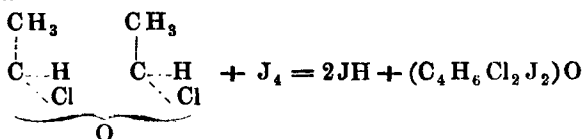
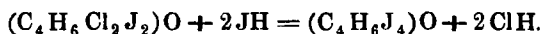


Dieser Umstand beweist, dass auch hier die Reaction in der bei der Einwirkung des Broms auf Aethylidenoxchlorid erwähnten Weise stattgefunden haben muss:



und:



Es muss vorläufig dahin gestellt bleiben, welche weitere Veränderungen der jedenfalls hierbei zunächst entstehende Tetrajäädäther erleidet.

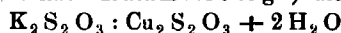
Ich bin gegenwärtig noch damit beschäftigt die Einwirkung anderer Agentien auf Aethylidenoxchlorid zu studiren, worüber ich seinerzeit Bericht erstatten werde.

#### 426. Fr. Kessel: Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls.

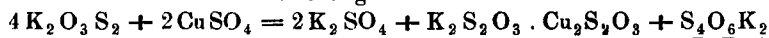
(Eingegangen am 29. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Von den Kupferoxydulsalzen mit Sauerstoffsäuren verdienen die Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls mit unterschwefligsauren Alkalien, sowohl ihrer Entstehung als ihrer Eigenschaften wegen, eine besondere Beachtung. Die Natrium- und Kaliumdoppelsalze sind sämmtlich schwere, krystallinische, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, von der Farbe des frisch gefällten und getrockneten chromsauren Bleies. Beim Kochen mit Wasser zersetzten sie sich in schwarzes Schwefelkupfer, schweflige Säure und schwefelsaure Alkalien.

Das Kalisalz hat nach Rammelsberg<sup>1)</sup> die Zusammensetzung:



und entsteht nach der Gleichung:



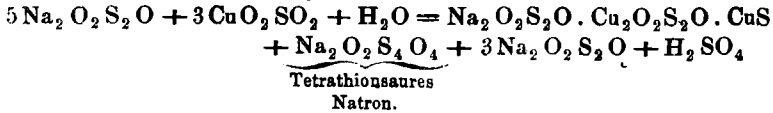
Tetrathionsaures  
Kali.

Lenz und Siewert<sup>2)</sup> haben sich eingehender mit dem Studium der Natronverbindungen beschäftigt. Nach Siewert entsteht eine dem Kaliumsalz analog zusammengesetzte Verbindung mit Schwefelkupfer beim Vermischen einer Lösung von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  mit einem

<sup>1)</sup> Pogg. Annalen 56, 321.

<sup>2)</sup> Pogg. Annalen 56, 323. Annalen d. Chemie u. Pharm. 40, 99. Gmelin Kraut, Handb. 6. Aufl. 3. Band.

Ueberschuss einer Lösung von schwefelsaurem oder essigsurem Kupfer — unter Abkühlung:



Das Salz scheidet sich in oben erwähnter Form und Farbe beim Stehen ab.

Zu den merkwürdigen Eigenschaften dieses Salzes gehört jedenfalls die, dass es sich mit kalter concentrirter Salzsäure nach (Siewert, ohne eine Spur schweflige Säure zu entwickeln) zu einer weissen Masse zersetzt, die weder Schwefel noch Chlorkupfer enthält. Dieses Verhalten des Salzes hat mich wiederholt beschäftigt, ohne dass es mir bis jetzt gelungen wäre eine Formel für die Zusammensetzung dieses weissen Salzes aufstellen zu können. Wenn ich trotzdem die erhalten analytischen Resultate der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht dies aus dem Grunde, dass bis jetzt über die procentische Zusammensetzung dieser Masse nichts bekannt geworden ist und ich ferner durch qualitative Anhaltspunkte in Stand gesetzt bin, schon jetzt mit ziemlicher Gewissheit sagen zu können, dass in diesem weissen Zersetzungsprodukte eine neue Art unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron vorliegt.

