

Die Krystalle wurden nach dem Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt und hatten sehr nahe die Zusammensetzung der Stearinsäure; auch ihr Schmelzpunkt wies auf diese Säure hin. Die Substanz gab mit Natronlauge verseift eine lösliche, schäumende Seife, die durch Kochsalz ausgesalzen werden konnte.

Als Rückstand in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, spröde Masse, deren nähere Untersuchung vielleicht die Möglichkeit bieten wird, diese auffallende Beobachtung der Bildung eines Fettkörpers aus einer so wasserstoffarmen Substanz zu erklären.

Vorläufig muss auf die Discussion derselben verzichtet werden.

Ich will noch erwähnen, dass ich einmal aus dem Oxydationsprodukte neben dem eben beschriebenen einen in Alkohol etwas schwerer löslichen Körper isoliren konnte, der sich dadurch von dem ersteren unterscheidet, dass schon kleine Mengen desselben concentrirte Schwefelsäure intensiv smaragdgrün färben; er hat dieselbe procentische Zusammensetzung.

Ob er ebenfalls unter entsprechenden Umständen Stearinsäure liefert, soll Gegenstand weiteren Studiums werden.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir die Mittheilung, dass ich die Untersuchung des von mir im „Stupp“ von Idria entdeckten Kohlenwasserstoffes, dem ich den Namen Idryl beilegte, fortsetze. Fittig¹⁾ hat denselben später im Steinkohlentheer aufgefunden und ihn Fluoranthen genannt. Die Priorität meiner Entdeckung möchte ich hiermit gegenüber den Aeusserungen Atterberg's gewahrt haben.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. v. Barth.

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

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe im Laufe der verflossenen Zeit meine Untersuchungen über oben genannten Gegenstand fortgesetzt und bin dabei zu einigen nicht uninteressanten Resultaten gelangt, welche ich mir im Folgenden erlaube der Gesellschaft mitzuthemen.

In meiner früheren Mittheilung²⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass die Zusammensetzung des gelben Salzes ($\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$)

¹⁾ Diese Berichte X, 2141.

²⁾ Ebendasselbst XI, 1224.

³⁾ Ebendasselbst X, 1677, 2000.

um so mehr sich veränderte, je niedriger bei seiner Darstellung die Temperatur gehalten wird.

Bei -10° dargestellt, hatte das Salz eine von der obigen vollständig verschiedene Zusammensetzung. Erniedrigt man die Temperatur noch weiter, so scheiden sich aus den vereinigten Lösungen von CuSO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ licht-schwefelgelbe Krystallkrusten aus, die sich in eiskaltem Wasser farblos lösen. Wird eine solche Lösung sich selbst überlassen, so scheidet sich aus ihr mit dem allmäligen Zunehmen der Temperatur das erwähnte gelbe Salz aus.

Aus diesem Verhalten folgt, dass bei Temperaturen unter -10° nur lösliche Doppelsalze mit wahrscheinlich noch grösserem Gehalte an $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ gebildet werden.

Nach langem Suchen ist es mir endlich gelungen, das gelbe Salz in der von Siewert gegebenen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ CuS zu erhalten. Man kann die Lösungen von CuSO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei gewöhnlicher Temperatur zusammenfügen, wenn man nur Sorge trägt, dass während des Ausscheidens des Salzes die Temperatur der Flüssigkeit durch zeitweiliges Hineinwerfen von Schnee auf 0° gehalten wird.

So dargestelltes gelbes Salz ergab folgende Resultate:

Cu	34.16	pCt.
Na	8.53	-
S	28.78	-
H_2O	11.07	-
O	17.46	- (ber.)

hieraus berechnet sich die Procentzusammensetzung des wasserfreien Salzes zu:

Cu	38.41
Na	9.59
S	32.36
O	19.63.

Für die Formel $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ berechnen sich:

Cu_2	190.5	38.67	pCt.
Na_2	46	9.34	-
S_5	160	32.48	-
O_6	96	19.49	-
		<hr/>	
		99.98	pCt.

Diese Zahlen stimmen mit der gefundenen, so weit es von einer so complicirt zusammengesetzten und so leicht zersetzlichen Substanz zu erwarten ist, gut überein.

Der Unterschied zwischen meinen und den Siewert'schen Zahlen ist nur bedingt durch einen anderen Wassergehalt; im wasserfreien Zustande besteht vollkommene Uebereinstimmung.

Dass als Verhältniss, in welchem beide Salze bei der Bildung von $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}$ aufeinander reagiren, keineswegs das von Siewert angegebene, sondern $2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 : \text{CuSO}_4$ oder ein Multiplum hiervon ist, ergibt sich aus dem Folgenden:

Setzt man zu einer Lösung von $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Kupfersulfatlösung im Ueberschuss, so giebt das Gemenge mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung einen kupferrothen Niederschlag von Ferrocyanokupfer. Lässt man dagegen $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ vorwalten, dann entsteht in der Lösung auf Zusatz von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ein rein weisser Niederschlag, der bald röthlich, später unter Abscheidung von CuS missfarbig wird.

