

dem sich ölige Tropfen des Glyceryltriamins befinden, die in grösseren Wassermengen löslich sind.

Das salzsaure Salz dieses Körpers stellt weisse, sehr schön krystallisirende Krusten dar und giebt mit Platinchlorid in wässriger Lösung ein in Octaedern herausfallendes Platindoppelsalz. Die Analyse des letzteren giebt der Theorie entsprechende Zahlen. Man hat indessen nicht unbedeutende Verluste an Platinsalz, wenn man es zu lange mit Wasser auswäscht, da das Salz nicht durchaus unlöslich in Wasser ist.

Umfassendere Untersuchungen obiger Körper, sowie der Nitroderivate des Glycerins überhaupt stehe ich im Begriff auszuführen und hoffe bald Näheres darüber berichten zu können, da ich diese Mittheilung nur als eine vorläufige betrachte.

356. E. Priwoznik: Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien.

(Eingegangen am 11. November.)

Die im LXV. Bande¹⁾ der Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Untersuchungen über die Bildung von Schwefelmetallen haben Hr. Heumann veranlasst, sich mit demselben Gegenstande zu beschäftigen. Seine Beobachtungen, welche in vielen Punkten mit meinen und den von Merz und Weith angegebenen übereinstimmen, hat derselbe in diesen Berichten (Jahrgang VI, Seite 748) veröffentlicht. Die Abweichungen in den Resultaten der genannten Chemiker von den meinigen bestehen darin, dass diese bei der Einwirkung von Ammonium sulfuret auf Kupfer Kupfersulfür in krystallisirter Form erhalten haben, während es bei meinen bis dahin angestellten Versuchen amorph war; wenigstens hat es selbst unter dem Mikroskop keine ausgesprochene krystallinische Beschaffenheit gezeigt. Das Halb-Schwefelkupfer von Merz und Weith enthielt 4—5 pCt. Schwefelammonium und jenes von Heumann geringe Mengen von Einfach-Schwefelkupfer beigemischt; das von mir dargestellte war frei von fremden Beimengungen.

Die Beschaffenheit des Halb-Schwefelkupfers scheint sich demnach mit den Umständen zu ändern, unter welchen es entsteht. Da meine Versuche zur Erklärung einer Veränderung führen sollten, welche an einem Bronzestücke beobachtet wurde, das lange Zeit in der Erde lag und mit einer dicken Kruste überzogen war, die zum

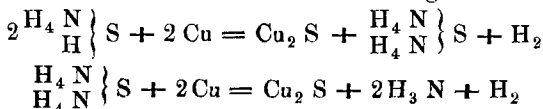
¹⁾ Abth. II, Jahrg. 1872.

Theil aus blauem Schwefelkupfer (Covellin), zum Theil aus Kupfersemisulfuret bestand, so wurde das Verhalten der löslichen Sulfurete des Ammons und der Alkalien im verdünnten Zustande und vorzugsweise auf compactes Kupfer ermittelt, während Merz, Weith und Heumann concentrirte Lösungen und Kupfer in Pulverform, als Späne und als Blech angewendet haben.

Dies sowohl, als auch der Umstand, dass aus den Versuchen von Merz und Weith¹⁾ nicht hervorgeht, ob das Schwefelkupfer in der blauen Modification entsteht oder nicht, hätten mich allein schon bewogen, meine Beobachtungen zu veröffentlichen, selbst wenn mir die Arbeit dieser beiden Chemiker bekannt gewesen wäre, ohne den Vorwurf zu befürchten, bereits bekannte Thatsachen neuerdings zu beschreiben.

Die allmähliche Krustenbildung von Schwefelkupfer und die Färbung derselben war unter den angedeuteten Verhältnissen wirklich gut zu beobachten; aber die Zersetzung des Einfach-Schwefelammoniums nahm einen noch langsameren Verlauf als sonst, wesshalb auch der Entwicklung von Gas, welches äusserst spärlich aufstieg, keine besondere Bedeutung beigemessen wurde, zumal dasselbe für Schwefelwasserstoffgas gehalten werden konnte, das in der Flüssigkeit bis zur Sättigung enthalten war. Bei der Ausführung des Versuchs in einem gut verschliessbaren, bis zu zwei Drittheilen gefüllten Fläschchen entstand eine Verdünnung der Luft, wie beim vorsichtigen Oeffnen derselben deutlich beobachtet werden konnte. Die Menge des gebildeten Gases hat also nicht einmal ausgereicht, um den absorbirten Sauerstoff zu ersetzen.