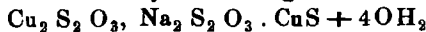
Das als Ausgangsprodukt dienende gelbe Natronsalz habe ich bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Bei + 10° dargestellt, besitzt es eine dem Siewert'schen Salze (im wasserfreien Zustande) sehr nahestehende Zusammensetzung. Je niedriger die Temperatur bei seiner Darstellung gehalten wird, desto mehr entfernt es sich von dieser Zusammensetzung.

Bei - 10° dargestellt, ändern sich die Verhältnisszahlen vollständig; auch die Farbe ist in diesem Falle nicht mehr hochgelb, sondern fahl-schwefelgelb. Ich lasse die Siewert'schen Zahlen und die von mir erhaltenen Resultate folgen:

Gelbes Salz:		bei + 10°	bei + 0°	bei - 10°		
Siewert						
Na =	8.20	9.08	8.95	18.86 — 18.87		
Cu =	33.47	33.80	33.41	12.94 — 13.01		
S =	28.21	27.55	24.58	22.10 — 22.24		
Br =	12.49	9.44	10.61	19.78.		
wasserfrei berechnet.	}	Na =	9.37	10.02	10.01	23.52
		Cu =	38.22	37.32	37.35	16.21
		S =	32.23	30.42	27.46	27.73.

Die Siewert'sche Analyse stimmt genau auf:



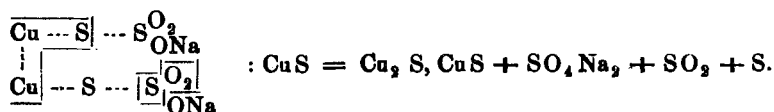
und ebenso nach Abzug des Wassers auf:



Das Atomverhältniss zwischen Na, Cu, S stellte sich in den 4 Salzen, wie folgt:

Siewert	{	Na : Cu : S
		1 : 1.48 : 2.47
bei + 10°		1 : 1.35 : 2.18
- 0°		1 : 1.35 : 1.95
- - 10°		1 : 0.25 : 0.866
oder annähernd 4Na : Cu <sub>4</sub> : 4S.		

Das weisse Salz habe ich aus dem bei -10° dargestellten gelben Salze in der Weise erhalten, dass ich dasselbe in einem flachen unter 0° abgekühlten Porcellanmörser mit sehr concentrirter, bis -10° abgekühlter Salzsäure zerrieb, bis sich keine gelben Punkte mehr erkennen liessen. Hierauf wurde die weisse Masse mehrmals mit concentrirter ClH von -10° abgspült, die anhaftende ClH durch kalten Alkohol und dieser wieder durch kalten Aether entfernt. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in Gegenwart von SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> stellte die so behandelte Masse ein vollkommen weisses, sandiges Pulver dar, das sich an trockner Luft unverändert hält; mit feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser geht die weisse Farbe durch blau, unter Abscheidung von Schwefelkupfer und Entwicklung von SO<sub>2</sub>, in braun über. Das Salz ist vollständig farblos, löslich in Ammoniak. Die Lösung wird an der Luft langsam blau. In sehr verdünnter, kalt gehaltener Essigsäure ist es in ziemlicher Menge löslich. Die Lösung giebt mit Alkalien einen rothen Niederschlag von Cu<sub>2</sub>O. Von Mineralsäuren, selbst sehr verdünnten, und Wasser wird es zum Theil gelöst, zum Theil unter Abscheidung von CuS zersetzt. In trockenem Zustande mit sehr concentrirter Natronlauge übergossen wird es unter Abscheidung von Cu<sub>2</sub>O roth. Im trockenem Zustande erhitzt, zersetzt es sich zu CuS, Cu<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und S; diese Zersetzungsprodukte stimmen mit denen des gelben Siewert'schen Salzes vollständig überein:



Es ergab sich, dass dem weissen Salze, wie zu erwarten, Chlor-natrium beigemischt war.

