

Bemerkungen über die Zusammensetzung und das Verhalten von gefällten Kupfer- und Eisensulfiden.

Von

F. Feigl.

Aus dem II. Chem. Univ.-Institut, Wien.

Experimentell bearbeitet von E. Bäcker und L. Rosenberg.

Über die Zusammensetzung des auf nassem Wege erzeugten Kupfersulfides enthält die chemische Literatur verschiedene, zum Teile einander widersprechende Angaben, die in der analytischen Lehrbuchliteratur bisher vielfach noch ebensowenig Berücksichtigung gefunden haben, wie manche anormale Erscheinungen, die bei der Bildung und im Verhalten anderer Sulfide häufig wahrnehmbar sind. Mag die einheitliche formale Darstellung von sulfidischen Fällungen und die Beurteilung des Verhaltens von Sulfiden lediglich vom Standpunkte der Ionenlehre schon aus didaktischen Gründen zweifellos geboten sein, so sollte darüber nicht vergessen werden, dass es gerade bei den analytisch so wichtigen Metallsulfiden Erscheinungen gibt, die, vielfach auf empirischem Wege festgestellt, ihre Deutung durch lediglich ionentheoretische Vorstellungen nicht finden können, und dass diesbezügliche Hinweise deshalb erwünscht sein müssen, um dem studierenden und praktisch tätigen Chemiker nicht das Bild einer schematischen Einheitlichkeit oder Einfachheit zu vermitteln, die in Wirklichkeit nicht besteht¹⁾. Interessante Beispiele hierfür bieten das Kupfer- und Eisensulfid.

Dass frisch hergestelltes und gealtertes (mit Luft oxydiertes) Kupfersulfid verschiedene Eigenschaften besitzen, die auf eine verschiedene Zusammensetzung hinweisen, hat neuerdings in überzeugender Weise W. Glaud²⁾ festgestellt, indem er zeigte, dass ersteres mit KCN gemäß $2 \text{CuS} + 10 \text{KCN} = \text{K}_6 [\text{Cu}_2 (\text{CN})_8] + 2 \text{K}_2\text{S} + (\text{CN})_2$, letzteres gemäß $2 \text{CuS} + 9 \text{KCN} = \text{K}_6 [\text{Cu}_2 (\text{CN})_8] + \text{K}_2\text{S} + \text{KCNS}$ reagiert. Nach diesen Versuchen unterliegt ein durch Fällung erzeugtes Kupfersulfid offenbar einem Selbstzerfall, der nach $2 \text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ verläuft; für die

¹⁾ Siehe darüber F. Feigl, diese Ztschrft. **65**, 25 (1924); O. Ruff und B. Hirsch, Ztschrft. f. anorg. Chem. **151**, 81 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 293 (1926); F. Feigl, Ztschrft. f. anorg. Chem. **157**, 251 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 398 (1927); W. Böttger, Ann. der Chem. **453**, 315 (1927).

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 1760 (1922). Dasselbst auch ein Hinweis auf das ganz verschiedene Verhalten von frischem und gealtertem Kupfersulfid gegen Luftsauerstoff.

Bindung des reaktionsfähigen S-Atomes schlägt W. Gluud die Formel $\begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{Cu} \end{matrix} > \text{S} = \text{S}$ vor. Ebenso berechtigt dürfte wohl die Annahme einer polysulfidartigen Bindung nach $\text{Cu}_2\text{S} \cdots \text{S}$ sein und auch eine feste Lösung zwischen Cu_2S und S könnte in Betracht gezogen werden. Damit wäre auch eine von B. Brauner¹⁾ beschriebene Beobachtung in Einklang zu bringen, dass aus gefälltem Kupfersulfid ein Teil des Schwefels durch CS_2 extrahierbar ist, wobei ein Rückstand hinterbleibt, dessen inkonstante Zusammensetzung zwischen CuS und Cu_2S liegt. Über die Einwirkung von Na_2S und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ auf gefälltes Kupfersulfid liegen einige Untersuchungen von J. Thomsen²⁾ vor, denen zufolge beim Übergießen von Kupfersulfid mit Na_2S oder beim Einleiten von H_2S in ammoniakalische Cu-Salzlösungen gelbe, also polysulfidartige Filtrate entstehen und bei der Fällung von CuSO_4 mit dem doppelten Äquivalent Na_2S ein Niederschlag von der Zusammensetzung Cu_4S_3 . Nach R. F. Weinland und L. Storz³⁾ lässt sich gefälltes Kupfersulfid durch Kochen mit alkalischer Arsenitlösung quantitativ in Cu_2S überführen.

