

## 120. W. Glud: Neue Beobachtungen am Kupfersulfid<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. d. Ges. f. Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]  
(Eingegangen am 22. Februar 1922.)

Bekanntlich oxydiert sich Kupfersulfid sehr langsam an der Luft zu Sulfat und Thio-sulfat. Es wurde nun gefunden, daß sich dieser Prozeß sehr stark beschleunigen läßt, so daß man beliebige Mengen Kupfersulfid in kurzer Zeit in Lösung bringen kann. Beim Arbeiten in ammoniakalischer Aufschlammung kann dazu Luft von Atmosphären-Druck bei gewöhnlicher Temperatur benutzt werden. Das Verfahren gelingt auch mit Kupfersulfür, nur ist die dazu nötige Zeit etwas länger. In neutraler oder saurer Lösung verläuft die Oxydation sehr viel schwieriger, und es ist nötig, Luft unter Druck und Temperaturen bis 160° anzuwenden. Das Endprodukt ist Sulfat, während in ammoniakalischer Aufschlammung Thio-sulfat und Sulfat nebeneinander entstehen, wobei ersteres allmählich in letzteres übergeht. Konzentration der Lösung, Ammoniak-Gehalt, Temperatur usw. beeinflussen Verlauf und Dauer der Reaktion sehr stark, wie das genaue Studium der Reaktion, das in Gemeinschaft mit K. Keller und W. Mühlendyck durchgeführt wurde, ergeben hat.

In einzelnen Fällen bleibt die Reaktion aus, und an ihre Stelle tritt eine sehr eigenartige Umsetzung, die bei Kupfersulfid unter diesen Bedingungen bisher noch nicht beobachtet wurde, nämlich die Abspaltung von elementarem Schwefel. Das Kupfersulfid verhält sich dabei also ganz ähnlich wie das Schwefeleisen. Es hängt davon ab, unter welchen Bedingungen das Kupfersulfid entstanden und wie die Lösung zusammengesetzt ist, ob man den Schwefel als elementaren Schwefel, oder als  $\text{SO}_4$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3$  erhält. Es ist möglich, den Schwefel praktisch quantitativ in einer der drei genannten Formen zu erhalten. Wesentlich für die Erlangung des Schwefels in elementarer Form ist, daß die Kupferlösung nicht völlig gefällt ist, daß die Oxydation sofort ausgeführt wird oder aber daß die Lösung neben  $\text{NH}_3$  reichlich gelöste Salze, am besten Ammoniumsalze, enthält.

Einzelheiten der interessanten Reaktion lassen sich auf kurzem Raum leider nicht schildern.

Folgende Beispiele mögen die Arbeitsweise erläutern:

I. 3 g  $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq}$  waren, mit einigen Tropfen verd. Salzsäure angesäuert, in 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff

<sup>1)</sup> Ausführlicher erscheint die Arbeit in den Berichten d. Ges. f. Kohlentechnik 1922, Heft 2.

völlig gefällt. Das Sulfid wird bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoff-Reaktion ausgewaschen, 2-mal mit 10-proz. Ammoniak nachgewaschen, dann in 100 ccm 10-proz. Ammoniak aufgeschlämmt und in ein mit Glasperlen gefülltes Glasrohr (120 cm Länge, 25 mm Durchmesser) gefüllt und hierin derart mit Luft behandelt, daß ein kräftiger Luftstrom vom Boden des Rohres durch die Flüssigkeit aufsteigen gelassen wurde. Nach 2–3 Stdn. ist alles Sulfid verschwunden und eine tiefblaue Lösung entstanden.

II. 2 g Kupfersulfid-Schlamm werden in ca. 100 ccm Wasser oder verd. Schwefelsäure aufgeschlämmt und in eine mit einer Öffnung versehene Glas-Ente, die in einem Schüttel-Autoklaven<sup>1)</sup> untergebracht ist, eingefüllt. Man preßt 50 Atm. Luft ein und hält den Autoklaven eine halbe Stunde bei 150° bis 160°. Das Sulfid ist dann verschwunden und eine klare Lösung von Sulfat entstanden.

III. 1,5 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq}$  wurden mit 10-proz. Ammoniak zu 100 ccm gelöst und durch die Lösung so lange ein Leuchtgasstrom durchgeleitet, der eine Waschflasche mit frisch bereiteter verd. Schwefelammonium-Lösung passierte, bis die Kupfer-Lösung nur noch schwach blau gefärbt war. Die Lösung wird dann sofort wie bei Versuch I mit Luft im Rohr behandelt. Nach dem Verschwinden des CuS ist eine tiefblaue Lösung entstanden, und fast weißer Schwefel hat sich abgeschieden.

IV. Eine Lösung von 3,75 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq}$  in 200 ccm 1-proz. Ammoniak wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag filtriert und mit 250 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Salmiak in 10-proz. Ammoniak der Luft-Oxydation wie in Versuch I unterworfen. Es scheidet sich nach einigen Stunden heller Schwefel ab, während die Lösung tiefblau wird.

### 121. A. Hantzsch:

#### Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzalacetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride.

(Eingegangen am 18. Februar 1922.)

Der durch A. v. Baeyer eingeführte Begriff der Halochromie als einer mit dem Auftreten von Körperfarbe verbundenen Salzbildung ist neuerdings — entgegen seiner Bedeutung — auch auf die Bildung farbiger, nicht ionisierbarer Additionsprodukte aus zwei farblosen (oder schwach farbigen) neutralen Komponenten übertragen worden, also solcher Stoffe, deren Kenntnis und Deutung wir namentlich den grundlegenden Untersuchungen P. Pfeiffers verdanken. Es ist aber, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, nicht nur sprachlich, sondern auch sachlich begründet, diese neutralen farbigen Additionsprodukte anders zu bezeichnen, da die optischen Veränderungen, die bei ihrer Bildung auftreten, von denen der eigentlichen Halochromie trotz

<sup>1)</sup> vergl. Franz Fischer, Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, 4, 16.