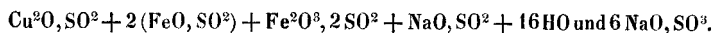


Jodelayl mit essigsaurem Kali und Alkohol erhitzt giebt kein Glycol oder eine Verbindung desselben. Chloroform, Jodoform und Bromoform mit essigsaurem Kali und Alkohol verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, gaben keine positiven Resultate.

Schwefligsaures Kupferoxydul – Eisenoxydul – Eisenoxyd – Natron; von *August Stromeyer*.

Wenn man zu einer Auflösung von 2,49 Grm. Kupfervitriol (2 Atome) und 5,56 Eisenvitriol (4 Atome) in 100 CC. Wasser eine Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron (NaO, SO^2) setzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf zu einer dunkel-purpurrothen Flüssigkeit. Nach einigen Stunden hat sich eine Menge kleiner fast schwarzer Krystalle abgesetzt, welche mit purpurbrauner Farbe durchsichtig sind. Getrocknet zerrieben geben sie ein kastanienbraunes Pulver.

Aus 2 Atomen CuO , SO^3 , 4 Atomen FeO , SO^3 und 7 Atomen NaO , SO^2 entstehen :



Die 2 Atome CuO treten 1 O an 2 FeO ab.

Setzt man der purpurrothen Flüssigkeit noch schweflige Säure zu, so verschwindet die Farbe für eine schwach grüne, aber beim Stehen an der Luft färbt sie sich wieder purpurn von oben herab und setzt dann Krystalle ab.

Das Salz löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe, ohne metallisches Kupfer zurückzulassen,

weil nun das Fe^2O^3 durch Abgabe von 1 O das Cu^2O wieder zu 2 CuO oxydirt. Die Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien wie ein Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol. — In verdünnter Salzsäure löst es sich in der Kälte mit grüner Farbe, ohne Kupferchlorür zurückzulassen. Die Auflösung giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Erhitzt man aber, nachdem man etwas reines Kochsalz zugesetzt hat, bis zum Kochen, so entfärbt sich die Lösung, es bildet sich Cu^2Cl , welches sich im Kochsalz auflöst, und Schwefelsäure. Chlorbaryum giebt nun einen reichlichen Niederschlag.

$$2 (\text{CuCl}) + \text{SO}^2 + \text{HO} = \text{Cu}^2\text{Cl} + \text{HCl} + \text{SO}^3.$$

In Wasser löst es sich, wie schon aus seiner Bereitung sich ergibt, nur wenig auf. Die Lösung hat eine braunrothe Farbe. Von kohlensaurem Kalk wird sie in der Kälte nicht gefällt.

Im Wasserbade erhitzt giebt das Salz viel Wasser ab und wird schwarzbraun. Dieselbe Farbe nimmt es beim Kochen mit Wasser an. Dann stärker erhitzt, giebt es noch mehr Wasser mit schwefliger Säure. Der Rückstand an der Luft geglüht theilt Wasser viel schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenoxydul und Natron mit, und läßt ein sehr schön rothes Eisenoxyd.

1) 1,003 bei 100^0 C. getrocknet liefen 0,817, verloren also 0,186 Wasser = 18,54 pC.

1,0 ebenso liefen 0,823, verloren also 0,177 Wasser.

1,0 ebenso liefen 0,82, verloren also 0,18 Wasser.

Ich habe versucht, das fester gebundene Wasser durch Erhitzen des Salzes mit chromsaurem Bleioxyd in einem Glasrohr zu bestimmen. Ich erhielt von 1,0 Th. 0,265, anstatt 0,243, wie es hätte sein sollen. Das Wasser reagirte sauer und enthielt Schwefelsäure. Es gelang mir nicht, dies zu verhindern. Auch Eintrocknen mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali und Glühen gelang nicht, selbst nicht

mit einem Zusatze von gebrannter Talkerde. Ich muß daher den Wassergehalt aus dem Verluste berechnen.

2) 1,028 wurden mit Wasser übergossen, Chlorgas hindurchgeleitet, bis das Salz gelöst war und die Flüssigkeit stark danach roch, dann erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,218 BaO, SO^3 erhalten = $0,3348 \text{ SO}^2 = 32,57 \text{ pC.}$:

1,0 ebenso gaben 1,19 BaO, $\text{SO}^3 = 0,3271 \text{ SO}^2$.

1,0 ebenso gaben 1,189 BaO, $\text{SO}^3 = 0,3268 \text{ SO}^2$.

0,7 ebenso gaben 0,833 BaO, $\text{SO}^3 = 0,229 = 32,71 \text{ pC.}$

3) 1,018 wurden in Salzsäure gelöst, die schweflige Säure durch Erhitzen verjagt und darauf das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelkupfer ward geröstet, in Salpetersäure gelöst und durch caustisches Kali in der Hitze Kupferoxyd gefällt, welches geglüht $0,134 \text{ wog} = 13,16 \text{ pC.}$

Das Filtrat vom Schwefelkupfer ward durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt, und nun mit Ammoniak Eisenoxyd gefällt, welches geglüht $0,262 \text{ wog} = 25,73 \text{ pC.}$ Die Flüssigkeit ward dann zur Trockne verdampft und der Salmiak durch Erhitzen verflüchtigt. Das zurückbleibende Salz, welches Schwefelsäure enthielt, ward mit Chlorbaryum gefällt, filtrirt und der Ueberschufs von letzterem durch kohlensaures und ätzendes Ammoniak entfernt, abgedampft und geglüht, wo $0,108 \text{ NaCl}$ erhalten wurden = $0,0574 \text{ NaO} = 5,63 \text{ pC.}$

1,0 ebenso gaben $0,134 \text{ CuO}$ und $0,258 \text{ Fe}^2\text{O}^3$.