Wir fanden, dass eine ebenso bequeme Darstellungsart für Cu_2S darin besteht, gefälltes Kupfersulfid mit konz. Na_2SO_3 -Lösung zu erhitzen, wobei quantitativer Schwefelentzug unter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Bildung erfolgt. Die Analyse eines auf solche Weise dargestellten Produktes ergab:

Einwage: 0,2820 g abgeglüht zu CuO	Auswage: 0,2814 g CuO
„ 0,3908 g in CuSO_4 übergeführt.	„ 0,5656 g BaSO_4 .
Cu ₂ S. Berechnet: 79,86 % Cu; 20,10 % S.	
Gefunden: 79,72 % Cu; 19,88 % S.	

Über die Einwirkung von Na_2S auf Kupfersulfid werden im Nachfolgenden noch einige Versuchsergebnisse mitgeteilt; vorher sei darauf hingewiesen, dass nach Potentialmessungen, die G. Trümpler⁴⁾ am CuS und Cu_2S durchgeführt hat, die Einwirkung von Na_2S auf CuS einen Reduktionsvorgang darstellt, der zu einem Gleichgewicht führt, indem CuS anscheinend überhaupt nur in einer an Schwefel gesättigten Na_2S -Lösung beständig ist und umgekehrt Cu_2S durch an Schwefel gesättigte Polysulfidlösung oberflächlich völlig in CuS verwandelt wird.

Die Behandlung eines Kupfersulfidniederschlags mit Lösungsmitteln für Schwefel (die wie oben erwähnt, in verschieden intensiver Weise

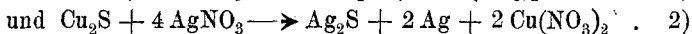
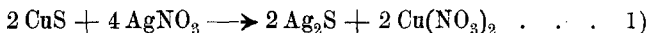
1) Chem. News **74**, 99 (1896).

2) Ber Deutsch. Chem. Ges. **11**, 2043 (1878); vergl. diese Ztschrft. **18**, 263 (1879).

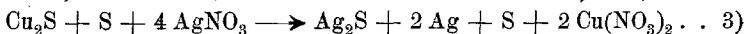
3) Ztschrft. f. anorg. Chem. **56**, 429 (1908).

4) Ztschrft. f. physik. Chem. **99**, 9 (1921).

wirken), vermag über die Zusammensetzung des Niederschlages keine Auskunft zu geben, wenn ein Selbstzerfall desselben erfolgt, wie es die Versuche von Glud (a. a. O.) wahrscheinlich machen, oder wenn zwischen CuS , Cu_2S und S ein Gleichgewicht besteht, das durch die Entziehung eines Bestandteiles ständig verschoben wird. Daher verdienen die Versuche von A. Rössing¹⁾ besonderes Interesse, in denen zum ersten Male ein anderer Weg eingeschlagen wurde, nämlich durch Umsetzung des Sulfidniederschlages mit AgNO_3 das etwa darin enthaltene CuS und Cu_2S gleichzeitig abzufangen und hernach aus dem Ag -Gehalt des entstandenen Produktes auf die ursprüngliche Zusammensetzung zu schliessen. Gemäß



entsteht nach 1) ein Niederschlag mit 87,08 % Ag , nach 2) ein solcher mit 93,1 % Ag . Rössing fand 86,92 % Ag und schloss daraus, dass bei der Fällung von Cu -Salzen mit H_2S nur reines CuS gebildet werde. Diese auf den ersten Blick sehr überzeugend wirkende Versuchsanordnung enthält jedoch einen prinzipiellen Fehler, auf den bisher in der Literatur noch nicht hingewiesen worden ist. Sie berücksichtigt nämlich nicht, dass es sich bei der Untersuchung eines Kupfersulfidniederschlages niemals um ein Gemenge von CuS und Cu_2S handeln kann, sondern um ein solches, das noch Schwefel enthalten muss; ob nun dieser nach der Zerfallsgleichung $2 \text{CuS} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ entsteht oder, wie E. Abel²⁾ aus Gründen des chemischen Gleichgewichtes annimmt, bei der gleichzeitigen Fällung von CuS und Cu_2S entsteht, auf jeden Fall muss im Niederschlag auf 1 g Mol Cu_2S stets 1 g Atom S enthalten sein und demnach wird natürlich der Prozentgehalt an Ag in einem mit AgNO_3 umgesetzten Kupfersulfidniederschlag stets die Reaktion 1) vortäuschen, da nicht Reaktionsgleichung 2) gilt, sondern



die mit 1) hinsichtlich des Ag -Gehaltes im Bodenkörper übereinstimmt. E. Posnjak³⁾ hat eine andere Methode angegeben, um in Gemischen von CuS und Cu_2S die einzelnen Bestandteile mit einer Genauigkeit von 1–5 % zu bestimmen; sie besteht darin, nach Behandlung des

1) Ztschrift. f. anorg. Chem. **25**, 413 (1900).

