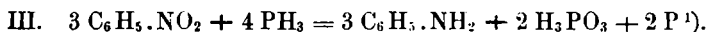
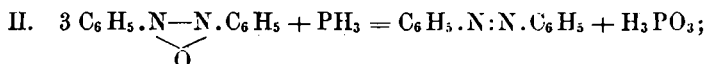
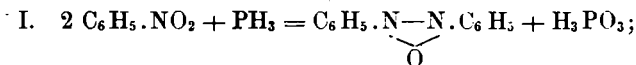


leichter lösliche Stoffe, z. B. Phenole gebildet, deren Untersuchung noch aussteht.

So unterscheidet sich die Einwirkung von Alkali und Phosphor auf Nitrobenzol wesentlich von der Einwirkung von Wasser und Phosphor. Letztere führt zum Anilin und liefert unter geeigneten Bedingungen mehr als 80% der theoretischen Ausbeute. Erstere dagegen erzeugt als ein schwaches Reduktionsmittel die Zwischenprodukte der Reduktion zwischen Nitrobenzol und Anilin.

In allen Versuchen, welche in der Tabelle auf S. 972 mitgeteilt sind, enthielt die von amorphem Phosphor durch Filtration befreite Lösung phosphorige Säure, die ich in der a. a. O. geschilderten Weise nachgewiesen habe. Durch diese Tatsache ist der Mechanismus der Reaktion genügend gekennzeichnet.

Er läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



187. Heinrich Biltz und Paul Herms: Salze der Kupfer-tetraschwefelwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Von schwefelreichen Doppelpolysulfiden des Kupfers ist das Ammoniumkupfertetrasulfid, $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$, am besten bekannt. Die Aufklärung dieses schönen Salzes hat lange gedauert — wesentlich wohl deswegen, weil es in feuchtem Zustande recht wenig beständig ist. Die jetzt allgemein angewandten Hilfsmittel, einer solchen Zersetzung vorzubeugen, nämlich Absaugen und Auswaschen mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, waren zur Zeit der Entdeckung des Salzes nicht in gleichem Maße üblich. Ammoniumkupfertetrasulfid wurde entdeckt und zugleich recht gut untersucht von Peltzer²⁾ im Cölner Laboratorium von H. Vohl; er erhielt es in Gestalt prächtigroter

¹⁾ Der frei gewordene Phosphor bildet dann mit Alkali von neuem Phosphorwasserstoff neben phosphoriger Säure. $4 \text{P} + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3$.

²⁾ H. Peltzer, Ann. d. Chem. **128**, 180 [1863].

Nädelchen durch Eintropfen einer Tetrammincuprisulfatlösung in starke Ammoniumpolysulfidlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag kam, Filtrieren und Auskrystallisierenlassen des Filtrats. Das durch Abpressen vorgetrocknete Präparat verlor beim weiteren Trocknen über Schwefelsäure Ammoniumsulfid und wurde braun, konnte aber durch Überleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff »regeneriert« werden. Zwei mit solchen regenerierten Präparaten ausgeführte Analysen ergaben wenig übereinstimmende Werte, aus denen sich — in moderner Formulierung — die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_2\text{S}_7$ ableitete. Von den Schwefelbestimmungen gab die eine einen geringen, die andere einen beträchtlichen Überschuß an Schwefel.

Unabhängig von dieser Untersuchung kam Bloxam¹⁾ zwei Jahre darauf zu demselben Stoffe, als er die alte analytische Erfahrung, daß sich Kupfersulfid etwas in Ammoniumsulfidlösung löst, aufklären wollte. Er fand, daß Cuprisulfid sich reichlich in Ammoniumpolysulfidlösung auflöst, und daß sich aus solchen Lösungen beim Stehenlassen schöne, scharlachrote Krystalle ausscheiden. Zwei untereinander gut stimmende Analysen führten scharf zu derselben Formel, die Peltzer aufgestellt hatte. Diese Analysenwerte haben sich später als irrtümlich herausgestellt.

Wieder einige Jahre später wurde das Salz von Gescher²⁾ im Hallenser Laboratorium untersucht. Ohne Peltzer zu nennen, nahm er seine Darstellungsmethode auf, modifizierte sie in einigen Einzelheiten und analysierte das Salz, wobei er ebenso wie Peltzer ausdrücklich einen höheren Schwefelgehalt, als der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_2\text{S}_7$ entspricht, feststellte. Die Kupferwerte sind bei seinen Analysen ebenso wie bei den Peltzerschen für die angenommene Formel zu niedrig.

