

Die Analyse des mehrfach umkrystallisirten gelben Ammonsalzes ergab:

WO <sub>3</sub> . . . . .	86.77 =	19.04
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4.52 =	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	3.08 =	3.02
H <sub>2</sub> O . . . . .	6.35 =	17.96
		<hr/>
		100.72

Die Analyse des grünen, dreimal umkrystallisirten Kaliumsalzes ergab:

WO <sub>3</sub> . . . . .	84.82 =	19.13
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4.39 =	1
K <sub>2</sub> O . . . . .	5.54 =	3.08
H <sub>2</sub> O . . . . .	5.36 =	15.6
		<hr/>
		100.11

Aus beiden Analysen ist ersichtlich, dass die Basicität der Säure lediglich von der Arsensäure abhängt, welche in beiden Salzen gesättigt ist. Dass bei dem Kaliumsalz die Wasserbestimmung kein befriedigendes Resultat ergeben, mag seinen Grund darin haben, dass das Salz an der Luft sehr rasch verwittert. Beide Analysen giebt Verfasser mit Vorbehalt, da eine scharfe Trennung der Arsensäure von der Wolframsäure mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Neben der eben besprochenen gelang es dem Verfasser noch eine zweite Arsenwolframsäure zu erhalten, welche sich sowohl durch Krystallform, als auch durch das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung — dasselbe beträgt bei 16° 2.241 — von der zuerst erwähnten unterscheidet.

Verfasser beschäftigt sich seit Ostern 1883 mit diesen beiden complexen Säuren und wird seiner Zeit Ausführliches darüber berichten.

Berlin. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

### 81. B. Rathke: Ueber Verbindungen des Schwefelharnstoffs.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

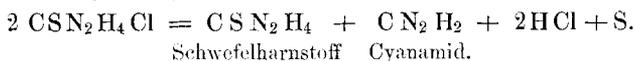
Den Gegenstand dieser Mittheilung bilden einige Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit unorganischen Salzen, welche deshalb ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen, weil von ihnen sich zeigen lässt, dass sie dies Salz nicht mehr als solches enthalten, dass vielmehr das Metall in den Harnstoff eingetreten und dieser sodann mit der Säure verbunden ist. So ist z. B. die Verbindung mit einem Molekül Kupferchlorür  $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$  zu betrachten als  $\text{CSN}_2\text{H}_3\text{Cu}, \text{HCl}$ . Man darf annehmen, dass in gleicher Weise die sämtlichen Körper constituirt sind, welche der Schwefelharnstoff, ja

vermuthlich auch die, welche viele andere Substanzen durch Verbindung mit Metallsalzen erzeugen und welche man zunächst für einfache Molekular-Verbindungen der beiden Componenten halten möchte. In Rücksicht auf diese allgemeinere Bedeutung habe ich geglaubt an die Untersuchung etwas mehr Mühe wenden zu sollen, als blosser »Doppelsalze« und verwandte Dinge sonst zu verdienen scheinen.

Schon vor längerer Zeit bemerke ich gelegentlich,<sup>1)</sup> dass eine Lösung von Schwefelharnstoff mit Kupferchlorid versetzt einen farblosen krystallinischen Niederschlag fallen lässt, aus welchem sodann weiter ein lösliches und gut krystallisirendes Salz gewonnen wurde, das trotz seines Kupfergehalts ebenfalls vollkommen farblos ist. Eine vorläufige Untersuchung, welche Herr Herbst auf meine Veranlassung vornahm, ergab, dass Kupfer und Chlor zu gleichen Atomen vorhanden sind; doch kam dieselbe damals nicht zum Abschluss und es blieb unentschieden, ob das Salz einwerthiges Kupfer oder ob es die einwerthige Gruppe — Cu<sup>+</sup>—Cl enthält. — Inzwischen ist dann von Herrn Prätorius-Seidler<sup>2)</sup> ein ähnliches Salz aus Schwefelharnstoff und Kupfervitriol dargestellt worden, welchem er die Zusammensetzung  $2 \text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuSO}_4$  ertheilt; diese Formel ist aber ganz unrichtig.

Als ich die Untersuchung neuerdings wieder aufnahm, ergab sich sogleich, dass in allen diesen farblosen Salzen das Kupfer einwerthig fungirt. Zersetzt man sie nämlich durch Ammoniak in der Kochhitze, so fällt Kupfersulfür  $\text{Cu}_2\text{S}$  nieder. (Der Rest des Schwefels konnte dann im Filtrat durch ammoniakalische Silberlösung als Schwefelsilber gefällt und gewogen werden.)

