

hier einen Repräsentanten dieser Körperklasse gefunden zu haben, dessen Formel und Constitution sich durch die Bildungsweise und Analyse weiterer Derivate sicher feststellen lässt und wir hoffen hiedurch etwas Licht über diese dunkle Reihe von Verbindungen verbreiten zu können.

Wir möchten daran erinnern, dass Emmerling und Jacobsen die von ihnen untersuchten Ulminsubstanzen zum Theil ebenfalls für Azoverbindungen zu halten geneigt sind und dass A. W. Hofmann und Geyger durch Einwirkung von Natrium auf Chlornitrobenzole ebenfalls humusähnliche Substanzen erhielten, so dass eine gewisse Verwandtschaft zwischen Azo- und Humusverbindungen auch von andern Gesichtspunkten aus nicht unmöglich erscheint.

Wir setzen die Untersuchung der erhaltenen Säure fort und beabsichtigen auch andere Dinitroverbindungen in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Zürich, den 11. Juni 1873.

212. Karl Heumann: Verhalten des Kupfers zu Ammoniumsulfureten.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften ¹⁾ aus dem Jahre 1872 enthalten einen Aufsatz von Priwoznik über die Bildung von Schwefelmetallen, worin derselbe zur Entschwefelung von gelb gewordenen Ammoniumsulfuret die Anwendung von Kupfer empfiehlt. Bei der Ausführung dieses Versuchs fiel mir eine bedeutende Entwicklung von Wasserstoffgas auf, welche sich nach Priwoznik's Erklärung der stattfindenden Prozesse nicht hätte einstellen dürfen. Ich liess deshalb die bereits vollständig entfärbte Flüssigkeit noch längere Zeit über dem schwarz gewordenen Kupfer stehn und erhielt eine Masse kleiner Krystallnadelchen von grauer Farbe und starkem Metallglanz. Die Analyse zeigte, dass sie aus Kupfersemisulfuret bestanden. Die Bildung eines krystallisirten Halbschwefelkupfers war jedoch nach der von Priwoznik gegebenen Gleichung $\text{Cu S} + \text{Cu} = \text{Cu}_2 \text{S}$ ziemlich unwahrscheinlich, da sich nicht gut denken lässt, dass lange Krystallnadeln, welche weithin die Flüssigkeit durchziehen, ohne die Mitwirkung der letzteren gebildet wären und ihr Entstehen nur einem Additionsprozess von festem Kupfer zu festen Rinden von Cu S zu verdanken hätten. Somit war es nöthig, eine andere Erklärung für die Bildung des Kupfersemisulfurets aufzusuchen.

¹⁾ Desgl. Ann. Chem. Pharm. 164, 46.

Bereits im Jahre 1869 haben Merz und Weith das Verhalten verschiedener Metalle zur alkalischen Supersulfureten untersucht¹⁾ und sind dabei schon damals theilweise zu denselben Resultaten gelangt, welche Priwoznik neuerdings beschrieben hat — jedenfalls ohne von jener Arbeit Kenntniss zu haben. Merz und Weith wandten der kräftigeren Wirkung wegen hauptsächlich platinirtes Kupfer an und erhielten dabei auch bedeutende Wasserstoffentwicklung und rhombisch krystallisirtes Halbschwefelkupfer²⁾, doch geben sie einen Gehalt der Krystalle an Schwefelammonium an (4–5 pCt.), welchen ich nicht gefunden habe. Jedoch zeigte meine Analyse³⁾, dass die untersuchte Probe trotz sorgfältigem Schäumen nicht ganz frei von jenen blauschwarzen aus Cu S bestehenden Rinden erhalten worden war, welche gleichzeitig mit den Krystallen gebildet wurden. Derselbe Körper wird wohl auch die Ursache der Gewichtsverminderung gewesen sein, welche Merz und Weith beim Erhitzen ihres Produkts für sich und im Wasserstoffstrom beobachteten.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel oder beim Glühen von Cu S in Wasserstoff erhält man bekanntlich Cu₂ S in regulären Oktaedern, während das natürliche Kupfersemisulfuret, der Kupferglanz, rhombische Formen zeigt, also auf andere Weise entstanden sein muss, was auch schon durch die vielfachen Pseudomorphosen desselben nach organisirten Gegenständen des Pflanzenreichs (Holz; die sog. Frankenberger Kornähren) bewiesen wird. Die künstlichen Nachbildungen von rhombischem Kupferglanz, welche Durrocher⁴⁾ und auch Senarmont⁵⁾ ausführten, erfordern ebenfalls viel zu hohe Temperatur (200° bis starke Glühhitze) als dass die Entstehung jener Pseudomorphosen bei solchen Prozessen denkbar wäre; dagegen entspricht die oben erwähnte Bildung von rhombisch krystallisirtem Cu₂ S auf unserem Wege viel eher den Bedingungen, wie sie hierfür erforderlich sind.