Kurz darauf empfahl Vohl³⁾ zur Darstellung, eine mit Cuprichlorid gesättigte Ammoniumchloridlösung in Ammoniumpolysulfidlösung, die mit einer Schicht Petroleum bedeckt ist, so lange einzugeben, als der sich bildende Niederschlag sich eben noch löst. Diese Vorschrift wurde von Heumann⁴⁾ als beste empfohlen, wobei gleichzeitig als neue, weniger gute Methode angegeben wurde, eine Kupfersulfatlösung in Ammoniumpolysulfidlösung einzugeben und das Filtrat krystallisieren zu lassen. Derselbe Stoff bildet sich ferner bei längerem Stehenlassen von Kupfer mit ammoniakalischer Ammoniumpolysulfidlösung unter Wasserstoffentwicklung, oder wie Priwoznik⁵⁾

1) Ch. L. Bloxam, Journ. Chem. Soc. [2] **3**, 94 [1865].

2) A. Gescher, Ann. d. Chem. **141**, 350, **143**, 375 [1867].

3) H. Vohl, Journ. für prakt. Chem. [1] **102**, 32 [1867].

4) K. Heumann, diese Berichte **6**, 748 [1873].

5) E. Priwoznik, diese Berichte **6**, 1291 [1873].

fand, bei Verwendung von Kupferoxyd statt des Kupfers. Priwoznik beobachtete ferner, daß sich aus den Kupferoxyden oder aus Cuprosulfid und Kaliumpolysulfidlösung ein rotes, krystallisierendes Kaliumsalz bilde, analysierte es aber nicht.

Das Verdienst, die richtige Zusammensetzung des so oft untersuchten Ammoniumsalzes festgestellt zu haben, gebührt K. A. Hofmann und Höchtlen¹⁾. Ihre Analysen bestätigten die Kupfer- und Schwefelbestimmungen von Peltzer und Gescher, ergaben aber einen um fast ein Prozent niedrigeren Ammoniumgehalt, woraus sich die Formel $(\text{NH}_4)\text{CuS}_4$ mit Sicherheit ergab. Sie faßten das Salz als ein Doppelsalz der Tetraschwefelwasserstoffsäure, H_2S_4 , auf.

Wie dieser Überblick über die Geschichte des Ammoniumkupfertetrasulfids erkennen läßt, steht das Salz zurzeit isoliert da. Gelegentlich seiner Darstellung im Laboratorium wurden mit ihm einige Probierversuche angestellt, die zu dem Schlusse führten, daß es das Ammoniumsalz einer komplexen Kupferschwefelwasserstoffsäure ist, deren Komplexion $[\text{CuS}_4]'$ in wäßriger Lösung genügend beständig ist, um aus einer solchen Lösung die Gewinnung anderer Salze derselben Säure zu ermöglichen. Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurden andere Methoden zur Gewinnung dieser Salze gefunden.

Die Aufklärung der Verhältnisse erschwerte sich recht wesentlich dadurch, daß diese Salze leicht mit anderen Salzen Mischsalze bilden, man reine Salze deshalb nur unter Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse bekommt; durch Umkrystallisieren ist eine Reinigung nicht zu erzielen, da dabei Zersetzung eintritt. Zwei von solchen einfacher zusammengesetzten Mischsalzen konnten in der Kaliumreihe nachgewiesen werden, nämlich das hellrote Salz $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{O}_2\text{S}_9$ und das schwarzbraune Salz $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$; in der Rubidiumreihe wurde nur das diesem letzteren entsprechende Salz $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$ dargestellt.

Salze der Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure.

Ammonium-kupfer-tetrasulfid.

Als Ausgangsprodukt für die folgenden Versuche diente Ammoniumkupfertetrasulfid, $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$, welches auf folgende Weise dargestellt wurde.

200 ccm konzentrierte Ammoniaklösung (von 25 %) wurden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die eine Hälfte der sauren Sulfidlösung wurde bei ungefähr 40° mit etwa 60 g Schwefel gesättigt, filtriert und mit der anderen Hälfte vereinigt. Zu dieser Flüssigkeit wurde eine Lösung von 20 g krystallisiertem Kupfer-

¹⁾ K. A. Hofmann, F. Höchtlen, diese Berichte **36**, 3090 [1903].

vitriol in 200 ccm Wasser gefügt. Dabei entstand eine geringe schwarze Ausscheidung, von welcher durch eine große Nutsche oder ein großes Faltenfilter möglichst schnell abfiltriert wurde. Das Filtrat ließ im Eisschranke beim Stehen über Nacht etwa 14 g roter Krystalle von $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$ fallen; diese wurden abgesaugt, mit etwas Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die folgenden Analysen zeigten, daß die so erhaltenen Präparate rein waren. Das Filtrat gab mit einer zweiten Portion Kupfersulfat eine zweite Portion desselben Salzes.