Versetzt man eine Lösung von Schwefelharnstoff in der Kälte mit Kupferchlorid, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und nimmt einen etwaigen Ueberschuss des Reagens wieder durch ein wenig Schwefelharnstoff fort, so hat man einen weissen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag  $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$  in einer farblichen sehr sauren Flüssigkeit. Diese enthält die schon von Claus<sup>3)</sup> beschriebene Verbindung von 1 Mol. Schwefelharnstoff mit 1 Atom Chlor, welches letztere in unserem Fall von dem Kupferchlorid abgegeben worden ist, indem dieses sich in das Chlorür verwandelte. Wird die abfiltrirte Flüssigkeit gekocht, so fällt eine reichliche Menge Schwefel nieder, indem die genannte Verbindung nach folgender Gleichung zersetzt wird (Claus):



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1780.

<sup>2)</sup> Journ pr. Ch. 21, S. 146.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 139.

Die gleiche Zersetzung vollzieht sich allmählich auch in der Kälte; sofort aber, (was Claus nicht angiebt), wenn mit Ammoniak oder auch mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Natron etc. neutralisirt wird.

Ganz entsprechend verhält sich schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht eine schwerlösliche Verbindung von Schwefelharnstoff mit schwefelsaurem Kupferoxydul und eine Flüssigkeit von ganz ähnlichem Verhalten, wie die obige, in welcher daher eine Verbindung  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4$  anzunehmen ist — das schwefelsaure Salz einer Basis, welche nur in ihren Salzen mässig beständig ist, in Freiheit gesetzt aber sogleich unter Schwefel-Abscheidung zerfällt. Die Claus'sche Chlorverbindung ist das Chlorhydrat derselben.

Kupferchlorür geht mit dem Schwefelharnstoff drei verschiedene Verbindungen ein, welche auf ein Molecül  $\text{CuCl}$  ein, zwei und drei Moleküle des letzteren enthalten. Die erste von ihnen ist unlöslich, die letztere löslich, die mittlere aber wird durch Wasser in die beiden andern gespalten. Statt des Kupferchlorids kann zu ihrer Darstellung auch, und sogar besser, das Chlorür dienen. — Bei der Analyse wurde stets so verfahren, dass das Salz durch Kochen mit verdünntem Ammoniak zerlegt wurde, wobei das Kupfer als Sulfür niederfiel; ich habe dasselbe wiederholt analysirt.



Der Rest des Schwefelharnstoffs wurde dann im Filtrat durch ammoniakalische Silberlösung zersetzt, das Schwefelsilber auf einem gewogenen Filter gesammelt und durch sorgfältiges Waschen mit Ammoniak von Chlorsilber, darauf durch sehr verdünnte Salpetersäure von Cyanamidsilber befreit. Ich bezeichne den Schwefel, welcher als  $\text{Cu}_2\text{S}$  niederfiel, als  $\text{S}_\alpha$ , den in Gestalt von  $\text{Ag}_2\text{S}$  ausgeschiedenen als  $\text{S}_\beta$ . Ersterer wurde meist ein wenig zu hoch, letzterer um eben so viel zu niedrig gefunden, weil das Kupferoxydulsalz, obgleich es an sich keine Neigung hat, sich zu oxydiren, doch nach Zusatz von Ammoniak, ehe noch die Umsetzung sich vollenden konnte, ein wenig Sauerstoff aus der Luft anzog, wie die vorübergehend bläuliche Färbung der Flüssigkeit verrieth; es wurde dann natürlich ein kleiner Theil des Kupfers als Sulfid ausgeschieden, statt als Sulfür.

$3 \text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$ . Dieses Salz kann auf verschiedene Weise erhalten werden.

1. Man fügt zu einer kochenden Lösung von Schwefelharnstoff tropfenweise eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid, so lange als der entstehende Niederschlag noch schnell wieder verschwindet, kocht noch einige Zeit, filtrirt von reichlich ausgeschiedenem Schwefel und stellt zur Krystallisation hin.

2. Man digerirt Kupferchlorür mit soviel Schwefelharnstoff, als zu seiner Lösung erforderlich ist.

3. Man übergiesst Kupferblechstücke mit Schwefelharnstofflösung, erwärmt und fügt von Zeit zu Zeit etwas Chlorwasserstoffsäure zu. Das Kupfer löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. — Ein etwaiger Ueberschuss des Harnstoffs bleibt in der Mutterlauge, da er wesentlich leichter löslich ist als das Salz. Dieses muss noch einmal aus warmem Wasser umkrystallisirt werden, und zwar in ziemlich verdünnter Lösung, um eine etwaige Beimischung des durch das Wasser zerlegbaren Salzes  $2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$  zu zerstören. — Die Verbindung wird leicht in grossen Krystallen des quadratischen Systems erhalten, welche vollkommen farblos sind und besonders unter ihrer Lösung ein starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. Sie enthalten kein Krystallwasser. Ihre Lösung reagirt bemerkenswerther Weise deutlich alkalisch.