Zur Aufklärung, durch welchen Vorgang diese Krystalle entstehen, glaubte ich das Auftreten von schönen zinnoberrothen Kryställchen benutzen zu müssen, welche das Kupfer überzogen, sobald es in stark mit Schwefel gesättigtes Ammoniumsulfuret gebracht wurde. Letzteres übt nämlich noch eine secundäre Wirkung auf das

¹⁾ Zeitschrift f. Ch. 1869, 244.

²⁾ Zeitschrift f. Ch. 1869, 244. Anmerkung, nach Mittheilung von Prof.

Kenn gott.

³⁾

	Theorie.		Versuch.	
	Cu ₂ S	Cu S	I.	II.
Cu	79.85;	66.46	77.16	
S	20.15	33.54	22.81;	23.01
			99.97	

⁴⁾ Compt rend. XXXII. 825 } Siehe auch Fuchs: Die künstlich dargestellten

⁵⁾ ibid. 409 } Mineralien. Haarlem 1872.

bereits gebildete Schwefelkupfer aus und bedingt so das Entstehen des rothen Körpers, welcher mit dem von Peltzer¹⁾, Bloxam²⁾ und Vohl³⁾ erhaltenen Kupferhypersulfidammonium $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)\text{S}_7$ identisch ist. Die von Vohl angegebene Darstellungsmethode dieses Körpers gab mir das reinste Produkt, während man, freilich weniger rein, jene rothen Nadeln auch geradezu beim Eingiessen von Kupfersulfatlösung in conc. Ammoniumpentasulfuret erhalten kann. Kupferhypersulfidammonium löst sich weder in Wasser noch anderen Lösungsmitteln, dagegen wird es von gelbem Schwefelammonium in ziemlich beträchtlicher Menge aufgenommen. Blanke Kupferspähe in eine solche Lösung gebracht, laufen zwar in Folge des überschüssigen Schwefelammoniuns schwarz an, überzogen sich aber selbst nach längerer Zeit nicht mit krystallisirtem Kupfersemisulfuret und zersetzten überhaupt die Lösung jenes rothen Körpers in keiner Weise. Somit ist Letzterer ohne Einfluss auf die Bildung jener Krystalle.

In dieser Beziehung konnte die schon von Merz und Weith beobachtete Wasserstoffentwicklung beim Zusammentreffen von Kupfer mit Schwefelammonium einen Anhaltspunkt liefern, doch widersprach der Angabe der genannten Chemiker, dass Ammoniummonosulfuret durch Kupfer zersetzt werde, der Versuch Priwozniks, welcher diese beiden Körper in eine Glasröhre einschloss und dabei keine Zersetzung von Belang wahrgenommen hatte. Merz und Weith benutzten Ammoniumhydrosulfuret zu ihren Versuchen, und es war daher möglich, dass die Wasserentwicklung dem additionellen H_2S zuzuschreiben ist, welcher vielleicht durch Kupfer zerlegt wird, während Ammoniummonosulfuret unangegriffen zurückbleibt. Deshalb sättigte ich concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit H_2S , zerlegte das entstandene Hydrosulfuret durch eine der angewandten gleiche Menge an Salmiakgeist und fügte von diesem noch etwa $\frac{1}{3}$ mehr hinzu, so dass die Flüssigkeit wohl freies Ammoniak, keinesfalls aber Hydrosulfuret enthalten konnte. Ein Kolben wurde mit Kupferspähen beschickt, vollständig mit jenem Schwefelammonium gefüllt und dann rasch ein mit einer gebogenen Gasleitungsröhre versehener Kork so tief in den Hals des Gefäßes eingedrückt, dass die verdrängte Flüssigkeit das ganze unter Wasser abgesperrte Leitungsrohr erfüllte. Eine Schicht Steinöl auf das Absperrwasser gegossen diente dazu, die Diffusion der Luft in den Kolben zu erschweren. Das sich reichlich entwickelnde Gas war Wasserstoff. Nach einigen Tagen waren die Kupferspähe über und über mit Krystallen von Kupfersemisulfuret bedeckt, doch noch nach Monaten war die Gasentwicklung fast ebenso stark wie

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. CXXVIII, 180.

²⁾ Journ. of the chem. soc. Ser. 2, Vol. 3, pag. 94.

³⁾ Journ. f. pr. Ch. CII, 32.

anfangs — ein Beweis wie langsam die Zersetzung vor sich geht. Kupferspähne wurden mit frisch bereitetem Ammoniummonosulfuret in eine Glasröhre eingeschmolzen; auch hier trat Gasentwicklung und Krystallbildung nach kurzer Zeit ein und als die Röhre nach acht Tagen geöffnet wurde, strömte das Wasserstoffgas unter starkem Druck aus und brannte mit grosser Flamme.

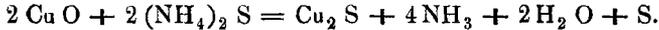
Hieraus ergibt sich, dass die Bildung der Kupfersemisulfuretkrystalle auf der langsamen Zersetzung des Ammoniummonosulfurets durch Kupfer beruht.