2) Ztschrift. f. anorg. Chem. **26**, 411 (1901).

3) Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 2475 (1914); vergl. diese Ztschrift. **58**, 167 (1919).

Sulfidgemisches mit AgNO_3 das gemäß Gleichung 2) gebildete metallische Ag mittels $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ herauszulösen, wonach dann eine Ag-Bestimmung im Rückstand und im Filtrate eine Errechnung des Gehaltes an vorhandenem Cupri- und Cuprosulfid zulässt. Von dieser Methode gilt das gleiche, wie von der Methode nach Rössing; sie wird in ihren Ergebnissen eindeutig sein, wenn von Haus aus lediglich ein Gemisch von CuS und Cu_2S vorliegt, nicht aber, wenn neben diesen Sulfiden auch noch Schwefel vorhanden ist, von dem eine mehr oder weniger weitgehende Umsetzung mit elementarem Silber (oder AgNO_3) gar nicht auszuschliessen ist¹⁾, zumal wir über den Zustand und über die Bindung dieses Schwefels (frei, feste Lösung oder Polysulfidschwefel) nichts aussagen können.

Für die Vereinigung von elementarem Ag und S unter den Bedingungen der Versuche von Rössing und Posnjak sprechen jedenfalls folgende Beobachtungen:

I. Gelbes Ammonsulfid mit sogenanntem molekularem Silber aufgekocht, wird unter Ag_2S -Bildung entfärbt und es hinterbleibt farbloses Schwefelammon; der Polysulfidschwefel reagiert anscheinend mit elementarem Silber wesentlich schneller als das S'' -Ion²⁾.

II. CuSO_4 -Lösungen wurden mit einem Unterschuss H_2S -Wasser von bekanntem Gehalte gefällt und der gebildete Niederschlag teils sofort, teils nach dreitägigem Stehen in saurer, neutraler und alkalischer Lösung mit HgCl_2 aufgekocht, wobei sich die bekannte Doppelverbindung $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ bildet. Der Cu-frei gewaschene Niederschlag wurde zunächst mit KCNS digeriert, um das HgCl_2 zu entfernen, hierauf mit starker Na_2SO_3 -Lösung 5 Min. erhitzt und vom unveränderten HgS abfiltriert. Im Filtrate wurde nach Maskierung des überschüssigen Na_2SO_3 durch Formalin nach A. Kurtenacker³⁾ das entstandene $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit J-Lösung titriert. Die zur Gehaltsbestimmung des H_2S -Wassers sowie des entstandenen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchte Jodmenge in *ccm* $\frac{n}{10}$ -J-Lösung sind in nachstehende Tabelle eingetragen.

Die Ermittlung der Menge an reaktionsfähigem (nicht an Cu gebundenem) Schwefel ergibt sich aus der Beziehung:

1) Vergl. hierzu E. Posnjak, E. T. Allen u. H. E. Merwin, Ztschrft. f. anorg. Chem. **94**, 107 (1916); ferner C. Geitner, Ann. der Chem. **129**, 358 (1864); E. Priwoznik, Ann. der Chem. **164**, 46 (1872).

2) Diesbezügliche quantitative Versuche sind noch nicht beendet.

3) Diese Ztschrft. **64**, 56 (1924).

1 S-Atom als H_2S (bezw. CuS) entsprechen *a ccm* Jodlösung

1 „ „ $Na_2S_2O_3$ (bezw. Cu_2S) „ $\frac{a}{2}$ „ „

(Bei völliger Umwandlung von CuS in Cu_2S müssten demnach 50% des Gesamtschwefels im Kupfersulfidniederschlag in Form von $Na_2S_2O_3$ gefunden werden, sofern die Gegenwart von Hg , bezw. $HgCl_2$ auf den entstandenen Schwefel ohne Einwirkung ist.)

