

einer Wärmeentwicklung von  $3382^{\circ}$ , das zweite mit  $2234^{\circ}$  aufgenommen wird, das dritte und vierte jedes mit  $2109^{\circ}$ . 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  $\text{CuS}$  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  $\text{Cu}_4\text{S}_3$ .

Eine thermische Untersuchung der hierher gehörenden Phänomene, bezüglich welcher ich auf meine bald erscheinende Abhandlung über die Schwefelmetalle verweise, zeigt, dass die Affinität des Kupfers zum Schwefel mit der Bildung der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S}$  befriedigt ist, welche Verbindung sich unter einer Wärmeentwicklung von  $20240^\circ$  bildet, und dass eine fernere Aufnahme von Schwefel ohne bemerkenswerthe Wärmetönung stattfindet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1878.

---

### 536. Julius Thomsen: Ueber Zinksulphhydrat.

(Eingegangen am 18. November.)

Wenn eine verdünnte Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Schwefelnatriumlösung versetzt wird, bildet sich ein Niederschlag, der die ganze Zink- und Schwefelmenge enthält, und eine neutrale Lösung von Natriumsulfat; der Niederschlag ist wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn die Zinksulfatlösung mit einer äquivalenten Menge einer Natriumsulphhydratlösung niedergeschlagen wird, ist die Zersetzung ebenfalls vollständig; der Niederschlag enthält die ganze Zinkmenge, und die Lösung reagirt schwach sauer; der Niederschlag ist wahrscheinlich Zinksulphhydrat. Wenn dagegen eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Aequivalent einer Lösung von Natriumsulphhydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit. Die Lösung giebt sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher Zinksulphhydrat. Auch zersetzt sich die Lösung nach Verlauf einiger Stunden allmählig, indem sich ein schleimiger Niederschlag bildet, der durch Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder löst.

Das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulphhydrat ist demnach ganz analog derjenigen der Lösung gegen Natronhydrat; denn eine äquivalente Menge Natronhydrat zersetzt die Zinksulfatlösung vollständig, indem sich ein Niederschlag von Zinkoxydhydrat bildet, während ein Ueberschuss von Natronhydrat mit der Zinklösung eine klare Lösung bildet, die Zinkoxydnatronhydrat enthält; es lässt sich demnach Zinksulphhydrat in Natriumsulphhydrat, wie Zinkoxydhydrat in Natronhydrat lösen.

Bezüglich der thermischen Untersuchung der hierher gehörenden Phänomene verweise ich auf meine bald erscheinende Abhandlung über die Schwefelmetalle.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1878.

---