Doch ist der Vorgang wohl noch etwas complicirter Natur, insofern die über den Krystallen stehende Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Kupfer gelöst enthält. Verdünnt man diese ganz farblose Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein kupferhaltiger Niederschlag ab; HCl bewirkt dasselbe. In Form des oben erwähnten Kupferhypersulfidammoniums kann das Kupfer diesmal nicht in Lösung sein — dagegen spricht ihre Farblosigkeit; vielleicht ist es eine ähnliche schwefelärmere Verbindung, welche im vorliegenden Falle gebildet wird.

Das auf nassem Weg krystallisirte Kupfersemisulfuret besteht meist aus sehr dünnen Nadeln von schwarzgrauer Farbe und starkem Metallglanz, längere Zeit feucht der Luft ausgesetzt nehmen diese durch Oxydation die Anlauffarben des Stahls an. Selbst unter dem Mikroskop ist ihre Krystallform schwer zu erkennen, weil die Seitenflächen der Nadelchen stark der Länge nach gestreift sind. In chemischer Beziehung zeigen sie alle Reaktionen des Kupferglanzes; mit gelbem Schwefelammon übergossen, gehen die Krystalle allmählig in Cu S über, doch haben die so erhaltenen Pseudomorphosen nicht mehr den Glanz und die Festigkeit der ursprünglichen Krystalle. Ammoniumpentasulfuret verwandelt sie nach wenigen Stunden in Kupferhypersulfidammonium, während die Krystalle mit conc. Silbernitratlösung übergossen, sofort die Farbe und den Glanz des metallischen Silbers annehmen, wobei das Kupfer in Lösung geht. Mittelst Quecksilber lässt sich metallisches Silber extrahiren. Schwefelsilber bleibt im Rückstand. Diese Umsetzungsweise zeigt übrigens auch das auf andere Art dargestellte Kupfersemisulfuret.

Wird Kupferoxyd mit Ammoniummonosulfuret übergossen, so findet bedeutende Reaktion und Wärmeentwicklung statt, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist aber auffallend gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Salzsäure viel Schwefel (manchmal auch ein wenig Schwefelkupfer) ab. Wenn die Zersetzung nach der Gleichung $\text{Cu O} + (\text{NH}_4) \text{S} = \text{Cu S} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ verlief, so wäre eine Abscheidung von Schwefel, der sich natürlich im überschüssigen Einfach-Schwefelammonium sofort löst, unmöglich; dies kann nur dann

eintreten, wenn das CuO mehr Atome Sauerstoff abgibt, als Schwefel-
atome an das Kupfer gebunden werden, also:



Folglich deutet die Abscheidung von Schwefel bei jener Reaktion
auf die Bildung von Kupfersemisulfuret.

Die Richtigkeit dieser Schlussweise lässt sich durch ähnliche Zer-
setzungen illustriren. So erhält man beim Erwärmen von Bleioxyd
mit Ammoniummonosulfuret (natürlich unter Luftabschluss) schwarzes
Schwefelblei, während die darüberstehende Flüssigkeit farblos ist und
keinen Schwefel gelöst enthält. Verwendet man aber Bleihyperoxyd
zu diesem Versuch, so ist das noch unzersetzte Ammoniummonosul-
furet durch Schwefelabscheidung stark gelb gefärbt, wobei gerade wie
bei Anwendung von Kupferoxyd von selbst starke Erwärmung eintritt.

Das Produkt der Einwirkung des Einfach-Schwefelammonium
auf Kupferoxyd ist jedoch nicht allein $\text{Cu}_2 \text{S}$, sicherlich wird dabei
auch viel CuS gebildet, denn der schwarze Niederschlag oxydirte sich
trotz raschem Auswaschen und Trocknen so bedeutend, dass auf eine
Analyse verzichtet werden musste¹⁾, weil wegen noch vorhandenen
unveränderten Kupferoxyds es nicht zulässig war, schwefelwasserstoff-
haltiges Waschwasser anzuwenden. Zudem ist das Verhältniss von
 $\text{Cu}_2 \text{S}$ zu CuS keinesfalls ein constantes, sondern abhängig von der
Dauer der Einwirkung, weil, wie schon oben hervorgehoben wurde,
Halbschwefelkupfer in Berührung mit gelbem Schwefelammonium bin-
nen kurzer Zeit in Monosulfuret übergeht.

Metallisches Silber in Pulverform angewandt entschweifelt alkali-
sche Supersulfurete, wie sowohl Merz und Weith, als auch Pri-
woznik angegeben haben; Ammoniummonosulfuret wird aber von
Silber nicht weiter zerlegt, denn selbst nach mehreren Wochen zeigte
sich weder Schwärzung desselben, noch war Gasentwicklung zu be-
obachten, und in der Flüssigkeit konnte keine Spur gelösten Silbers
nachgewiesen werden.

Somit ist es klar, dass die Bildung eines krystallisirten Silber-
glanzes auf diesem Wege — wenigstens binnen kürzerer Zeiträume —
nicht erwartet werden kann, weil die für die Entstehung des krystal-
lisirten Kupfersemisulfurets als wesentlich nachgewiesene Bedingung:
langsameres Zersetztwerden des Einfach-Schwefelammoniums durch das
Metall, hier durchaus nicht gegeben ist.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums. Mai 1873.