Nr.	Wirkungswert in <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -J- Lösung ($f=1,150$).		$\frac{0}{10}$ des in $Na_2S_2O_3$ überführbaren Gesamt- schwefels	Alter und Behandlung des CuS-Niederschlags
	H_2S	$Na_2S_2O_3$		
1	20	0,15	1,5	frisch, in saurer Lösung gefällt.
2	24	0,16	1,33	„ „ „ „ „
3	34	1,28	7,53	3 Tage alt, „ „ „
4	42	1,37	6,52	3 „ „ in neutraler Lösung gefällt.
5	30	1,1	7,33	3 „ „ „ alkalischer „ „

III. 5 und 8 Stunden altes Kupfersulfid wurde mit $AgNO_3$ -Lösung umgesetzt und der gebildete Ag_2S -Niederschlag, der nach Reaktionsgleichung 3) element. Ag und S enthalten müsste, mit konz. Na_2SO_3 -Lösung 5 Minuten gekocht, filtriert und das gebildete $Na_2S_2O_3$ nach Kurtenacker mit $\frac{n}{10}$ -J-Lösung titriert.

Verbraucht wurden 0,17 und 0,24 *ccm* $\frac{n}{10}$ -J-Lösung ($f=1,0150$). Das Kupfersulfid wurde hergestellt mit H_2S -Wasser, dessen Wirkungswert gegen die gleiche Jodlösung 15,36 und 14,70 *ccm* $\frac{n}{10}$ -J-Lösung betrug.

Nach den Ergebnissen von II. und III. lässt sich im gealterten Kupfersulfid, das zweifellos elementaren Schwefel enthält, nach Umsetzung mit $AgNO_3$, bezw. $HgCl_2$ durch Sulfid nur sehr wenig Schwefel in $Na_2S_2O_3$ überführen; daraus darf wohl geschlossen werden, dass eine Umsetzung zu Ag_2S , bezw. HgS stattgefunden haben muss, was auch nach I. der Fall ist¹⁾. Zum Verschwinden des elementaren Schwefels mag vielleicht auch der Umstand beitragen, dass die Bildung von

¹⁾ Es sei noch bemerkt, dass gealtertes Kupfersulfid mit $AgNO_3$ umgesetzt und nach dem Trocknen mit CS_2 extrahiert keinen Schwefel herauslösen lässt; diesem Versuche soll aber darum keine Beweiskraft zugeschrieben werden, weil der Schwefel möglicherweise in eine CS_2 -unlösliche Form übergegangen sein könnte.

elementarem Ag, bzw. Hg und element. S gleichzeitig und an gleicher Stelle stattfindet, weil ja Cu_2S_2 sich mit Ag' und Hg'' umsetzt.

Wenn demnach E. Posnjak, E. T. Allen und H. E. Merwin (a. a. O.) die Zusammensetzung eines aus 2,5%iger CuSO_4 -Lösung in 1%iger H_2SO_4 mit H_2S gefällten Kupfersulfides nach der AgNO_3 - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Methode als reines CuS ansprechen, so kann dies nach obigen Versuchen nicht als beweisend gelten.

Für die Frage nach der Zusammensetzung von Kupfersulfid-Niederschlägen scheinen demnach die Versuche von Gluud noch die durchsichtigste Aufklärung zu bieten; hierzu gelten jedoch für die Praxis des analytischen Arbeitens noch einige Bemerkungen. Gluud findet, dass frisch erzeugtes Kupfersulfid mit KCN behandelt wie CuS reagiert (s. S. 32) und schliesst daraus, dass dies die instabile Primärform des Niederschlages sei, da gealtertes Kupfersulfid infolge Selbstreduktion bereits (mehr oder weniger) in Cu_2S_2 übergeht, dessen Vorliegen an dem Eintritt der CNS' -Reaktion mit Fe''' leicht zu erkennen ist.

Die Versuche von Gluud (a. a. O.) wurden mit einigen Veränderungen der Fällungsbedingungen wiederholt und dabei folgendes festgestellt:

Als reines CuS gemäß einem negativen Ausfall der CNS -Reaktion verhält sich nur ein in der Kälte aus saurer oder ammoniakalischer Cu -Lösung gefällter und sogleich weiteruntersuchter Niederschlag. Wird Kupfersulfid mit H_2S aus heissen Lösungen niedergeschlagen, oder wird ein in der Kälte erzeugter Niederschlag vor der Umsetzung mit KCN filtriert, und mit heissem Wasser gewaschen, so lassen sich nach Behandlung mit KCN beträchtliche Mengen von CNS' erkennen. Es hängt demnach die Zusammensetzung eines Kupfersulfidniederschlages offenbar nicht nur vom Alter derselben ab, sondern auch von der Fällungstemperatur und der Behandlung (Waschen) des Niederschlages nach erfolgter Abscheidung.

