

240. Friedrich L. Hahn: Kupfer(I)-sulfid als Wägungsform.

(Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Wie ich vor längerer Zeit nachgewiesen habe¹⁾, ist das Erhitzen von Kupfersulfid mit Schwefel im Wasserstoffstrom kein geeigneter Weg, um mit Sicherheit formelgerechtes Cu₂S zu erhalten. Es gibt keine Temperatur, bei der einerseits der Überschuß an Schwefel genügend rasch fortgeht; andererseits das entstehende Kupfer(I)-sulfid vom Wasserstoff nicht weiter verändert wird.

Reines und gut krystallines Kupfer(I)-sulfid wird dagegen erhalten: Entweder durch Erhitzen des veraschten Kupfersulfids in einem Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff (das Mischungs-Verhältnis darf in weiten Grenzen schwanken) oder durch „Überschwefeln“ (Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Strom) und Entschwefeln in einem Kohlensäure-Strom, der eine mit Methylalkohol beschickte Waschflasche durchstrichen hat. Beide Verfahren sind unbedingt zuverlässig, erfordern aber eine etwas umständliche Apparatur und haben sich deshalb nicht recht einführen können.

Nun ist das Abrösten von Kupfersulfid zu Oxyd, sobald die Menge wenige Milligramm übersteigt, unbedingt unzuverlässig, und bereits gefälltes und ausgewaschenes Sulfid wieder zu lösen, um es zu titrieren oder elektrolytisch zu bestimmen, bedeutet einen bedauerlichen Umweg und Zeitverlust. Für alle die Fälle, in denen zur Trennung von anderen Metallen Kupfer als Sulfid abgeschieden wird, ist die Wägung als Kupfer(I)-sulfid die naturgemäße und angenehmste Bestimmungsform, wenn es nur gelingt, das „Überschwefeln“ des veraschten Produktes auf einfache Weise durchzuführen. Merkwürdigerweise gelingt es nicht durch Bestreuen mit Schwefel, wenn man das Entschwefeln im Kohlensäure-Methylalkohol-Strom vornimmt. Zahlreiche Versuche mit den verschiedensten Arten des Erhitzens ergaben immer Präparate mit ungenügend geschwefelten Teilen. Dagegen glückt es leicht durch starkes Erhitzen im strömenden Schwefeldampf, und hierauf hat sich eine Arbeitsweise gründen lassen, die an Einfachheit in der Durchführung und Sicherheit der Ergebnisse nichts mehr zu wünschen übrig läßt.

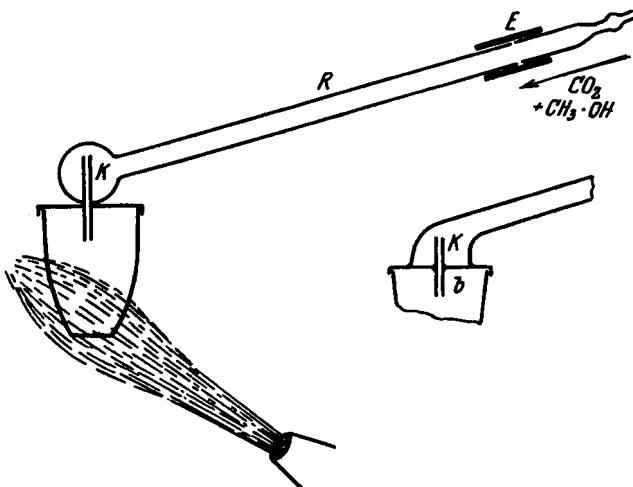


Fig. 1. ca. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 99, 201 [1907].

In der üblichen Rose-Tiegel-Anordnung wird das tönerne Gaseinleitungs-Rohr durch das Schwefelungs-Rohr R aus Pyrexglas ersetzt (vergl. die Figur). Läßt man dieses Rohr aus Quarz anfertigen, so kann es mit dem Tiegeldeckel vereinigt werden (Figur b). In den kugelig erweiterten Teil K wird etwa 0.5 g grob gepulverter Stangen-Schwefel eingefüllt. Das Rohr wird bei E durch einen übergeschobenen Schlauch mit dem Gasentwickler verbunden; das Kohlendioxyd wird im Kippsschen Apparat entwickelt, durch eine Waschflasche mit Methylalkohol und ein dichtes Wattefilter geleitet; der Strom soll ziemlich lebhaft sein.

Man erhitzt nun, wie es in der Figur angedeutet ist, den unteren Teil des Tiegels mit schräger Gebläseflamme zu heller Glut; in dem Maße, wie dabei der obere Teil sich allmählich erwärmt, schmilzt der Schwefel und kommt schließlich ins Sieden. Man kann diesen Vorgang durch Fächeln des oberen Tiegelteiles mit einem Bunsen-Brenner etwas beschleunigen; meist ist es nicht nötig, und wenn der Schwefel erst stark verdampft und außen am Tiegel abbrennt, heizt er dadurch selbst das Verdampfungsgefäß. Wenn der Schwefel restlos verdampft ist, was sehr leicht daran erkannt wird, daß K wieder farblos erscheint, löscht man die Flamme und läßt den Tiegel so weit erkalten, daß man ihn anfassen kann; dann stellt man ihn in den Exsiccator, läßt völlig erkalten und wägt.

Das ganze Schwefeln dauert 2–3 Min. Gefälltes Kupfersulfid kann mit schwefelwasserstoff-haltiger Essigsäure oder Schwefelsäure ausgewaschen und naß verascht werden. Das entstehende Kupfer(I)-sulfid ist stets tiefblauschwarz und grobkristallin. — Das Verfahren wurde in der früher angegebenen Weise durch Schwefeln von reinstem Kupferoxyd und aus Kupfersulfat gefälltem Kupfersulfid geprüft; die Ergebnisse waren vorzüglich:

Belegzahlen.

Angew. CuO...	78.0	120.4	162.1	193.5	228.4	333.0 mg
Ber. Cu ₂ S	78.0	120.4	162.2	193.6	228.5	333.1 ..
Gef. Cu ₂ S	77.9	120.5	162.3	193.4	228.6	333.3 ..
Angew. CuSO ₄ + 5H ₂ O	251.9	400.3	449.8 mg			
Ber. Cu ₂ S	80.3	127.6	143.4 ..			
Gef. Cu ₂ S	80.6	127.8	143.8 ..			

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

241. Ernst Bergmann:

Zur Stereochemie aromatischer Ringsysteme (III. Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Mai 1930.)

I.

Unter den im Laufe der letzten zwei Jahre mitgeteilten Beobachtungen, aus denen auf einen nicht-ebenen Bau des Fluoren-Systems geschlossen wurde, nehmen eine besondere Stellung die Fälle ein, zu deren Deutung die Hypothese herangezogen würde, daß das Fluoren-System zwei verschiedene stabile räumliche Konfigurationen einnehmen könne. Beispielsweise ist beobachtet worden, daß bei der Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd unter der Einwirkung von alkohol.

¹⁾ II. Mitteil.: B. 62, 745 [1929].