

Mittheilungen.

534. Julius Thomsen: Einfach gewässertes schwefelsaures Natron und zweifach gewässertes kohlen-saures Natron.

(Eingegangen am 18. November.)

Beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung des zehnfach gewässerten schwefelsauren Natrons scheidet sich bekanntlich ein Salz aus der Lösung ab, welches lange als wasserfrei angesehen worden ist; ich erinnere mich aber irgendwo gelesen zu haben, dass das Salz 1 Molekül Wasser enthalten sollte, und ich habe diese Angabe völlig bestätigt gefunden. Das Salz resultirt sowohl beim Erhitzen der bei 30° concentrirter Lösung, als auch bei der Concentration der Mutterlauge, welche nach der Abtrennung der Krystalle entsteht. Das Salz lässt sich leicht von der Mutterlauge auf dem Saugetrichter trennen und zeigt bei der Analyse etwa 1.1 Mol. Wasser. Auch die Existenz des Salzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erklärt sich aus dem von Hrn. Coppet (Compt. rend. 79, 167) beobachteten Phänomen, dass wasserfreies Salz, mit Wasser zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die gar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, denn es bildet sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser und hinterlässt das wasserfreie Salz als eine lockere Masse. Die thermische Analyse zeigt auch, dass dieses erste Wassermolekül mit bedeutend grösserer Wärmetönung als die folgenden 9 Moleküle aufgenommen wird. Aus meiner vor Kurzem publicirten Abhandlung über die Constitution der wasserhaltigen Salze (Journal f. prakt. Chemie (2) 18, 1) geht hervor, dass das erste Wassermolekül mit einer Wärmetönung von 2360° aufgenommen wird, während die Wärmetönung bei der Aufnahme jedes der folgenden 9 Moleküle nur 1873° beträgt. Das erste Wassermolekül trennt sich demnach auch in thermischer Beziehung von den übrigen, und die Existenz und Bildung des einfach gewässerten Salzes in der angegebenen Art darf dadurch wohl völlig bestätigt sein.

Beim Erhitzen des geschmolzenen, zehnfach gewässerten kohlen-sauren Natrons scheidet sich bekanntlich ein wasserärmeres Salz ab, welches leicht von der Mutterlauge durch den Saugetrichter getrennt werden kann. Gewöhnlich wird dieses Salz als einfach gewässertes betrachtet; ich habe aber das Salz mehrmals dargestellt und analysirt und 2 Mol. Wasser in demselben gefunden. Dasselbe Salz bildet sich auch bei der Concentration der Mutterlauge. Es verliert in trockner Luft sehr leicht 1 Mol. Wasser. Die thermische Untersuchung (vergl. l. c.) zeigt, dass das erste Wassermolekül mit

einer Wärmeentwicklung von 3382° , das zweite mit 2234° aufgenommen wird, das dritte und vierte jedes mit 2109° . Die beiden ersten Wassermoleküle sind demnach nicht gleich stark gebunden, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1878.

535. Julius Thomsen: Ueber die Zusammensetzung des auf nassem Wege gebildeten Schwefelkupfers.

(Eingegangen am 18. November.)

Wenn eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, bildet sich gleichzeitig mit dem Niederschlage eine unklare Flüssigkeit, die sich erst durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff klärt. Wenn nach vollständigem Absitzen des Niederschlages dieser mit einer ungefärbten Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelammonium übergossen wird, bildet sich eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit, und der Niederschlag trennt sich leicht und schnell ab. Die gelbe Lösung bildet mit verdünnten Säuren einen starken Niederschlag von Schwefel; es hat demnach der ursprüngliche Niederschlag Schwefel an die Lösung des Schwefelnatriums abgegeben. Ebenfalls giebt eine ammoniakalische Kupferoxydlösung durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nach Abtrennen des Niederschlages eine stark gelb gefärbte Lösung von schwefelhaltigem Schwefelammonium.

Wenn eine verdünnte Lösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. $\text{CuSO}_4 + 400 \text{H}_2\text{O}$, mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Schwefelnatrium niedergeschlagen wird, bildet sich eine schwarze Flüssigkeit, die sich selbst nach 1 bis 2 Tagen nicht klärt; wenn dagegen die Lösung des Kupfersalzes mit der doppelten Menge der Schwefelnatriumlösung niedergeschlagen wird, bildet sich gleich ein schwarzer Niederschlag und eine stark gelbe Flüssigkeit, die mit Säuren Schwefel abscheidet.

Die Erklärung dieser Phänomene mag wohl diejenige sein, dass der in Kupferoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium entstandene Niederschlag nicht CuS ist, sondern ein Gemisch von Schwefel mit einem ärmeren Schwefelkupfer.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des gebildeten Schwefelkupfers wurde die Lösung $\text{CuSO}_4 + 400 \text{H}_2\text{O}$ mit ihrem doppelten Aequivalent der Lösung $\text{Na}_2\text{S} + 400 \text{H}_2\text{O}$ niedergeschlagen, die stark gelbe Flüssigkeit abfiltrirt, und der Niederschlag ausgesüsst. Ueber Kalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wird die Verbindung wasserfrei und zeigt dann die Zusammensetzung Cu_4S_3 .