Nach allen bisher vorliegenden Versuchen lässt sich jedenfalls nicht mit Sicherheit sagen, ob aus saurer Lösung gefälltes und zur Untersuchung gebrachtes Kupfersulfid von der Bruttoformel $(\text{CuS})_x$ als reines CuS oder als ein Gemisch von CuS und Cu_2S_2 aufzufassen ist; für die einwandfreie Festlegung der Bestandteile fehlt derzeit offenbar noch eine exakte analytische Methode.

Anders verhält es sich mit Kupfersulfid, das in alkalischer Lösung erzeugt wird; ein derartig gewonnener Bodenkörper besteht nicht mehr aus $(\text{CuS})_x$, sondern ist schwefelärmer, was schon daran sofort ersicht-

lich ist, dass nach Fällung mit farblosen Alkalisulfiden stets gelbe, polysulfidartige Filtrate erhalten werden.

Die Verschiedenheit von in saurer und alkalischer Lösung bereiteten Kupfersulfiden kommt auch in den Unterschieden der von K. Jellinek und J. Czerwinsky¹⁾ ermittelten Löslichkeitsprodukte zum Ausdruck:

Kupfersulfid mit H ₂ S erzeugt, Löslichkeitsprodukt . . .	8,5.10 ⁻⁴⁵
„ „ Na ₂ S „ „ . . .	3,2.10 ⁻⁴²

Zur Feststellung der Zusammensetzung einiger Kupfersulfidfällungen aus alkalischer Lösung wurde folgendermaßen vorgegangen: Das nach der Fällung erhaltene Filtrat samt Waschflüssigkeit, das die vom Kupfersulfid abgegebene Schwefelmenge in Form von Polysulfid enthielt, wurde mit Na₂SO₃ aufgeköcht, wodurch der Polysulfidschwefel quantitativ in Na₂S₂O₃ überging, und mit CdCO₃ vom überschüssigen S'' befreit; das gebildete Thiosulfat wurde neben Natriumsulfit nach A. Kurtenacker (a. a. O.) mit ⁿ/₁₀-J-Lösung (f = 1,0427) titriert. (In allen Fällen wurde durch Blindproben ohne Cu-Fällung ein etwaiger Jodverbrauch festgestellt und in Abzug gebracht.)

1. 0,5 g CuSO₄ · 5 aq. wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst, mit 150 ccm ^m/₂₅-Na₂S-Lösung gefällt, aufgeköcht, filtriert und der Niederschlag mit 50 ccm des erwärmten Fällungsmittels und hierauf mit heissem Wasser gewaschen. Filtrat und Washwasser wurden dann, wie oben angegeben, behandelt.

Zur Titration des gebildeten Na₂S₂O₃ wurden 6,3 ccm der Jodlösung verbraucht, entsprechend 0,0211 g S.

Der S-Gehalt im Niederschlag wurde nach Oxydation mit Königswasser durch Fällung als BaSO₄ bestimmt.

Gefunden: 0,3112 g BaSO₄, entspr. 0,0427 g S.

Das Verhältnis der S-Menge im Niederschlage zum herausgelösten Schwefel beträgt demnach 2 : 1, das Verhältnis Cu : S im Niederschlage selbst 3 : 2, daraus ergibt sich für die Zusammensetzung des Niederschlages die Formel CuS · Cu₂S.

Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches unter Bestimmung lediglich des Polysulfidschwefels wurde niemals mehr als ¹/₃ des auf die Formel CuS berechneten Schwefels gefunden, zuweilen etwas kleinere Werte.

2. Wie unter 1., jedoch wurde das gefällte Kupfersulfid vor der Filtration 40 Stunden bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Kolben stehen

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **102**, 476 (1922).

gelassen; die über dem Bodenkörper befindliche Flüssigkeit war farblos, erst beim Waschen mit heisser $\frac{m}{25}$ - Na_2S -Lösung lief ein gelbes polysulfidhaltiges Filtrat ab.

Herauslösbarer Schwefel 0,0135 g.

3. 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ wurden in verd. NH_3 klar gelöst, bei Siedehitze wurde H_2S eingeleitet und der Niederschlag mit NH_4Cl gewaschen.

Herauslösbarer Schwefel , 0,0164 g.

