

## 204. W. Glauud: Die Strukturformel des Kupfersulfids<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. d. Ges. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]  
(Eingegangen am 10. April 1922.)

Wenn man eine 1.5-proz.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung in 10-proz. Ammoniak bis zur schwach blauen Farbe mit verd. Schwefelwasserstoff fällt und dann sofort mit Luft oxydiert, so erhält man elementaren Schwefel; läßt man aber die Fällung einige Stunden stehen, und führt dann die Oxydation aus, so vermindert sich ständig die Menge Schwefel, die man bei der Oxydation erhält, und schon nach 4–5-stünd. Stehen erhält man statt elementarem Schwefel den gesamten, an Cu gebunden gewesenen Schwefel als  $\text{SO}_4^{''}$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ .

Innerhalb der verstrichenen Zeit muß also mit dem CuS eine Wandlung vorgegangen sein, die sein chemisches Verhalten bei der Luft-Oxydation grundlegend verändert hat. Da dies Verhalten in ammoniakalischer Lösung beobachtet wird, so konnten Anlagerungen von  $\text{NH}_3$  an CuS die Ursache sein. Diese Vermutung wurde experimentell nicht bestätigt gefunden. Weiter bestand die Möglichkeit, daß das CuS, welches bei der Luft-Oxydation elementaren Schwefel gibt, diesen schon von vornherein enthielt. Auch dies trifft nicht zu, da der an Kupfer gebundene Schwefel quantitativ als elementarer Schwefel erhalten werden konnte. Bleibt als Möglichkeit die Annahme hydratischer Sulfide, etwa  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{SH}$  — eine Annahme, die nicht von der Hand zu weisen ist. Oxy-sulfurete sind indessen schon von Klische<sup>2)</sup> unwahrscheinlich gemacht, wenngleich man die Beweisführung Klisches trotz der großen Sorgfalt seiner Arbeit nicht ganz als bindend betrachten darf.

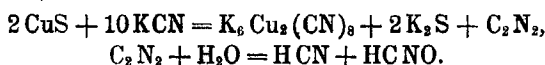
Einen Anhaltspunkt für die Verschiedenheit beider Sulfide gibt nun das Verhalten gegen Cyankalium. Sulfid, welches Schwefel zu bilden vermag, gibt keine Rhodan-Reaktion; Sulfid, welches seinen Schwefel als  $\text{SO}_4^{''}$  oder  $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$  in Lösung sendet, gibt dagegen sehr starke Rhodan-Reaktion. Ich möchte daher dem CuS, welches primär entsteht und bei der Luft-Oxydation Schwefel gibt, die Formel  $\text{Cu}:\text{S}$  zuerteilen und für dasjenige Sulfid, welches aus ihm hervorgeht, die Formel  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Cu} \\ \text{Cu} \end{smallmatrix} \text{S}:\text{S}$  zur Dis-

<sup>1)</sup> vergl. B. 55, 952 [1922]; Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik 1922. S. 45; D.R.P. 350 591, 350 325; P.A.G. 51 946, 53 672, 51 928 und Auslandspatente.

<sup>2)</sup> Ar. 228, 374 [1890].

kussion stellen. Voraussetzung für die Berechtigung der letzteren-Formel ist die Annahme eines Selbst-Reduktionsbestrebens des Kupfers von der Cupri- zur Cuprostufe. Dieses Bestreben ist zweifellos vorhanden, denn CuS ist ein starkes Reduktionsmittel und wandelt bekanntlich überstehende Cuprisalz-Lösung in Cuprosalz um, während der Schwefel im Sulfid-Molekül großes Bestreben hat, sich zu oxydieren. Es ist daher nur logisch, zu verlangen, daß dieses Oxydationsbestreben des Schwefels sich in erster Linie im eigenen Sulfid-Molekül selbst geltend macht und dort auf Kosten des Cu zugunsten des S verläuft. Die gemachte Annahme, daß eine Verbindung, in der beide Valenzen des S durch 2 Valenzen desselben Kupferatoms abgesättigt sind, labil ist, steht mit den energetischen Verhältnissen in bestem Einklang. Die Wärmetönung bei der Entstehung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  ist sehr beträchtlich, beim Übergang von  $\text{Cu}_2\text{S}$  in CuS dagegen gering.

Das Verhalten von CuS gegenüber Cyankalium formuliert Treadwell<sup>1)</sup>:



Man muß daher aus dem frisch gefällten, primär gebildeten CuS Cyansäure erhalten.

Übergießt man statt dessen ein Schwefelkupfer, das nach seiner Entstehung  $(\text{Cu})_2\text{S}:\text{S}$  sein muß, mit KCN, so kann am Kupfer keine Reduktion mehr eintreten, und die Reaktion muß folgendermaßen verlaufen:



An Stelle des  $\text{K}_2\text{S}$  entsteht hier also  $\text{K}_2\text{S}_2$ , das mit KCN reagiert:



Man erhält also hier Rhodan und zwar so gut wie quantitativ,

Dem gewöhnlichen Kupfersulfid, so wie es in der Mehrzahl der Fälle erhalten wird, käme danach die Formel  $(\text{Cu})_2\text{S}:\text{S}$  zu, während die Verbindung CuS die unbeständige ist und nur ausnahmsweise erhalten wird. Erinnt sei noch an die Arbeit Pickering's, in welcher auch schon eine Formel  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  vorgeschlagen wurde<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Qual. Anal., 9. Aufl., Bd. I, S. 206.

<sup>2)</sup> Soc. 39, 401; J. 1881, 261; Gmelin-Kraut VII, Bd. VI [1909], S. 815.