Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

13. Ueber Kupferhypersulfidammonium ; von A. Gescher, stud. pharm.

In dem Journ. of the Chem. Soc. (2. Ser., Vol. III, p. 94), April 1865 findet sich eine Mittheilung von Ch. L. Bloxam über die Einwirkung von Schwefelammon auf frisch gefälltes Schwefelkupfer, wonach sich darin beim Kochen beträchtliche Mengen auflösen, und die Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag, bei längerem Stehen ohne Säurezusatz aber Büschel von hochrothen Krystallen fallen läßt, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $\text{Cu}^2(\text{NH}_4)^2\text{S}^7$ entspricht.

Es ist mir gelungen, dieselben Krystalle beim directen Vermischen einer nicht zu concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak mit Vielfach-Schwefelammon zu erhalten, und zwar gelingt die Darstellung derselben auf die Weise, daß man von der Kupferlösung so lange in das Schwefelammon eingießt, bis der sich Anfangs wieder lösende Niederschlag in geringem Maße ein bleibender geworden ist, worauf dann die schnell filtrirte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen bleibt.

Die Analyse dieser nur durch scharfes Abpressen von der Mutterlauge befreien und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab jedoch einen Ueberschuss an Schwefel, welcher auch durch Schwefelkohlenstoff aus der Verbindung ausgezogen werden konnte.

Um das Niederfallen dieses freien Schwefels neben der Verbindung zu verhindern, wurden Versuche mit weniger

schwefelhaltigem Schwefelammon angestellt, und ergab sich, dafs, wenn man vollständig mit Schwefel gesättigtes Schwefelammon mit seinem gleichen Volum Einfach-Schwefelammon versetzt und das Gemisch zur Fällung des Kupferoxyd-Ammoniaks verwendet, die reine Verbindung frei von Schwefel niederfällt; andererseits thaten diese Versuche aber auch dar, dafs, wenn man die Verdünnung des Vielfach-Schwefelammons mit Einfach-Schwefelammon noch weiter fortsetzt, neben der Doppelverbindung von Schwefelammonium und Schwefelkupfer auch gewöhnliches schwarzes Schwefelkupfer gebildet wird, das sowohl durch das Auge entdeckt, als auch durch die Analyse mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Analysen wurden auf die Weise ausgeführt, dafs zur Bestimmung des Ammons und Kupfers die Krystalle mit Salzsäure zersetzt, der Niederschlag als Cu^2S zur Wägung gebracht und das Ammon als Platin bestimmt wurde.

Aufserdem wurde der Kupfergehalt noch durch directes Glühen eines anderen Theiles der Krystalle im Wasserstoffgasstrom unter Zusatz von reinem Schwefel bestimmt.

Zur Ermittlung des Schwefelgehalts endlich wurde die Substanz mit reiner rauchender Salpetersäure oxydirt und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Von den ausgeführten Analysen mögen folgende hier Platz finden.

Die durch Versetzen der Kupferoxyd-Ammonlösung mit vollständig mit Schwefel gesättigtem Schwefelammon erhaltenen Krystalle lieferten nachstehende Resultate :

- I. 0,245 Grm. gaben 0,8945 schwefelsauren Baryt und 0,027 Schwefel.
- II. 0,280 Grm. lieferten 0,106 Halb-Schwefelkupfer und 0,145 Platin.
- III. 0,143 Grm. gaben beim directen Glühen im Wasserstoff 0,0525 Cu^2S .

IV. 0,752 Grm. von einer anderen Probe auf dieselbe Weise dargestellter Krystalle lieferten ebenfalls beim Glühen im Wasserstoffgasstrom 0,287 Cu^2S .

Hiernach ergibt sich also folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Schwefel	61,31	—	—	—	61,31	57,9	7 S
Kupfer	—	30,20	29,30	30,44	29,98	32,8	2 Cu
Ammonium	—	9,45	—	—	9,45	9,3	2 NH^4
					100,74	100,0.	

Durch Schwefelkohlenstoff ließen sich aus diesen Krystallen 3,61 pC. Schwefel ausziehen.

Subtrahirt man diese Zahl von der gefundenen Schwefelmenge, so wie von 100, so ergibt sich, daß 96,39 Theile der Verbindung 57,70 Schwefel enthalten haben, also 100 Theile 59,86 Schwefel. Also auch durch Schwefelkohlenstoff konnte nicht so viel Schwefel entfernt werden, daß der Rückstand aus der Verbindung $\text{Cu}^2(\text{NH}^4)_2\text{S}^7$ in ganz reinem Zustande bestanden hätte, und war ohne Zweifel etwas von der in Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Schwefelmodification beigemengt.

Die Krystalle, welche dadurch erhalten waren, daß die Kupferoxyd-Ammonlösung mit einem Vielfach-Schwefelammon behandelt wurde, dem eine bedeutende Menge von Einfach-Schwefelammon zugesetzt war, zeigten einen Kupfergehalt von 34,87 pC., also gegen die Rechnung ein Plus von 2,03 pC., das offenbar auf Rechnung des beigemengten und auch mit bloßem Auge sichtbaren schwarzen Schwefelkupfers zu bringen ist.