0.6225 g Sbst.: 0.2311 g Cu_2S . — 0.6477 g Sbst.: 0.2415 g Cu_2S . —
 0.2286 g Sbst.: 1.0110 g BaSO_4 . — 0.3514 g Sbst.: 1.5470 g BaSO_4 . — 1.6196 g
 Sbst. verbrauchten 80.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.9572 g Sbst. verbrauchten 48.65 ccm
 $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$. Ber. NH_4 8,6, Cu 30,3, S 61,1.
 Gef. » 8,9, 9,1, » 29,6, 29,8, » 60,7, 60,4.

Ammoniumkupfertetrasulfid löst sich leicht und reichlich in Natronlauge; die Hydroxyde des Kaliums, Rubidiums und Caesiums fallen aus dieser Lösung die Alkalimetallkupfertetrasulfide.

Kalium-kupfer-tetrasulfid.

Zur Darstellung des Kaliumkupfertetrasulfids wurden 2 g frisches Ammoniumkupfertetrasulfid bei Zimmertemperatur in 6 ccm 2-n. Natriumhydroxydlösung (1 Mol.) gelöst und mit einer Lösung von 3.5 ccm 6-n. Kaliumhydroxydlösung (2 Mol.) in 30 ccm Alkohol versetzt. Dabei entstand eine braunrote Trübung, die sofort abgesaugt wurde. Das dunkle Filtrat ließ beim Umrühren unter Eiskühlung und Alkoholzusatz (2—3-faches Vol.) dunkelrotes, feinkristallinisches Kaliumkupfertetrasulfid fallen, welches sich schnell zu Boden setzte, so daß es nach völligem Absetzen im Becherglase leicht mit Alkohol unter Dekantieren gewaschen werden konnte. Nach dem Absaugen wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 1.5 g, während die Theorie 2.2 g erwarten läßt. Das so dargestellte Salz besteht aus mikroskopisch kleinen Prismen, die in der Durchsicht hellrot aussehen und häufig zu Sternen oder eigenartigen Doppelfächern bzw. Doppelbäumchen vereinigt sind.

Zur analytischen Bestimmung des Schwefels wurde der Stoff durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und Salzsäure, erforderlichen Falls unter Zugabe von Brom oxydiert. Kupfer und Kalium wurden durch Zersetzen des Stoffes mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme getrennt und als Cuprosulfid und Kaliumsulfat gewogen. Das gewogene Kaliumsulfat erwies sich als natriumfrei. Gelegentlich wurde das Kupfer auch mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd gefällt und als Oxyd gewogen.

0.4698 g Sbst.: 0.1586 g Cu_2S , 0.1793 g K_2SO_4 . — 0.6548 g Sbst.:
 0.2222 g Cu_2S , 0.2510 g K_2SO_4 . — 0.2585 g Sbst.: 1.0430 g BaSO_4 . —
 0.2334 g Sbst.: 0.9685 g BaSO_4 .

$\text{K}[\text{CuS}_4]$. Ber. K 17.0, Cu 27.5, S 55.5.
 Gef. » 17.1, 17.2, » 27.0, 27.1, » 55.4, 56.7.

Das getrocknete Salz löst sich in kaltem Wasser sehr schwer. Beim gelinden Anwärmen tritt Lösung, beim stärkeren Zersetzung ein.

Man erhält Präparate mit einem Minus an Kupfer und Schwefel und einem Überschuß von Kalium, wenn mehr als die vorgeschriebene Menge Kaliumhydroxyd verwandt wird. So wurden bei Verwendung von 8—10 ccm 6-n. Kaliumhydroxydlösung Präparate erhalten mit 19.5 und 18.9 % K, 25.3 und 25.6 % Cu und 52.0 und 53.6 % S. Die Summe zeigte ein Defizit von mehreren Prozenten gegen 100, so daß längere Zeit an das Vorhandensein von Analysenschwierigkeiten geglaubt wurde. Erst die weitere Untersuchung brachte die gesuchte Aufklärung, indem sich zeigte, daß den so dargestellten Präparaten ein sauerstoffhaltiges, aber in seinen Eigenschaften ähnliches Sulfid beigemischt war, über das im folgenden berichtet werden wird.

Rubidium-kupfer-tetrasulfid.

Zur Darstellung des Rubidiumkupfertetrasulfids wurde eine Lösung von 2 g Ammoniumkupfertetrasulfid in 6 ccm 2-n. Natriumhydroxydlösung und 5 ccm Wasser bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 2 g Rubidiumhydroxyd in 20 ccm Wasser versetzt. Die zunächst ausgefallene kleine Menge eines dunklen Niederschlags wurde sofort durch ein Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat mit 100 ccm Alkohol versetzt. Dabei entstand ein roter Niederschlag, der sich beim Rühren unter Eiskühlung krystallinisch zu Boden setzte. Er wurde im Becherglase durch Dekantieren mit Alkohol gewaschen, abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle waren denen des Kaliumkupfertetrasulfids sehr ähnlich, nur etwas gelbstichiger.