Das Gemenge bestand aus:

Na	=	21.97 pCt.
Cl	=	7.46 -
S	=	23.25 -
Cu	=	16.71 -
H <sub>2</sub> O	=	3.83 -
O	=	-

Das Chlor konnte jedenfalls nur als Chlornatrium in dem Salze anwesend sein, denn ein Gehalt von Chlorkupfer hätte sich durch das wiederholte Waschen mit concentrirter  $\text{ClH}$ , worin es leicht löslich, aus dem Salze entfernen lassen müssen. Die Anwesenheit des Chlornatriums ergab sich ferner noch aus dem Umstande, dass nach dem Glühen des trocknen Salzes aus dem Glührückstande durch kaltes Wasser Chlornatrium sich ausziehen lässt, während das zurückbleibende Schwefelkupfer sich vollständig chlorfrei erweist. Die Abwesenheit des Schwefels ist durch die vollkommene Löslichkeit des Salzes in Ammoniak erwiesen. Es kann demnach hier von einer zersetzenden Einwirkung der Salzsäure auf das Salz, wie dieses beispielsweise bei  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  und  $\text{HCl}$  der Fall ist, nicht die Rede sein und bleibt also für die Einwirkung der Salzsäure, die auch beim Chlorkupfer gebildet wurde, schliesslich nur die theilweise Ersetzung des Natriums durch Wasserstoff übrig.

Nach Abzug der dem Chlor entsprechenden Chlornatriummenge ergibt sich die procentische Zusammensetzung des Salzes zu:

		wasserfrei (berechnet).
Na	19.55	20.44
S	26.54	27.75
Cu	18.13	18.95
$\text{H}_2\text{O}$	4.36	
O	—	—

Das Atomverhältniss zwischen Na, S, Cu stellte sich in dem wasserfreien Salze annähernd:

$$1 : 1 : 3$$

$$\text{Na} : \text{S} : \text{Cu}$$

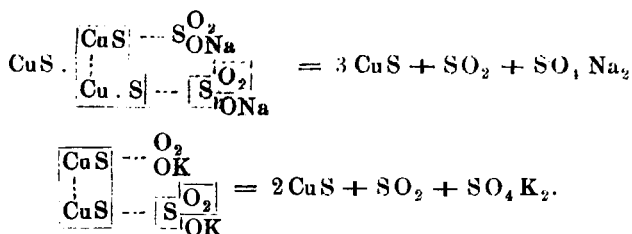
Aus diesem Verhältniss ergibt sich jedoch, dass das gelbe Salz, bei seinem Uebergange in das weisse nicht allein Na, sondern auch S verloren haben muss und zwar beträgt dieser Verlust auf 3 Mol. wasserfreies gelbes Salz nahezu:

$$11 \text{ Na und } 11 \text{ S.}$$

Es ist mir, da sowohl die abgeessene Salzsäure, sowie das Salz vollkommen frei von Schwefelsäure sich erwiesen, zur Zeit noch nicht möglich über die Art der Verbindung in welcher der Schwefel aus dem gelben Salze austritt Aufschlüsse geben zu können.

Gleichzeitig möchte ich hier noch einige Beobachtungen, betreffend die Zersetzungs- und Bildungsweise dieser Salze erwähnen.

Wenn das gelbe Siewert'sche Salz mit Wasser gekocht wird, so erleidet es dieselbe Zersetzung, wie sic von Rammelsberg für das Kalisalz beobachtet wurde:



So begreiflich diese Art der Zersetzung für das Siewert'sche Salz ist, so unbegreiflich ist die Thatsache, dass beim Kochen des bei  $-10^0$  dargestellten Salzes, welches doch sicher mehr als 1 Mol.  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$  auf 1 Mol.  $\text{CuS}_2 \text{O}_3$  enthält, neben  $\text{CuS}$  ebenfalls nur  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  und Spuren freier Schwefelsäure entstehen. Die Flüssigkeit enthält keine Spur unterschwefligsaures Natron mehr.

Das abgeschiedene Schwefelkupfer ist  $\text{CuS}$  und vollständig frei von beigemengtem Schwefel

0.1841 bei  $100^0$  getr. Schwefelkupfer ergeben 0.1528  $\text{Cu}_2 \text{S} = 66.26 \text{ pCt. Cu}$ .  $\text{CuS}$  verlangt: 66.54 pCt. Cu.