4. 0,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ wurden in Wasser gelöst, mit NaOH wurde das Cu^{++} gefällt und in die Suspension bei Siedehitze H_2S eingeleitet; der Niederschlag wurde mit $\frac{m}{25}$ - Na_2S -Lösung gewaschen.

Herauslösbarer Schwefel 0,0169 g.

Aus 1—4 folgt, dass die Zusammensetzung von in alkalischer Lösung erzeugtem Kupfersulfid weder der Formel CuS noch der Formel Cu_2S entspricht, sondern dass wechselnde Mengen dieser beiden Verbindungen entstehen ¹⁾.

Die vorstehenden Betrachtungen beziehen sich lediglich auf bereits gefälltes Kupfersulfid; es ist daher noch ein Hinweis auf die verschiedenartigen Reaktionen geboten, die bei der sulfidischen Fällung von Kupfersalzen teils nach- teils nebeneinander verlaufen können. Wie aus einer sehr bemerkenswerten Arbeit von W. Gluud ²⁾ hervorgeht, sind es nicht weniger als 8 Reaktionen ³⁾, die, je nachdem wie stark die einzelnen

1) Die Zusammensetzung $\text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ nach 1. mag einen Zufallswert darstellen, falls bei anderen Konzentrationsverhältnissen anders zusammengesetzte Niederschläge entstehen sollten, was von uns nicht weiter untersucht wurde. Immerhin wäre auch ein Haltepunkt im S-Entzug durch Na_2S bei dieser Verbindung nicht ausgeschlossen.

2) Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving). 2. Heft, 57 (1922).

3) 1. Entstehung basischer Salze.
 2. Oxydation von H_2S zu Schwefel (Reduktion der Cupri- zur Cupro-
 stufe).
 3. Oxydation von Schwefelkupfer durch Cupri-Ionen (allein oder als
 Überträger z. B. des Luftsauerstoffes) zu Thiosulfat und Sulfat.
 4. Zerfall von Schwefelkupfer in Schwefel und Cuprosulfid.
 5. Zerfall von Kupferthiosulfat.
 6. Raschigsche Reaktion: Zersetzung von Schwefelkupfer in saurer
 oder salzhaltiger Lösung unter Schwefelabscheidung.
 7. Zersetzung von Schwefelkupfer durch Luftsauerstoff zu Schwefel.
 8. Beimengung von Cu_2S zu CuS .

Prozesse gemäß den dargebotenen Bedingungen (Temperatur, Acidität, Salze usw.) mitwirken, ganz verschiedene Reaktionsprodukte entstehen lassen können.

Die Erscheinungen, die beim Studium der Kupfersulfid-Fällungen und Niederschläge zu beobachten sind, zeigen, dass wir nicht berechtigt sind, die Umsetzung zwischen Cu-Salzen und sulfidischen Fällungsmitteln durch eine einheitliche Reaktionsgleichung darzustellen, wenn durch diese auch formelmäßig darstellbaren Eigenschaften des Bodenkörpers Rechnung getragen werden soll.

Ähnliches gilt für die Fällung und für das Verhalten des Ferri-sulfides. Dass aus Fe(III)-Salzen und Ammonsulfid Fe_2S_3 entsteht, ist durch die Untersuchungen von H. N. Stokes¹⁾ sichergestellt und in die analytische Lehrbuchliteratur aufgenommen worden. Hingegen wird der sehr interessanten Tatsache keine Erwähnung getan, dass farbloses und gelbes, polysulfidhaltiges Schwefelammon sich gegen Fe(II)-Salze derart verhält, dass ersteres FeS, letzteres aber Fe_2S_3 bildet²⁾, demnach also die gewiss bemerkenswerte Erscheinung vorliegt, dass ein ausgesprochenes Reduktionsmittel wie Schwefelammon auch als Oxydationsmittel fungieren kann, was in der Bildung von SnS_2 und GeS_2 durch Auflösung der entsprechenden Metallosulfide in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ein Analogon findet. Offenbar verleiht die nebenvalenzmäßige Polysulfidbindung dem Schwefel eine erhöhte Reaktionsfähigkeit, wofür sich noch andere Beispiele anführen lassen³⁾; es kann auch nach W. Mecklenburg und V. Rodt⁴⁾ FeS durch Natriumpolysulfid quantitativ in Fe_2S_3 übergeführt werden⁵⁾.

Das aus Fe(III)-Lösungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugte Eisensulfid besitzt die Formel Fe_2S_3 und verhält sich gegenüber ammoniakalischen Zn-

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 304 (1907).