0.5294 g Sbst.: 0.1514 g Cu_2S , 0.2549 g Rb_2SO_4 . — 0.2831 g Sbst.:
 0.9668 g BaSO_4 .

$\text{Rb}[\text{CuS}_4]$. Ber. Rb 30.8, Cu 22.9, S 46.3.
 Gef. » 30.8, » 22.8, » 46.9.

Caesium-kupfer-tetrasulfid.

Am leichtesten von den Verbindungen der Form MeCuS_4 entsteht das Caesiumsalz. Wegen seiner sehr geringen Löslichkeit fällt es sofort und ohne Nebenprodukte aus, wenn eine Lösung von Ammonium-

kupfertetrasulfid in Natronlauge mit Caesiumhydroxydlösung versetzt wird.

Zur Darstellung wurde 1 g Ammoniumkupfertetrasulfid in 5 ccm 2-n. Natriumhydroxydlösung gelöst. Zu der filtrierten Lösung werden 20 ccm Alkohol und gleich darauf 10 ccm normale Caesiumhydroxydlauge gefügt. Die Zugabe der letzteren muß sofort erfolgen, weil in der alkoholhaltigen Lösung sonst Zersetzung eintritt. Es entstand ein dichter, gelber Niederschlag, der beim Rühren und Abkühlen mit Eis bald rot wurde und krystallinisch zu Boden sank. Er wurde im Becherglase mit Alkohol gewaschen, abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskope als gelbrote bis ziegelrote, kleine Prismen, die oft zu Sternen oder Büscheln vereinigt waren. Die Ausbeute war theoretisch und betrug 1.6 g. Wegen seiner geringen Löslichkeit wurde dieser Stoff in den folgenden Versuchen zum qualitativen und quantitativen Nachweise des Komplexes $[\text{CuS}_4]$ benutzt.

0.5212 g Sbst.: 0.1289 g Cu_2S . — 0.5564 g Sbst.: 0.1382 g Cu_2S , 0.3102 g Cs_2SO_4 . — 0.4607 g Sbst.: 1.3406 g BaSO_4 .

$\text{Cs}[\text{CuS}_4]$. Ber. Cs 40.9, Cu 19.6, S 39.5.
Gef. » 40.9, » 19.7, 19.8, » 39.9.

Die Stoffe von der Form $\text{Me}[\text{CuS}_4]$ zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht große Ähnlichkeit. Sie krystallisieren alle in kleinen Prismen, deren Farbe vom Ammonium- zum Caesiumsalz hin von rot in bräunlichrot übergeht. In Alkohol und kaltem Wasser sind sie wenig löslich, und zwar nimmt ihre Löslichkeit im Wasser mit steigendem Atomgewichte des Alkalimetalles stark ab. Von konzentrierter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure werden sie in der Kälte nur sehr langsam und erst beim Kochen schnell zersetzt.

Von den verdünnten Säuren werden sie schneller, namentlich in der Wärme rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Kupfersulfid und Schwefel zerlegt. Bei Zimmertemperatur zersetzen sie sich an der Luft nur langsam, beim Erwärmen im Trockenschranke schnell. Die Zersetzung wird durch Feuchtigkeit begünstigt. Trocken aufbewahrt, halten sie sich wochenlang unverändert.

Verhalten von Cuprioxyd gegen Kaliumpentasulfid-lösung.

Eine zweite und vielleicht bequemere Möglichkeit, das Kaliumkupfertetrasulfid darzustellen, fand sich beim Studium der Einwirkung von Kaliumpentasulfidlösung auf Cuprioxyd. Fein verteiltes Cuprioxyd löst sich nämlich beim Verreiben mit der Sulfidlauge reichlich auf. Die Kaliumpentasulfidlösung wurde aus einer Lösung von 35 g 80-

prozentigem Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser erhalten; die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach dem Vereinigen mit der anderen Hälfte mit 32 g Schwefel bis zur Lösung schwach erwärmt. Kupferoxyd wurde durch Trocknen von gefällttem Cuprihydroxyd im Dampftrockenschränke erhalten. Bei den Versuchen wurden 3 g Cuprihydroxyd auf 50 ccm Sulfidlauge verwandt. Nach dem Verreiben wurde filtriert. Aus dem dunkelfarbigem Filtrate wurde bei Alkoholzusatz und Eiskühlung eine reichliche rote Fällung erhalten, die sich aber unter dem Mikroskope als nicht einheitlich erwies. Eine Reinigung des Präparates gelang auf Grund folgender Beobachtung: Während sich der frisch gefällte Stoff in Wasser leicht löst, lösen sich nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator in kaltem Wasser nur noch die helleren Beimengungen, und es blieb eine rein rote, aus schön ausgebildeten Prismen bestehende Krystallmasse zurück, die unter dem Mikroskope einheitlich aussah und durch ihr Verhalten und den analytischen Befund als reines Kaliumkupfertetra-sulfid identifiziert wurde. In den wässrigen Auszügen wurde reichlich Kaliumsulfat nachgewiesen; bei seiner Bildung hat der Sauerstoff des Cuprioxys als Oxydationsmittel gedient.