Lässt man bei der Zersetzung irgend eines der gelben Salze das Wasser nur  $80^0 \text{ C}$ . erreichen, und sorgt dafür, dass die freiwerdende  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  von Zeit zu Zeit durch einen Tropfen Natronlauge neutralisirt wird, so erhält man statt  $\text{CuS}$  ein Gemenge von  $\text{CuS}$  und  $\text{Cu}_2 \text{S}$ , während das Filtrat vom Schwefelkupfer neben schwefelsaurem Natrium bedeutende Mengen von unterschwefligsaurem Natrium enthält.

0.4114 Gr. so erhaltenen bei  $100^0$  getrockneten Schwefelkupfers gaben: 0.3698  $\text{Cu}_2 \text{S} = 71.77 \text{ pCt. Cu}$ .

$\text{CuS}$  verlangt 66.5 pCt. Cu

$\text{Cu}_2 \text{S}$  - 79.87 - Cu

Es unterliegt keinem Zweifel, dass hier ein Gemenge beider Sulfüre vorlag.

Die Trennung der beiden Natronsalze im Filtrat wurde mittelst der Barytsalze bewerkstelligt.

Das lösliche Barytsalz ( $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Ba}$ ) enthält: 6.5 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$  und 51.52 pCt. Ba, daraus berechnen sich für das wasserfreie Salz:

55.10 pCt. Ba.

$\text{BaS}_2 \text{O}_3$  enthält 55.02 pCt. Ba und  $\text{BaS}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$  enthält 51.31 pCt. Ba und 6.7 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

Das dem Barytsalze entsprechende Natronsalz war sonach  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$ .

Die gelben Salze zeigen sonach mit Wasser zwei Arten der Zersetzung: die erst erwähnte beim Kochen und eine Dissociation in die beiden sie zusammensetzenden Salze, wovon das  $\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  seinerseits sich wieder in  $\text{Cu}_2 \text{S}$  und  $\text{SO}_3$  zersetzt:

und  $\text{Cu}_2 (\text{S}_2 \text{O}_3)_2 \text{Na}_2 = \text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$

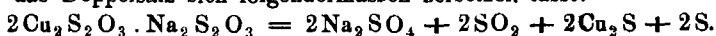
$\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = \text{Cu}_2 \text{S} + \text{SO}_3$ .

Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, wenn man beim Kochen der Salze mit Wasser neben Schwefelkupfer immer ein schwach sauer reagirendes Filtrat erhalten wird. Es werden natürlich kleine Mengen des Salzes, bevor das Wasser die Siedetemperatur erreicht hat, nur auf die eben angegebene Weise sich zersetzen müssen. Obgleich sich dies im Filtrat leicht durch die saure Reaction verräth, hindert es jedoch die quantitativen Resultate bei den Schwefelkupferbestimmungen nicht. Die Menge  $\text{Cu}_2\text{S}$  und freien Schwefels ist auf jeden Fall eine verschwindend kleine.

Das weisse Salz erleidet beim Kochen mit Wasser ganz dieselbe Zersetzung wie das gelbe. Von der Anwesenheit der unterschwefligen Säure im weissen Salze kann man sich durch Zersetzung desselben (Zerreiben) mit sehr starker alkoholischer Natronlauge überzeugen, wobei das Salz in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$  zersetzt wird. Durch Behandeln mit Wasser lassen sie sich trennen. Die wässrige Lösung giebt mit Kupfervitriollösung aufs Neue einen Niederschlag des gelben Salzes.

Unter die charakteristischen Reactionen der löslichen unterschwefligsauren Salze gehört bekanntlich ihr Verhalten gegen Kupfersalzlösungen beim Kochen. Vielerorts scheint man der Ansicht zu sein, dass der in dieser Reaction entstehende Niederschlag ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und S sei.

