gepreßt und regenerirt, gab :

59,74 pC. Schwefel
27,64 pC. Kupfer
10,16 pC. Ammonium.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnifs = 1 : 3,63.

Eine dritte Analyse mit ziemlich reinem, regenerirtem Salze gab :

58,09 pC. Schwefel

30,59 pC. Kupfer

9,04 pC. Ammonium.

(0,9027 Grm. Substanz, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, gaben 0,7280 Grm. CuS_x , wovon 0,1945 Grm. im Wasserstoffstrome erhitzt 0,0924 Grm. Cu_2S gaben. Aus derselben Menge Substanz wurden 1,0136 Grm. $\text{NH}_4\text{Cl}_3\text{Pt}$ erhalten = 17,08 pC. NH_4S .)

Die Aequivalentquotienten verhalten sich wie 7,23 : 1,92 : 1.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnisse = 1 : 3,24. Hiernach wäre die Formel $\text{Cu}_2\text{S}_7\text{NH}_4 = 2(\text{CuS}_3) \cdot \text{NH}_4\text{S}$ sehr wahrscheinlich.

Auf wasserfreie Substanz = 100 :

	a) Gefunden	b) Nach Abzug des überschüssigen Schwefels	c) Nach der Formel
S	59,44	57,92	57,92
Cu	31,30	32,53	32,78
NH_4	9,25	9,55	9,30
	99,99	100,00	100,00.

3. Schliesslich komme ich noch einmal auf das blaue Salz von der empirischen Formel :

zurück. Eine neue Analyse mit möglichst reinem Salze gab die Zusammensetzung von 100 Theilen :

Cu_2O_2	27,40
NaO	15,32
NH_3	9,71
S_2O_3 *)	47,57
	100,00.

*) Als Rest bestimmt.

Da die Krystalle immer Ammoniak in nicht chemischer Verbindung zurückhalten (weshalb das Salz bei längerem Aufbewahren und beim Pulvern nach Ammoniak riecht), so fällt die Bestimmung desselben zu hoch aus. Reducirt man aber die gefundene Menge Ammoniak auf die aus der Formel berechnete, so giebt die Berechnung der Mengen der anderen Bestandtheile folgende, wie man sieht, mit den aus der Formel abgeleiteten Zahlen sehr gut stimmende Resultate :

a) Gefunden		b) Nach der Formel
Cu_3O_2	27,76	27,85
NaO	15,52	15,53
NH_3	8,52	8,52
S_2O_2	48,19	48,10
100,00		100,00.

Folgen noch einige Reactionen des blauen Salzes :

In der essigsäuren Lösung entsteht durch unterchlorig-saures Natron nach einiger Zeit ein schwerer weißer Niederschlag, welcher ein Kupferoxydulsalz ist, das Tetrathion-säure enthält.

Durch Ferrocyankalium erhält man einen Rosa-Niederschlag, welcher wohl nur durch die Mischung des braunen Ferrocyankupfers mit dem weißen, in Oxydulsalzlösungen entstehenden Niederschlage gebildet wird.

Aus der Lösung des blauen Salzes in concentrirter Essigsäure schlagen Eisenfeile und ebenso Zink unter Wasserstoffentwicklung metallisches Kupfer nieder, bald entsteht aber eine weitergehende Zersetzung der neuen Lösung.

Mit concentrirter Höllesteinlösung entsteht eine graue Fällung, die wieder verschwindet, darauf ein grüner Niederschlag, der in Ammon mit blauer Farbe löslich ist, sich leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt und beim Trocknen Metallglanz annimmt. Kupferoxyd, Silber, unterschweflige Säure habe ich darin nachgewiesen. Es scheinen

hier Fe, Zn, Ag an die Stelle von Cu₂ zu treten; so läßt sich z. B. auch aus eisenhaltigem Kupfervitriol das blaue Salz eisenhaltig darstellen, ohne eine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften zu erleiden.

Das Ammoniak scheint in diesem Salze, wie bei mehreren Salzen der unterschwefligen Säure, passiv in die Verbindung eingetreten zu sein und ähnlich wie Wasser zu fungiren, eine Ansicht, die bekanntlich Claus bei Gelegenheit der Platinbasen *) u. s. w. mit Glück aufgestellt hat.

Cöln, im Mai 1863.

Ueber das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure beim Kochen seiner wässerigen Lösung; von *Rudolph Fittig*.

Bei analytischen Arbeiten, die theils von mir selbst, theils unter meiner Leitung im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, hatte ich wiederholt die Beobachtung gemacht, daß die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach der Methode von Rose nicht vollständig gelingt, wenn die mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung länger gekocht wird, als zur Austreibung des freien Ammoniaks nöthig ist. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann eine ziemlich stark saure Reaction und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder einen geringen Niederschlag von Thonerde.

*) Vgl. Knop, Handb. der chem. Methoden, S. 376.