0.5786 g Sbst.: 0.1964 g Cu_2S , 0.2150 g K_2SO_4 . — 0.2417 g Sbst.: 0.9940 g BaSO_4 .

$\text{K}[\text{CuS}_4]$. Ber. K 17.0, Cu 27.5, S 55.5.
Gef. » 16.7, » 27.1, » 56.5.

Bei diesen Versuchen konnte das Cuprioxyd nicht durch trocknes Cuprisulfid ersetzt werden, weil sich dies nicht in der Sulfidlauge löste. Ebenso wie die beschriebene Kaliumpentasulfidlösung wirkte die im folgenden erwähnte Lösung von mit Alkohol gereinigtem Kaliumpentasulfid.

Verhalten von Cuprooxyd und Cuprosulfid gegen Kalium-pentasulfidlösung.

Beim Eintragen von Cuprooxyd in die oben beschriebene Kalium-pentasulfidlösung beobachtet man eine lebhafte Reaktion, die von Wärmeentwicklung begleitet ist. Bei Verwendung von 3 g Cuprooxyd und 30 ccm Kaliumpentasulfidlösung wurde eine Temperatursteigerung von etwa 20° beobachtet. Um Zersetzung hintanzuhalten, ist es deshalb zweckmäßig, mit eisgekühlter Lösung zu arbeiten. Wir erhielten so aus 3 g Cuprooxyd und 50 ccm Sulfidlauge eine tief dunkle Flüssigkeit, die schnell durch ein Faltenfilter filtriert wurde. Aus dem Filtrate schieden sich nach kurzer Zeit gelbrote Nadeln ab, die sich mit Alkohol leicht schlämmen und waschen ließen. Aus verdünnten Lösungen fallen sie erst nach Zusatz von Alkohol aus.

Frisch gefällt sind diese Krystalle in Wasser ziemlich leicht mit brauner Farbe löslich. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator lösen sie sich erst beim gelinden Anwärmen. Beim stärkeren Erwärmen oder längeren Aufbewahren zersetzt sich die wäßrige Lösung unter Abscheidung von Kupfersulfid und Schwefel. Das trockne Salz wird durch verdünnte Säuren bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen auf dem Wasserbade dagegen schnell und quantitativ zersetzt. Konzentrierte Salz-, Schwefel- und Salpetersäure bleiben ohne wesentliche Einwirkung. Dagegen wird es durch rauchende Salpetersäure unter Feuererscheinung oxydiert.

Denselben Stoff erhielten wir in besonders schön ausgebildeten Prismen, als wir statt des Cuprooxyds Cuprosulfid verwendeten und die filtrierte Lösung mit Alkohol fällten. Zu dem Zwecke wurden in eine eisgekühlte Lösung von 50 ccm Sulfidlaug unter Schütteln allmählich 3 g Cuprosulfid eingetragen. Die tief braune Lösung wurde durch ein Faltenfilter filtriert und unter Eiskühlung portionsweise mit Alkohol gefällt. Nach mehreren Stunden, während deren etwa der 3—4-fache Raumteil Alkohol zugesetzt war, wurde dekantiert und abgeseugt. Ausbeute 3—4 g.

Das neue Salz ist in seinem Verhalten dem Kaliumkupfertetra-sulfid sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm durch seine mehr gelbstichige Farbe und vor allem durch die Zusammensetzung.

A) Präparat aus $\text{Cu}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_3$.

0.7214 g Sbst.: 0.2012 g Cu_2S , 0.3474 g K_2SO_4 . — 0.2985 g Sbst.: 1.0990 g BaSO_4 . — 0.4138 g Sbst.: 0.1166 g Cu_2S , 0.1974 g K_2SO_4 . — 0.1906 g Sbst.: 0.6986 g BaSO_4 .

B) Präparat aus $\text{Cu}_2\text{S} + \text{K}_2\text{S}_3$.

0.5613 g Sbst.: 0.1567 g Cu_2S , 0.2708 g K_2SO_4 . — 0.3139 g Sbst.: 1.1615 g BaSO_4 . — 0.5340 g Sbst.: 0.1519 g Cu_2S , 0.2514 g K_2SO_4 . — 0.3174 g Sbst.: 1.1650 g BaSO_4 .