Als ich mich der concentrirten Lösung bediente und das Kupfer als dünnes Blech, in Spänen und als Pulver anwendete, trat eine mässige, continuirliche Entwicklung von Wasserstoffgas ein. An dem hierbei gebildeten Halb-Schwefelkupfer war die krystallinische Beschaffenheit mit freiem Auge noch leicht zu erkennen. Es war hiermit der Beweis geliefert, dass in Uebereinstimmung mit den genannten Chemikern die Lösung des Einfach-Schwefelammoniums durch Kupfer eine Zersetzung erleidet, wesshalb das in meiner oben citirten Abhandlung angenommene Schema $\text{CuS} + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S}$ hier keine Anwendung zu finden hat. Mit mehr Wahrscheinlichkeit lässt sich die Wirkung des Kupfers auf Ammoniumsulfhydrat und Diammoniumsulfid durch nachstehende Gleichungen versinnlichen, welche auch mit den Erfahrungen von Merz und Weith im Einklange sind:



¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 244.

Dass hierbei Spuren von Kupfer in Lösung gehen, wäre dann die Folge eines secundären Processes.

Unter einer Lösung von Kaliumsulfhydrat hatten sich nach vielen Monaten Kupferspäne ebenfalls unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas in krystallinisches Halb-Schwefelkupfer umgewandelt. Aus der Lösung liess sich alsdann weder durch Wasser noch durch Salzsäure Schwefelkupfer abscheiden.

Als ich metallisches Kupfer über einer Lösung von Schwefelammonium unter einer Glasglocke einige Zeit stehen liess, fanden sich an demselben nebst blauschwarzen Stellen auch rothe Flecken vor, die unter dem Mikroskop als Gruppen von schönen, concentrisch gelagerten, zinnoberrothen Nadeln erschienen. An der Luft wurden sie bald braun und endlich schwarz. Dieselbe Erscheinung fand auch an einer Bronze statt, als sie mit hochgelbem Schwefelammonium in Berührung war.

Es hat sich gezeigt, dass die rothen Flecken vorzugsweise an den oxydirten Stellen des Kupfers auftreten. Kupferhammerschlag z. B. nimmt in Berührung mit einer Lösung von Ammoniumpentasulfuret meist sogleich eine morgenrothe Färbung an. Fein vertheiltes und gekörntes Kupferoxyd wandeln sich partiell unter bedeutender Wärmeentwicklung in den rothen Körper um, wenn man die Heftigkeit der Einwirkung durch etwas Wasser vermindert, mit welchem das Kupferoxyd vor dem Zusatze von Mehrfach-Schwefelammonium befeuchtet wird.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Peltzer ¹⁾ zuerst dargestellten, vorläufig mit $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ bezeichneten Kupferhypersulfidammonium, welches auch Heumann erhielt, als er Kupfer in eine Lösung von Schwefelammonium brachte, die stark mit Schwefel gesättigt war. Auch Kupferoxydul giebt unter denselben Umständen sogleich dieses Sulfosalz.

Die Oxyde des Kupfers wandeln sich daher in Berührung mit Schwefelammonium, welches einen Ueberschuss von Schwefel enthält, unter sonst geeigneten Verhältnissen zunächst in Kupferhypersulfidammonium und erst später, bei ungehindertem Luftzutritt, in Einfach-Schwefelkupfer um, während sie den Sauerstoff an die Lösung abgeben.

Uebergiesst man Kupfersemisulfuret in Pulverform mit dunkelfarbigem Schwefelammonium, so setzt es sich sogleich in einen rothen Körper um, was sich ebenfalls aus der Bildung des Sulfosalzes erklärt.

Bloxam ²⁾ erhielt es in hochrothen Krystallen aus einer Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, S. 180.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1867, LXV, S. 350.

von frisch gefälltem Einfach - Schwefelkupfer in Mehrfach - Schwefelammonium, welches beim Kochen beträchtliche Mengen davon aufnimmt.

Es ist somit auch erwiesen, dass beide Schwefelverbindungen des Kupfers das Entstehen von Kupferhypersulfidammonium veranlassen können.