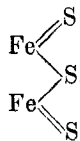
2) L. Gedel, Journ. f. Gasbel. u. Wasserf. **48**, 400, 428 (1905); H. N. Stokes, a. a. O.

3) Z. B. Bildung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCNS, CuS und Cu_2S (nach E. Priwoznik a. a. O.); ferner die S. 34 angeführte Ag_2S -Bildung.

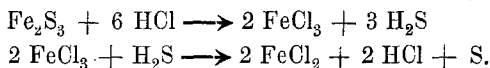
4) Ztschrift. f. anorg. Chem. **102**, 130 (1918).

5) Nach quantitativen Versuchen, die Herr E. Bäcker in seiner Dissertationsarbeit ausgeführt hat, ist $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ weniger wirksam als Na_2S_x , auch setzt eine vorhergegangene Alterung des FeS das Ausmaß der Oxydation zu Fe_2S_3 weitgehend herab.

und Cd-Lösungen, sowie gegen komplex gelöstes $\text{Pb}(\text{OH})_2$, wie



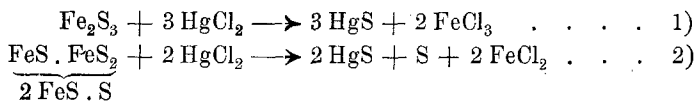
S, indem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entsteht ¹⁾. Demgemäß wird die Lösung von Fe_2S_3 in Säuren, die bekanntlich unter H_2S - und S-Bildung zu Fe(II)-Salzen verläuft, als Ergebnis nachstehender Reaktionsfolge aufgefasst:



Nun hat V. Rodt ²⁾ festgestellt, dass Fe_2S_3 nur bei Gegenwart von freiem Alkali beständig ist, sonst aber bereits durch längeres Stehen schneller durch Erwärmen in die Verbindung $\text{FeS} \cdot \text{FeS}_2$ übergeführt wird, die bei der Lösung in stärkeren Säuren natürlich die gleichen Reaktionsprodukte liefert, wie obige Gleichungen anzeigen. Es ist daher für die formale Darstellung der Lösung von Eisensulfid eine einzige Reaktionsgleichung gewiss nicht zulässig, wenn vor dem eigentlichen Lösungsvorgang eine Umlagerung von Fe_2S_3 in $\text{FeS} \cdot \text{FeS}_2$ stattfindet, oder wenn die Verbindung Fe_2S_3 etwa sofort in der dazu valenzisomeren Form $\text{FeS} \cdot \text{FeS}_2$ zu reagieren vermag.

Einen Hinweis auf die Reaktionsfähigkeit des gefällten Fe(III)-Sulfides auch in der valenzisomeren Form als Fe(II)-Sulfid glauben wir im Verhalten des durch Fällung erzeugten Eisensulfides gegenüber HgCl_2 erblicken zu dürfen.

Im Falle der Wirksamkeit als Fe(III)- oder Fe(II)-Sulfid sind folgende ganz verschiedene und experimentell überprüfbare Umsetzungen zu erwarten:



Es ergab sich, wie nachfolgende Analysendaten zeigen, dass bei der Umsetzung von Fe(II)-Sulfid mit HgCl_2 das gesamte Eisen im Filtrate als FeCl_2 auffindbar ist, und dass auch im Niederschlag die Mengen an HgS und an freiem Schwefel, wenigstens der Größenordnung nach, der Reaktionsgleichung 2) entsprechen.

¹⁾ H. Malfatti, diese Ztschrft. **47**, 139 (1908). H. N. Stokes, a. a. O

²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, 422 (1916).

Versuche:

A. In einem Kolben wurden 10 *ccm* einer FeCl_3 -Lösung, die nach Zimmermann-Reinhardt titriert, 24,0 *ccm* $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung verbrauchten, mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur Bildung eines geringen, bleibenden Niederschlages versetzt, hierauf mit farblosem $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ das Eisen als Sulfid gefällt und zum schnelleren Absitzen des Niederschlages noch 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hinzugefügt. Nach Abgiessen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit und mehrmaligem Ersatz durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltiges Wasser wurde eine konz. Lösung von HgCl_2 hinzugefügt, kräftig geschüttelt und nach 5 Minuten durch das bei der Dekantation benutzte Filter filtriert. Das Filtrat wurde in überschüssige $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung einfließen gelassen, die noch MnCl_2 und H_3PO_4 enthielt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das überschüssige KMnO_4 mit darauf eingestellter Na-Oxalatlösung zurücktitriert.