Ber. K 20.8, Cu 22.5, S 51.0,
Gef. » 21.6, 21.4, 21.7, 21.1, » 22.3, 22.5, 22.3, 22.7, » 50.5, 50.3, 50.8, 50.4.

Aus den Mittelwerten der Analyse berechnet sich die Formel



Da die Krystalle unter dem Mikroskope durchaus einheitlich aus-sahen und in gleicher Zusammensetzung aus Cuprooxyd und Cupro-sulfid gewonnen wurden, so ist an der Einheitlichkeit des Stoffes nicht zu zweifeln. Für seine Aufklärung erwies sich die Beobachtung

als fruchtbar, daß sich seine wäßrige Lösung mit Caesiumhydroxyd quantitativ unter Bildung von Caesiumkupfertetrasulfid umsetzt. Eine Lösung von 1.00 g des Salzes in 20 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 1 g Caesiumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Die gelbliche Fällung wurde auf Zusatz der gleichen bis doppelten Menge Alkohol allmählich rot und krystallinisch. Die Ausbeute an $\text{Cs}[\text{CuS}_4]$ betrug 1.14 g, während theoretisch 1.15 g zu erwarten waren. Daß in der ausgefallenen roten Krystallmasse tatsächlich Caesiumkupfertetrasulfid vorlag, bewies die Analyse:

0.8310 g Sbst.: 0.2066 g Cu_2S = 19.8% Cu (ber. für $\text{Cs}[\text{CuS}_4]$ 19.6% Cu).

Wenn der gesamte Kupfergehalt des Stoffes als Caesiumkupfertetrasulfid ausgefallen war, so mußte sich der Sauerstoff an Kalium und Schwefel gebunden im Filtrate finden. In der Tat ließ sich darin Thiosulfat nachweisen, nachdem ein geringer Gehalt an Polysulfiden durch Zinksulfat ausgefällt war. Es ergab sich hieraus die Anschauung, daß der rote Stoff $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{O}_7\text{S}_9$ ein Mischsalz sei aus $\text{K}[\text{CuS}_4]$ und Kaliumsalzen von Schwefelsauerstoffsäuren. Bekannt ist ein Gehalt an Kaliumthiosulfat in der wie beschrieben dargestellten Polysulfidlauge. Die Anwesenheit von anderen Schwefelsauerstoffsäuren ist wahrscheinlich. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung ergab sich aus der Bildung von reinem Kaliumkupfertetrasulfid, als Cuprooxyd mit einer gereinigten Kaliumpentasulfidlösung behandelt wurde. Diese wurde durch Schmelzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel, Ausziehen der Schmelze mit absolutem Alkohol, Eindampfen des alkoholischen Filtrats unter Luftabschluß und Auflösen des Rückstandes zu einer etwa 40-prozentigen Lösung hergestellt. Diese Lösung wurde möglichst bald zu den Versuchen verwandt und bis dahin unter Luftabschluß aufbewahrt. 20 ccm davon wurden unter Eiskühlung mit 1.5 g Cuprooxyd geschüttelt und nach der Filtration reichlich mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit ließ die eisgekühlte Lösung kleine rote Krystallbüschel von der charakteristischen Doppelfächerform des Kaliumkupfer-tetrasulfids fallen. Die Analyse bestätigte, daß dieses Salz vorlag.

0.5481 g Sbst.: 0.1812 g Cu_2S . — 0.4089 g Sbst.: 1.6330 g BaSO_4 .

$\text{K}[\text{CuS}_4]$. Ber. Cu 27.5, S 55.5.

Gef. » 26.4, » 54.8.

Atomverhältnis » 1.00, » 4.12.

Bei einem Versuche zur Synthese des Mischsalzes wurde ein Gemisch von reiner Kaliumpentasulfid- und Kaliumthiosulfatlösung mit Cuprooxyd behandelt; auch hierbei entstand Kaliumkupfertetrasulfid. Kaliumthiosulfat ist also, wie auch die Analyse zeigte, nicht die einzige kupferfreie Komponente des Salzes $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{O}_7\text{S}_9$.

Einwirkung von Cuprooxyd auf Natriumpentasulfidlösung.

Beim Auflösen von Cuprooxyd in Natriumpentasulfidlösung und Fällen mit den Hydroxyden des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums entstehen die entsprechenden Salze der Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure HCuS_4 . Die Lösung enthält offenbar das leichtlösliche Natriumsalz,

Die Natriumpentasulfidlösung war in derselben Weise wie die Kaliumpentasulfidlösung aus 5-n. Natriumhydroxydlösung bereitet worden.