1,0 ebenso gaben $0,135 \text{ CuO}$ und $0,263 \text{ Fe}^2\text{O}^3$.

Das Filtrat von den beiden Proben vereinigt lieferte $0,199 \text{ NaCl} = 0,1058 \text{ NaO} = 5,29 \text{ pC.}$

Von den zwei letzten Proben, von Nr. 2 = 1,0 und 0,7 Salz, ward das Filtrat vereinigt, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und dann wie oben verfahren. Es wurden erhalten

0,2286 CuO = 13,44 pC., ferner 0,446 Fe²O³ = 26,2 pC. und 0,213 NaO, SO³ = 0,0932 NaO = 5,48 pC.

Aus diesen Versuchen berechne ich nun die folgende Zusammensetzung :

Atome					Gefunden				
1	Cu ² O	71,36	12,08	= 13,43	CuO	13,16	13,4	13,5	13,44
2	FeO	72,00	12,19	= 27,09	Fe ² O ³	25,72	25,8	26,3	26,2
1	Fe ² O ³	80,00	13,55						
1	NaO	31,20	5,28			5,6	5,29	—	5,48
6	SO ²	192,00	32,51			32,57	32,71	32,68	32,71
16	HO	144,00	24,39						
		590,56	100,00.						
12	HO=108	= 18,28				18,54	18,00	17,7.	

1,0 wurden mit Salzsäure und Kochsalz beim Ausschluss der Luft gekocht und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Erhalten 0,202 BaO, SO³ = 0,01377 Sauerstoff, was für 1 Atom des Salzes = 590,56 8,13 O ausmacht. 1,0 ebenso gaben 0,218 BaO, SO³ = 0,0149 O, für 590,56 also 8,79.

Das ist nun wohl so nahe 1 Atom Sauerstoff (8), wie sich bei der Schwierigkeit, den atmosphärischen Sauerstoff ganz auszuschließen, von diesem Versuche erwarten lässt. Die Formel wäre nun, wie schon im Anfange angegeben :

Cu²O, SO² + 2(FeO, SO²) + Fe²O³, 2SO² + NaO, SO³ + 16HO und das bei 100° C. getrocknete Salz behielte 4 Atome HO zurück.

Da ich keinen eigentlichen Beweis für die Gegenwart von Fe²O³ in diesem Salz beibringen kann, so könnte man den gefundenen Sauerstoff auch dem Cu²O zutheilen und 2 CuO und 4 FeO im Salze annehmen. Dann würde sich aber eine unwahrscheinliche Formel ergeben : 2 (CuO, SO²) + NaO, SO² + 4 FeO, 3 SO² + 16 HO. Auch hat die Auflösung von Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure eine ähnliche Farbe, wie dieses Salz.

Cu^2O , SO^2 bildet mit CuOSO^2 und 2 HO das schöne rothe, von Rammelsberg analysirte Doppelsalz. Dagegen ist FeOSO^2 grünlich, und das, freilich nur als Auflösung bekannte, CuOSO^2 schön grün. Auch entfärbt sich die Lösung des schwefligsauren Eisenoxys schnell schon in der Kälte, und dieses Salz wird von schwefliger Säure entfärbt. Die Auflösung des CuO , SO^2 hält sich dagegen in der Kälte und setzt erst beim Erhitzen das rothe Doppelsalz ab. Danach möchte meine Annahme wohl die wahrscheinlichste sein.

Die Verbindung Fe^2O^3 , 2 SO^2 hätte ihr Analogon in dem von Maus analysirten zweifach-schwefelsauren Eisenoxyd Fe^2O^3 , 2 SO^3 *).

Dieses schwefligsaure Doppelsalz hielte also 4 Basen und wetteiferte an Zusammengesetztheit mit einem natürlichen Silicate.

Längere Zeit aufbewahrt erzeugt sich viel Schwefelsäure in dem Salze. Man muß es durch Auspressen zwischen Fließpapier trocknen und sogleich analysiren.

Ich habe die Auflöslichkeit desselben in Wasser bestimmt. Nachdem bei der Darstellung das Waschwasser mit Chlorbaryum und Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab, nahm ich 100 CC. desselben, welches eine Farbe wie heller Portwein hatte, leitete Chlorgas hindurch und fällte dann mit Chlorbaryum. Ich erhielt 0,125 BaO, $\text{SO}^3 = 0,0343 \text{ SO}^2$. Diese entsprechen 0,105 Salz. Also erfordert 1 Salz etwa 1000 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

*) Gmelin's Handb. III, 231.