Van Renesse<sup>1)</sup> interpretirt diese Reaction in der Weise, dass er das Doppelsalz sich folgendermassen zersetzen lässt:



Wie ich durch quantitative Bestimmungen dargethan, zersetzt sich das gelbe Doppelsalz jedoch unter Abscheidung von  $\text{CuS}$ . Dass das Doppelsalz sofort beim Zusammenbringen beider Lösungen (der gelbe Niederschlag entsteht jedoch nur in conc. Lösungen und beim Stehen) gebildet wird, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man sofort nach dem Mischen der Salzlösungen Natronlauge im Ueberschuss zufügt. Man erhält dann sofort einen Niederschlag von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Wie ich auch das Verhältniss von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  zu  $\text{CuSO}_4$  wählte, immer erhielt ich beim Kochen nur  $\text{CuS}$  als Niederschlag. Dem  $\text{CuS}$  ist nur dann freier Schwefel beigemischt und zwar in grosser Menge, wenn man eine Kupfervitriollösung mit einem Ueberschuss von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ -Lösung kocht.

Ich führe von den vielen ausführlichen Kupferbestimmungen nur die eine an, da sie alle dasselbe Resultat lieferten.

0.3368 Gr. Schwefelkupfer, erhalten bei Anwendung eines Ueberschusses von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  und mittelst  $\text{CS}_2$  vom freien S befreit, gaben 0.2798  $\text{Cu}_2\text{S}$  = 66.35 pCt.  $\text{CuS}$  verlangt 66.5 pCt.

<sup>1)</sup> Maandblad voor natuurwetenschap. 3. Jahrg. 1872—73.

Durch die Bildung des  $\text{CuS}$  ist der Beweis erbracht, dass auch in diesem Falle das Doppelsalz in der von Rammelsberg für das Kalisalz angegebenen Weise zersetzt wird.

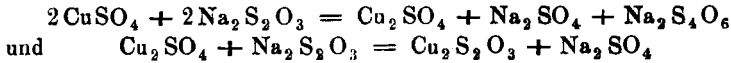
Der freie Schwefel ist, da das  $\text{CuS}$  (wenn mit einem Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  operirt wurde) stets frei von beigemengtem Schwefel ist, durch freie Schwefelsäure aus überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  abgeschieden worden. Seine Menge ist viel zu bedeutend, um den Spuren von Schwefelsäure, die neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei der Zersetzung des Doppelsalzes entstehen, allein zugeschrieben werden zu können.

Es wäre somit auch ein indirecter Beweis für das Freiwerden von Schwefelsäure bei der Bildung des Doppelsalzes erbracht.

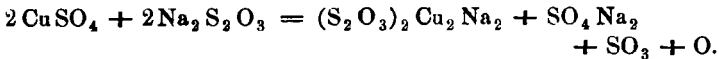
Siewert will sich vom Auftreten der freien Schwefelsäure dadurch überzeugt haben, dass er bei Anwendung von Kupferacetat statt des Sulfates eine sauer reagirende Flüssigkeit erhielt. Dieser Beweis ist auf jeden Fall nicht ausreichend, da das essigsäure Kupfer ebenfalls sauer reagirt.

Auch verlieren durch das Freiwerden von Schwefelsäure Erklärungsweisen, wie sie van Renesse <sup>1)</sup> für die Bildung des Doppelsalzes giebt, ihren Werth, weil dabei dem Auftreten der freien Schwefelsäure nicht Rechnung getragen wird.

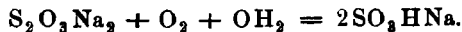
Die Renesse'sche Entstehungsgleichung ist:



Ferner beweist das Auftreten der freien Schwefelsäure noch, dass die erste Phase des Bildungsprocesses des gelben Doppelsalzes:



sein muss. Der hierbei frei werdende Sauerstoff verbindet sich dann mit  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  zu saurem schwefligsauren Natron:



Nach Siewert entsteht jedoch tetrathionsaures Natron als Nebenprodukt. Ich habe mir bei allen Darstellungen des gelben Salzes angelegen sein lassen, mich von der Bildung des Tetrathionats zu überzeugen, habe jedoch stets nur schwefligsaures Salz constatiren können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Loc. cit.