Kaliumsalz: 3 g Cuprooxyd wurden in 50 cem Natriumpentasulfidlösung unter Eiskühlung eingetragen. Die braune Flüssigkeit wurde filtriert und mit einer Lösung von etwa 5 g Kaliumhydroxyd in 20 cem Wasser versetzt. Es fiel auf Alkoholzusatz Kaliumkupfertetrasulfid aus, das schon an der Krystallform erkannt wurde. Die Analyse zeigte, daß das erhaltene Präparat ziemlich unrein war.

0.5308 g Sbst.: 0.1596 g Cu_2S = 24.0 % Cu (ber. für $\text{K}[\text{CuS}_4]$: 27.5 % Cu).

Rubidiumsalz: 3 g Cuprooxyd wurden in der Reibschale mit 50 cem Natriumpentasulfidlösung verrieben; das Filtrat wurde mit einer Lösung von 6 g Rubidiumhydroxyd in 30 cem Wasser versetzt. Auf Alkoholzusatz und Eiskühlung fiel ein roter Krystallniederschlag von RbCuS_4 aus.

0.8187 g Sbst.: 0.2282 g Cu_2S , 0.4038 g Rb_2SO_4 . — 0.2662 g Sbst.: 0.8888 g BaSO_4 . — 0.3342 g Sbst.: 1.1036 g BaSO_4 .

$\text{Rb}[\text{CuS}_4]$. Ber. Rb 30.8, Cu 22.9, S 46.2.

Gef. » 31.6, » 22.3, » 45.8, 45.3.

Caesiumsalz: 0.8 g Cuprooxyd wurden mit 30 cem Natriumpentasulfidlösung verrieben; das Filtrat wurde mit einer Lösung von 2.5 g Caesiumhydroxyd in 30 cem Wasser gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde bei Eiskühlung und Alkoholzusatz allmählich rot krystallinisch; die Analyse zeigte, daß das so erhaltene Präparat nicht ganz rein war.

0.5652 g Sbst.: 0.1296 g Cu_2S . — 0.3696 g Sbst.: 0.2039 g Cs_2SO_4 . — 0.2672 g Sbst.: 0.7986 g BaSO_4 . — 0.5326 g Sbst.: 0.1224 g Cu_2S , 0.2877 g Cs_2SO_4 . — 0.1772 g Sbst.: 0.5272 g BaSO_4 .

$\text{Cs}[\text{CuS}_4]$. Ber. Cs 40.9, Cu 19.6, S 39.5.

Gef. » 40.5, 39.7, » 18.4, 18.4, » 41.0, 40.8.

Schwarze Alkalimetallkupferpolysulfidverbindungen.

Sämtliche im vorhergehenden beschriebenen Alkalikupfersulfidsalze haben rote Farbe. Bei ihrer Darstellung aus Ammoniumkupfertetrasulfid wurde gelegentlich die Bildung schwarzer Verbindungen beobachtet. Es zeigte sich, daß diese regelmäßig dann entstanden, wenn zur Fällung wenig Alkohol verwandt wurde.

Schwarzes Kalium-kupfer-polysulfid.

Eine filtrierte Lösung von 2 g $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$ in 6 cem 2-n. Natronlauge wurde unter Eiskühlung mit 3.5 cem 6-n. Kaliumhydroxydlösung

versetzt. Eine zuerst entstehende rote Ausscheidung ging beim Schütteln wieder in Lösung. In die mit Eis gekühlte Flüssigkeit wurde in kleinen Portionen vorsichtig etwas Alkohol gespritzt, aber immer nur soviel, daß kein bleibender roter Niederschlag entstand. Nach kurzer Zeit begannen sich kleine, schwarze, glitzernde Krystalle abzuscheiden, deren Menge sich auf weiteren Zusatz von etwas Alkohol vermehrte. Schließlich wurde die Krystallmasse mit Alkohol geschlämmt und gewaschen. Ausbeute 1.4 g.

Unter dem Mikroskope zeigten sich wohlausgebildete, schwarze Prismen von durchaus einheitlichem Charakter. Die schwarze Verbindung ist in Alkohol sehr wenig, in Wasser leicht löslich. 1 g löst sich in weniger als 5 ccm Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit den Alkalimetallhydroxyden braunrote Niederschläge; schon bei Zimmertemperatur zersetzt sie sich schnell. Durch verdünnte Säuren wird die trockne Substanz schnell, durch konzentrierte Säure langsam zerlegt:

I. Darstellung: 1. 0.4931 g Sbst.: 0.2051 g Cu_2S , 0.1486 g K_2SO_4 .

II. Darstellung: 2. 0.6895 g Sbst.: 0.2666 g Cu_2S , 0.1916 g K_2SO_4 . — 0.2828 g Sbst.: 1.0511 g BaSO_4 . — 3. 0.6938 g Sbst.: 0.2723 g Cu_2S , 0.1957 g K_2SO_4 .