Arbeitet man nun mit Lösungen von bestimmter Stärke, so kann man von diesem Verhalten als Indicator (Tüpfelmethode) zur Ermittlung der auf einander reagirenden Mengen beider Salze Gebrauch machen. Nach einigen Vorversuchen kann man mit Hilfe dieser Methode, besonders wenn man die entstehende Färbung mit der, die eine sehr verdünnte CuSO_4 -Lösung allein mit dem Reagens hervorruft, vergleicht, sehr leicht und sicher den Endpunkt der Reaction erkennen.

Um möglichen Einfluss der Concentration auf die Mengenverhältnisse zu vermeiden, habe ich mit Lösungen von derselben Concentration gearbeitet, wie ich sie zur Darstellung des Salzes im Grossen anwandte.

Stärke der Lösungen.

	$1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2CuSO_4
10 ccm =	1.659 g	1.0728 g
20 ccm der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erforderten bei 0°:		
I)	15.6 ccm	CuSO_4 -Lösung
II)	15.8 -	-
III)	15.7 -	-
IV)	15.8 -	-
V)	15.65 -	-
VI)	15.7 -	-
im Mittel	15.7 -	-

Diese 15.7 ccm entsprechen einem Gehalt von 1.6843 g CuSO_4 ; folglich erfordern 3.318 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1.6843 g CuSO_4 oder 158 g (1 Mol. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$) erfordern

$$= 80.20 \text{ g} = \frac{159.5}{2} = 79.75 = \frac{\text{CuSO}_4}{2}.$$

Die Reaction erfolgt somit im Verhältniss von $2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 : \text{CuSO}_4$ oder einem Multiplum hiervon.

Für das Siewert'sche Verhältniss $5\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 : 3\text{CuSO}_4$ berechnen sich auf 158 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, 95.7 g CuSO_4 .

Der Bildung des Salzes geht jedenfalls die eines Doppelsalzes mit mehr $S_2O_3Na_2$ voraus, wie sich dies aus der plötzlichen Gelbfärbung nach einem gewissen Zusatz von $CuSO_4$ -Lösung, sowie auch aus folgendem Verhalten ergibt.

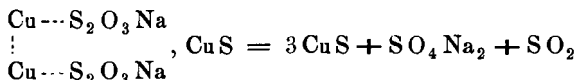
Versetzt man das farblose Gemenge von $CuSO_4$ mit überschüssigem $S_2O_3Na_2$ mit Natronlauge, so entsteht kein Niederschlag in der Kälte. Setzt man jedoch dem Gemenge der beiden Salze noch so viel $CuSO_4$ -Lösung hinzu, dass eben die Gelbfärbung eintritt, dann bewirkt $NaOH$ sofort einen Niederschlag von Cu_2O . Die gelbe Lösung, durch mehr $Na_2S_2O_3$ wieder entfärbt, zeigte dieses Verhalten wieder nicht mehr u. s. w.

Es schien mir nicht uninteressant, die bei der Bildung des Salzes entstehende freie Schwefelsäure zu bestimmen, da sich daraus vielleicht Schlüsse auf den Verlauf der Reaction ziehen liessen.

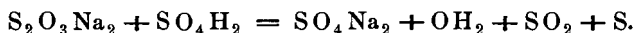
Die Bestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 ccm $CuSO_4$ -Lösung (enth. 1.0728 g) wurden mit einem Ueberschuss von $S_2O_3Na_2$ versetzt und das Gemenge auf einmal in eine siedende Lösung von $S_2O_3Na_2$ eingetragen.

Da die Zersetzung des gelben Salzes bei 100° :



erfolgte, so musste die bei der Bildung freiwerdende Schwefelsäure aus dem überschüssigen $S_2O_3Na_2$ Schwefel abscheiden und zwar im folgenden Verhältnisse:

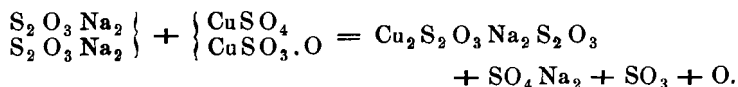


Der nach anhaltendem Kochen entstandene Niederschlag (CuS und S) wurde nach dem Auswaschen sammt dem Filter mit NO_3H in ein Rohr eingeschlossen und bis zur vollständigen Oxydation erhitzt. Der aus der resultirenden Flüssigkeit mit $BaCl_2$ gefällte schwefelsaure Baryt betrug 2.3609 g $BaSO_4$ entsprechend 0.3242 g S .

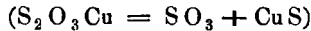
Die angewandte Menge $CuSO_4$ enthält 0.2152 g Schwefel.

Der Ueberschuss (0.109 g S) ist also der aus dem unterschwefligsauren Natron stammende Schwefel.