Durch Einwirkung von Kupferoxydul, Kupferoxyd oder Kupfersulfür auf Kaliumpentasulfuret bildet sich das dem Kupferhypersulfidammonium analoge Sulfosalz des Kaliums, welches bisher noch nicht dargestellt wurde. Am schönsten erhielt ich es mit Kupferhammer Schlag, von welchem grössere Krusten auf einem Drahtnetz in einer mit Schwefel in der Kochhitze gesättigten Lösung von Schwefelkalium aufgehängt wurden. Anfangs sind Krusten sichtbar, welche zu Boden sinken, und nach circa vierundzwanzig Stunden waren die Krusten mit glänzenden, granatrothen Nadeln bedeckt. Mit Petroleumäther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, lässt sich diese Verbindung wochenlang unverändert aufbewahren; sie zersetzt sich aber in Wasser und schneller noch durch Ammoniak und Einfachschwefelammonium unter Abscheidung von Schwefelkupfer.

Mit der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung derselben bin ich eben beschäftigt.

Eine Lösung von Natriumpentasulfuret nimmt in Berührung mit dem Oxyd und dem Sulfür des Kupfers nur eine dunkelbraune Färbung an. Mit Salzsäure lässt sich alsdann aus derselben eine beträchtliche Menge von Schwefelkupfer abscheiden.

Ueber das Verhalten einiger anderen Oxyde gegen gelbes Schwefelammonium sei hier noch folgendes bemerkt:

Bleioxyd und Bleihyperoxyd wandeln sich durch dasselbe langsam in Schwefelblei um, welches eine krystallinische Beschaffenheit besitzt.

Sowohl krystallinisches, blauschwarzes Cadmiumoxyd, durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, als auch braunes, durch Glühen des kohlen-sauren Salzes dargestelltes, gehen mit Mehrfachschwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam, bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbad fast vollständig in Schwefelcadmium über.

Manganoxydul, erhalten durch Reduction der kohlen-sauren Verbindung im Wasserstoffgas gab mit gelben Schwefelammonium erst nach zwölfstündigem Erwärmen im Wasserbad Schwefelmangan von fleischrother Farbe.

Mit Chlor gefälltes Manganhyperoxydhydrat giebt im trockenen Zustande mit gelbem Schwefelammonium unter Wärmeentwicklung fleischrothes Schwefelmangan.

Eisenoxyd (käuflisches Engelroth) endlich erleidet durch dieses Reagens keine wahrnehmbare Veränderung.

Wien, Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtcs, Oktober 1873.

**357. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente
(nicht zerlegter chemischer Körper).**

(Achter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“, Bd. VI. 1871 und Bd. VIII, 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 27. September.)

1) Bevor ich die Methode der Lösungen auf Körper, welche J, N, S und Metalle enthalten, anwende, will ich (nur diesmal) auf die Methode der Dampfdichten¹⁾ zurückgreifen.

2) Nach dieser letzteren Methode werde ich die Siedepunkt-äquivalente (oder Atomenzahlen einfacher unbekannter Körper) des Jods, Stickstoffs, Schwefels und des Zinns bestimmen, sowie ich Aeq. Cl = 4 und Aeq. Br = 9 gefunden habe²⁾.

3) Ich werde weiterhin (in einer folgenden Mittheilung) zeigen, dass die Methode der Lösungen für alle festgestellten Siedepunkt-äquivalente dieselben Zahlen liefert.

4) Ich erinnere hier an einige Ergebnisse der Methode der Dampfdichten.

5) Die Vergleichung der Dampfdichten bei 0^m.76 und 0^o, d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur (Avogadro'sches Gesetz), hat, wie bekannt, das wichtige Resultat ergeben, dass unter diesen Umständen die Dampfdichten den Atomgewichten proportional sind.

6) Man kann indessen, wenn man die Bedingungen variirt, ein zweites Resultat erhalten, das ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt:

Indem man also die Dampfdichten bei 0^m.76 und den Siedepunkten, d. h. bei gleichem Druck, aber ungleichen Temperaturen (demselben Druck entsprechend), vergleicht, kommt man zu folgendem Resultate:

Die Dampfdichten sind unter diesen Bedingungen den Summen der Atome proportional.

7) Nimmt man zuerst aus C, H und O bestehende Körper von der allgemeinen Formel: C_p H_q O_r, so sind die Dichten den Summen (p + q + = r) proportional.

¹⁾ Diese Ber. V, S. 625.

²⁾ *ibid.* S. 689.