Die Methode, die man zur Darstellung eines reinen Kupferhypersulfidammoniums anzuwenden hat, ist nach diesen Erfahrungen also folgende :

Man messe zwei gleiche Volumina Ammoniakflüssigkeit ab, sättige das eine vollständig mit Schwefelwasserstoff, füge

das andere hinzu, und trage in einen Theil des so erhaltenen Einfach-Schwefelammons bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. und unter öfterem Umschütteln so lange gewaschene Schwefelblumen ein, bis ein Theil derselben ungelöst zurückbleibt, und filtrire nach dem Erkalten. Alle diese Operationen sind um die Luft abzuhalten in möglichst gefüllten und gut verschlossenen Gefäßen zu vollziehen. Sodann löse man schwefelsaures Kupferoxyd in Ammoniak, filtrire und verdünne so viel mit Wasser, daß die Flüssigkeit auch in dichteren Schichten nicht mehr undurchsichtig ist.

Man nimmt nun von dem Vielfach-Schwefelammon, verdünnt es mit etwas mehr als dem gleichen Volum des Einfach-Schwefelammons, und setzt zu einer kleinen Probe des Gemisches von der ammoniakalischen Kupferlösung so lange zu, bis der Anfangs sich wieder lösende Niederschlag nicht vollständig mehr verschwindet, filtrirt ab und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Zeigt der dann erhaltene Niederschlag nicht die rein rothe Farbe, sondern eine dunkle, schmutzige, hat sich namentlich hier und da an den Wänden des Glases ein schwarzer Absatz gelagert, der unter dem Mikroskop amorph erscheint, so giebt man von dem Vielfach-Schwefelammon zu der noch nicht mit Kupferlösung vermischten Schwefelammonflüssigkeit noch etwas hinzu und wiederholt die oben angegebene Probe so oft, bis die mit Kupferlösung versetzte filtrirte Probe kein Schwefelkupfer mehr erkennen läßt. Dann wird der ganze Rest der Schwefelammoniumflüssigkeit mit der Kupferlösung bis zur bleibenden Fällung versetzt, und schnell in ein Gefäß filtrirt, das dadurch fast ganz angefüllt wird. Dieses Filtrat läßt man dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation stehen. Von den entstandenen Krystallen gießt man die Mutterlauge ab, sammelt erstere auf einem Filtrum, preßt sie ohne zu waschen

zwischen Papier scharf ab, und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure und Aetznatron.

Um zu untersuchen, ob sich aus der vorbeschriebenen Verbindung ein Dreifach-Schwefelkupfer darstellen lasse, wurde dieselbe im Kohlensäuregasstrom mit Salzsäure zersetzt, und nachdem aller Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure ausgetrieben war, der Rückstand gesammelt, gut ausgewaschen, an der Luft getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, der indeß so viel Schwefel aus demselben auszog, daß es zur Evidenz erwiesen war, daß nicht eine chemische Verbindung von der Formel CuS^3 , sondern ein Gemisch von gewöhnlichem Schwefelkupfer mit Schwefel vorlag.

Die in Anwendung genommenen Krystalle des Kupferhypersulfid-Ammoniums hatten beim Behandeln sowohl mit Chlorwasserstoff als mit Schwefelkohlenstoff ihre Form nur wenig verändert, aber eine nicht schwarze, sondern eigenthümlich blauschillernde Farbe angenommen, welche indessen ohne Zweifel allein durch die Beschaffenheit der Oberfläche dieser als Pseudomorphosen zu betrachtenden Krystalle bedingt war.

Daraus, daß bei Zersetzung der rothen Krystalle durch Salzsäure nicht ein Mehrfach-Schwefelkupfer entsteht, darf nicht etwa geschlossen werden, daß die Verbindung Einfach-Schwefelkupfer mit einem Mehrfach-Schwefelammon verbunden enthalte. Wir kennen Beispiele genug, daß sich einfach-geschwefelte Alkalimetalle mit vielfach-geschwefelten electronegativen Metallen verbinden, nicht aber umgekehrt. Auch solche Fälle sind bekannt, bei welchen durch Zusatz einer Säure nicht das Mehrfach-Schwefelmetall, sondern ein Gemisch von Schwefel und einer niederen Schwefelverbindung des electronegativen Metalls niederfällt.

Defshalb glaube ich es als ausgemacht ansehen zu können, daß die Constitution der Verbindung durch die Formel $2 \text{CuS}^3 + (\text{NH}^4)^2\text{S}$ ausgedrückt wird.

Halle, den 9. August 1866.

14. Ueber die Einwirkung des kohlensauren Ammoniaks auf Monochloressigsäureäther;
von W. Heintz.

Die Untersuchungen von Soccoloff und Strecker *) über die Benzoglycolsäure und die Benzomilchsäure, von Wurtz **) über die Butyromilchsäure, von Wislicenus ***) über die Acetomilchsäure und von mir †) über die Acetoxacetsäure oder Acetoglycolsäure haben bekanntlich zu der Ansicht geführt, daß die Säuren der Milchsäurereihe zwar wahre Säuren sind, daß sie aber andererseits auch als Alkohole betrachtet werden können.

Diese Ansicht wird hauptsächlich durch den Umstand gestützt, daß diese Säuren Wasserstoff gegen Säureradical austauschen können, ohne dabei eine Veränderung in ihrer Basicität zu erleiden. Dasjenige Wasserstoffatom in den Gliedern der Milchsäurereihe, an dessen Stelle Säureradical eingeführt werden kann, muß also ein anderes sein, als das, welches in den Salzen derselben durch Metall ersetzt worden ist. Dieses macht sie zur Säure, jenes zum Alkohol.

*) Diese Annalen LIII, 17.

**) Dasselbst CXII, 252.

***) Dasselbst CXXV, 41.

†) Dasselbst CXXIII, 325.