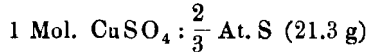
Auf $CuSO_4$ 159.5 g berechnet beträgt seine Menge 16.25 g; folglich werden auf je 2 Mol. $CuSO_4$ 1 Atom Schwefel, entsprechend 1 Mol. SO_4Na_2 , frei und dieses Verhältniss entspricht vollkommen der ersten Phase der Reaction:



Das zur Zusammensetzung des Salzes gehörige CuS kann somit nicht durch Zersetzung von CuS_2O_3 :



entstanden sein, da in diesem Falle auf



hätten ausgeschieden werden müssen.

In einem zweiten Versuch wurden auf 159.5 g CuSO_4 16.31 g Schwefel abgeschieden.

Die etwas zu gross gefundene Schwefelmenge findet ihre Erklärung in dem in der früheren Mittheilung (S. 1681) erwähnten Umstand.

Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz verwandte ich zur Darstellung des früher erwähnten weissen Salzes. Wie früher beschrieben, brachte ich das Salz mit sehr concentrirter Salzsäure bei 0° zusammen und war nicht wenig erstaunt, sich diesmal das Salz mit tiefdunkelbrauner Farbe in der Salzsäure lösen, anstatt in die weisse, unlösliche Masse übergehen zu sehen. Bei den früheren Darstellungen des weissen Salzes wandte ich das gelbe Salz im feuchten, frisch auskrystallisirtem Zustande an, wobei es regelmässig in die weisse, unlösliche Masse überging. Das verschiedene Verhalten kann, da ich diesmal über SO_4H_2 getrocknetes Salz mit HCl behandelte, nur im verschiedenen Wassergehalte beider Salze begründet sein.

Zusatz von Alkohol schlägt aus der braunen Lösung ein chocoladenbraunes Pulver nieder, der ablaufende Alkohol enthält viel CuCl_2 gelöst. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte er folgende Eigenschaften:

Erhitzen . . .	zersetzt zu: CuS , SO_2 , S , SO_4Na_2 .
H_2O	löslich, unverändert.
Verd. HCl .	löslich, unverändert.
Kochen . . .	die wässrige Lösung wird nicht verändert. Die HCl -Lösung giebt unter Entwicklung von SO_2 einen Niederschlag von CuS .
Zn	entwickelt mit der HCl -Lösung SH_2 .
NaOH . . .	fällt die verdünnte H_2O -Lösung nicht.
—	aus der conc. H_2O -Lösung wird ein Gemenge von Cu_2O und CuS niedergeschlagen.
NH_3	verändert die wässrige Lösung nicht in der Kälte; beim Kochen wird unter Blaufärbung der Flüssigkeit CuS abgeschieden.
NH_4SH . .	fällt die wässrige Lösung nicht.

Aus diesem qualitativen Verhalten ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass hier abermals ein unterschwefligsaures Salz vorliegt.

Obgleich durch die Erfahrung von den grossen Schwierigkeiten überzeugt, welche die Reindarstellung so complicirt zusammengesetzter

Körper bietet, habe ich es doch nicht unterlassen, das neue Salz zu analysiren und bin dabei zu befriedigenden Resultaten gekommen.

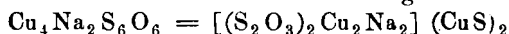
Das über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ getrocknete Salz bestand aus:

Cu	27.30	pCt.
Na	16.92	-
S	20.01	-
Cl	19.04	-
H_2O	6.05	-
O	10.08	- (berechnet).

Da das Chlor sich darin in Verbindung mit Na vorfand und $19.04 \text{ Cl} \ 12.33 \ \text{Na} = 31,77 \ \text{NaCl}$ entsprechen, so berechnet sich nach Abzug von NaCl und H_2O die procentige Zusammensetzung des wasserfreien Körpers zu:

Cu	43.62	pCt.
Na	7.33	-
S	32.93	-
O	16.11	-

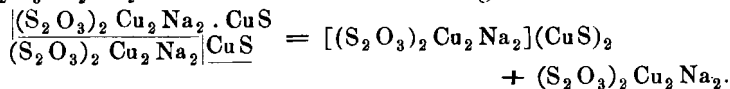
Demnach kommt ihm die Zusammensetzung:



zu. Hierfür berechnet sich:

Cu_4	254	43.19	pCt.
Na_2	46	7.82	-
S_6	191	32.65	-
O_6	96	16.32	-

Die Einwirkung der HCl-Lösung hat also in der Abspaltung eines $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Cu}_2 \text{Na}_2$ -Restes aus 2 Molekülen des gelben Salzes bestanden:



Welche weitere Veränderung der abgespaltene Rest erleidet, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

413. E. v. Gerichten und W. Rössler: Ueber die α -Oxyparatoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 6. August.)

Diese Oxytoluylsäure wurde zuerst erhalten von Flesch¹⁾ aus Sulfotoluylsäure, die dem Carvacrol entspricht, später von dem einen von uns aus Chlorparatoluylsäure (Schmelzp. 196°)²⁾ und aus Bromparatoluylsäure (Schmelzp. 204°); zuletzt wurde sie von uns darge-

¹⁾ Diese Berichte VI, 481.

²⁾ Ebendasselbst X, 2229 und XI, 368.