Bei viermaliger Wiederholung der Versuche wurden folgende KMnO_4 -Verbrauche ermittelt:

23,80 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung	} statt 24,0 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ - KMnO_4 -Lösung, wie es das Vorliegen von FeCl_2 erfordert.
23,77 „ „ „	
23,91 „ „ „	
23,86 „ „ „	

B. Zur Fällung von Fe_2S_3 wurden 20 *ccm* einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung verwendet, deren jodometrischer Wirkungswert nach Zusatz von HgCl_2 durch Titration des gebildeten HgS mit $\frac{n}{10}$ -J-Lösung nach C. Denner¹⁾ bestimmt wurde; er entsprach 13,90 *ccm* $\frac{n}{10}$ -J-Lösung. Überschüssiges FeCl_3 wurde ammoniakalisch gemacht, 20 *ccm* obiger $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung hinzugefügt, der Niederschlag wie unter A. beschrieben behandelt und das durch Umsetzung des Fe_2S_3 gebildete HgS nach Denner bestimmt.

Verbr.: 8,5 <i>ccm</i> $\frac{n}{10}$ -J-Lösung	} d. s. 63,90 % und 67,66 % des angewendeten $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ als HgS , statt 66,66 %, wie es Reaktionsgleichung 2) erfordert.
9,0 „ „ „	
9,0 „ „ „	

C. Ein unter den Bedingungen nach B. erhaltener HgS -Niederschlag, der noch $\frac{1}{3}$ des Sulfidschwefels in Form von elementarem Schwefel enthalten sollte, wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator mit CS_2 extrahiert, der CS_2 verdampft, der zurückbleibende Schwefel mit Bromsalzsäure zu H_2SO_4 oxydiert und durch BaCl_2 gefällt.

¹⁾ H. Beckurts, Methoden der Maßanalyse, S. 303 (1913).

Gef. : 0,0491 g BaSO ₄ , d. s. 31,50 ‰	}	des Gesamtschwefels, statt 33,33 ‰.
0,0508 „ „ „ „ 32,62 „		
0,0507 „ „ „ „ 32,42 „		

Gegen die unter A—C beschriebenen Versuche könnte angewendet werden, dass das Waschen mit (NH₄)₂SO₄-haltigem Wasser bereits Umlagerung von Fe₂S₃ in FeS·FeS₂ herbeiführen könnte, da ja eine (NH₄)₂SO₄-Lösung infolge Hydrolyse eine geringe Acidität besitzt. Es wurde deshalb bei den folgenden Versuchen die Umsetzung mit HgCl₂ bei Gegenwart von Alkali vorgenommen:

20 *ccm* einer Eisenaunlösung, die, nach Reinhardt titriert, 22,82 *ccm* $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung verbrauchten, wurden in überschüssiges NH₄HS einfließen gelassen. (Bei 2 war die Eisenlösung vorher mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt worden.) Der gebildete Fe₂S₃-Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur mehr geringe Mengen S^u enthielt, aber noch gegen Lackmuspapier stark alkalisch reagierte. Hierauf wurde der Niederschlag vom Filter in eine konz. HgCl₂-Lösung gespült, wobei Umsetzung zur weissen Verbindung 2 HgS·HgCl₂ erfolgte. Nach 15 Minuten Stehen unter ständigem Umrühren wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Filtrate des Fe(II)-Chlorid nach Zusatz von MnSO₄ und H₃PO₄ mit $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung titriert.

1. Verbraucht 22,10 *ccm* $\frac{n}{10}$ -KMnO₄-Lösung,

2. „ 21,70 „ „ „

(Bei Versuch 2 wurde der HgS-Niederschlag verglüht und hinterliess 0,0048 g Fe₂S₃).

Es wurden demnach 96,84 ‰ und 95,09 ‰ des im Fe₂S₃ enthaltenen Eisens nach Umsetzung mit HgCl₂ als Fe(II)-Chlorid wiedergefunden.

Die als Fe₂S₃ formulierte Verbindung verhält sich also gegen ammoniakal. Zn-Lösung wie ein Fe(III)-Sulfid, gegenüber HgCl₂-Lösungen hingegen wie ein Fe(II)-Sulfid. Es liegt somit offenbar ein Fall von Isomerie bei einer sehr einfach zusammengesetzten anorganischen Verbindung vor. Da über die Molekulargröße der in so verschiedener Weise reaktionsfähigen Verbindungen keine Aussage möglich ist, so kann diese Art von Isomerie zwar nicht als Tautomerie, wohl aber als Valenzisomerie bezeichnet werden.