III. Darstellung: 4. 0.7257 g Sbst.: 0.2868 g Cu_2S , 0.2003 g K_2SO_4 . — 0.2531 g Sbst.: 0.9419 g BaSO_4 (nach Carius). — 5. 0.8319 g Sbst.: 0.3356 g CuO . — 0.4584 g Sbst.; 0.1848 g CuO . — 0.0508 g Sbst.: 0.1925 g BaSO_4 . — 6. 0.5545 g Sbst.: 0.1570 g K_2SO_4 . — 0.3005 g Sbst.: 0.1215 g CuO . — 0.2133 g Sbst.: 0.8327 g BaSO_4 .

$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$.	Ber. K	Cu	S
	13.3,	32.3,	54.4.
1. Gef. »	13.5,	» 33.2,	» —
2. »	12.5,	30.9,	51.0.
3. »	12.7,	31.3,	—
4. »	12.4,	31.6,	51.1.
5. »	—	32.2 (32.2),	52.0.
6. »	12.7,	32.3,	53.6.

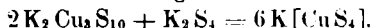
Aus den Mittelwerten berechnet sich das Atomverhältnis zu fast genau $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$.

Die Werte der einzelnen Bestimmungen schwanken; auch zeigt ihre Summe gegen 100 % ein Defizit von mehreren Prozenten, das Atomverhältnis aber ist stets dasselbe. Das Salz enthält also sauerstoffhaltige Beimengungen.

Daß die Formel des schwarzen Salzes nicht $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_9$, sondern $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$ ist, ergibt sich aus dem Verhalten des Salzes gegen Kaliumsulfid- und Kaliumpolysulfidlösungen.

Erstere fällt nämlich aus der wäßrigen Lösung des schwarzen Salzes einen schmutzigenbraunen Niederschlag, während mit Kaliumpolysulfidlösung auf Alkoholzusatz reines Kaliumkupfertetrasulfid,

$K[CuS_4]$, erhalten wird. Das schwarze Salz nimmt dabei also Kaliumtetrasulfid auf nach der Gleichung:



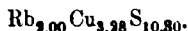
Schwarzes Rubidiumsalz.

Eine filtrierte Lösung von 2 g Ammoniumkupfertetrasulfid in 6 ccm 2-n. Natronlauge und 24 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 2 g Rubidiumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Von einer braunen Abscheidung wurde filtriert und das Filtrat durch vorsichtigen Alkoholzusatz zur Krystallisation gebracht. Schwarzbraune, glitzernde Krystalle, die sich Wasser und Säuren gegenüber ebenso wie das Kaliumsalz verhalten.

1. 0.5880 g Sbst.: 0.2135 g Cu_2 , 0.2180 g Rb_2SO_4 . — 0.2258 g Sbst.: 0.7509 g $BaSO_4$. — 2. 0.6124 g Sbst.: 0.2229 g Cu_2S , 0.2245 g Rb_2SO_4 . — 0.2247 g Sbst.: 0.7505 g $BaSO_4$. — 3. 0.4382 g Sbst.: 0.1585 g Cu_2S , 0.1619 g Rb_2SO_4 . — 0.2389 g Sbst.: 0.7985 g $BaSO_4$. — 4. 0.3543 g Sbst.: 0.1265 g CuO . — 0.4824 g Sbst.: 0.1802 g Rb_2SO_4 .

$Rb_2Cu_3S_{10}$.	Ber. Rb 25.0,	Cu 28.0,	S 47.0.
1. Gef. »	23.7,	» 29.0,	» 45.7.
2. »	23.5,	29.1,	45.9.
3. »	23.6,	28.9,	45.9.
4. »	23.9,	28.5,	—

Aus den Mittelwerten berechnet sich das Atomverhältnis zu



Demnach ist dem Stoffe die der Formel des schwarzen Kaliumsalzes analoge Formel $Rb_2Cu_3S_{10}$ zuzuerkennen. Das beim Rubidiumsalze übrigens geringe Defizit gegen 100% ist durch beigemengte sauerstoffhaltige Verbindungen zu erklären.

Die schwarzen Salze sind aufzufassen als Anlagerungsprodukte von Kupferdisulfid an 2 Molekeln von den entsprechenden Alkalimetallkupfertetrasulfiden:



Als Ergebnis der Arbeit wäre zusammenzufassen, daß dem Ammoniumkupfertetrasulfid analoge Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze dargestellt werden; sie leiten sich von der komplexen Kupfertetraschwefelwasserstoffsäure ab. Das Kalium- und Rubidiumsalz, namentlich das erstere, haben die Fähigkeit, andere Salze anzulagern; einige solcher zusammengesetzter Salze konnten gewonnen und untersucht werden. Andere schwefelreiche Alkalimetallkupferpolysulfide wurden nicht erhalten.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.