Berechnet		Gefunden				
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Cu	19.37	—	19.98	20.02	—	pCt.
S <sub>α</sub>	4.90	4.98	—	29.00	—	>
S <sub>β</sub>	24.49	—	23.10		—	>
Cl	10.83	—	10.83	—	—	>
C	11.03	—	—	—	11.06	>
H	3.67	—	—	—	4.01	>
N	25.71	—	—	—	—	>

(1) S<sub>α</sub> als Cu<sub>2</sub>S gefällt, als BaSO<sub>4</sub> gewogen.

(2) Analysirt, wie oben angegeben.

(3) Mit kohlen-saurem Natron und chlo-saurem Kali im Glasrohr geschmolzen.

(4) Mit chrom-saurem Blei verbrannt.

Die kalt gesättigte Lösung dieser Verbindung giebt mit Chlorwasserstoffsäure und allen löslichen Chloriden, z. B. mit KCl, BaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> reichliche krystallinische Niederschläge, oder nach Erkalten der heiss gemischten Lösungen reichliche Krystallisationen. Ich hielt dieselben Anfangs für Doppelsalze; als sie indess nach blossem Abpressen untersucht wurden, erwiesen sie sich als das ursprüngliche Salz, dem nur Spuren des zugeführten Reagens anhafteten. In der vermeintlichen Chlorwasserstoffverbindung wurde z. B. 11.19 Chlor gefunden (statt 10.83). — Zink fällt aus der angesäuerten Lösung metallisches Kupfer in glänzenden Flittern. — Ammoniak, Natron-lauge, kohlen-saures Natron erzeugen weisse oder weissliche Niederschläge, die sich in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen schwärzen, indem sie sich in Kupfersulfür verwandeln. — Gegen

Schwefelwasserstoff ist das Salz zwar nicht, wie ich früher<sup>1)</sup> angegeben, vollkommen beständig, aber doch ausserordentlich widerstandsfähig, zumal bei Gegenwart von unverbundenem Schwefelharnstoff; selbst in sehr verdünnter kochender Lösung gelingt es daher kaum, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ganz zu beseitigen.

$CSN_2H_4 + CuCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Giesst man zu einer kalten verdünnten Lösung von Schwefelharnstoff so viel Kupferchlorid, dass die Flüssigkeit bläulich gefärbt erscheint, so entsteht ein weisser sehr voluminöser, aus mikroskopischen Nadelchen oder vielmehr Fasern bestehender Niederschlag. Man muss denselben nach tüchtigem Durchschütteln sogleich auf ein Filter werfen und mittelst der Saugpumpe auswaschen, weil sich ihm sonst Schwefel beimischen würde, der aus der Mutterlauge bald sich auszuschcheiden beginnt in Folge der oben besprochenen Zersetzung des Harnstoffchlorids. Es ist zweckmässig, dem Waschwasser eine Spur Chlorwasserstoff zuzufügen, weil die Substanz sich sonst durch etwas Schwefelkupfer grau färbt. — Dieselbe Verbindung kann man auch aus Kupferchlorür erhalten, indem man dieses (unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure) mit einer geeigneten Menge Schwefelharnstoff digerirt, so dass dieser ausreicht, um noch einen Theil in Gestalt der vorigen Verbindung in Lösung zu bringen. — Der Körper ist ganz unlöslich in Wasser. Lufttrocken enthält er noch ein halbes Molekül Wasser, das er im Exsiccator nur langsam und unvollständig entlässt, indem gleichzeitig die vorher rein weisse Farbe einen Stich ins Graublau annimmt. Die Substanz wurde daher lufttrocken analysirt. Es wurde gefunden: 34.43 Kupfer und 8.12  $S_\beta$ , 34.51 Kupfer und 18.76 Chlor. Berechnet 34.45 Kupfer, 8.71  $S_\alpha$  und ebensoviel  $S_\beta$ , 19.27 Chlor.

$2 CSN_2H_4 + CuCl$ . Entsteht durch Verunreinigung der beiden vorigen und wird durch Wasser wieder in dieselben zerlegt. Man erhält es (immer nur in geringer Menge), wenn man eine in der Kälte fast gesättigte Lösung des ersten Salzes mit dem zweiten kocht und kochend filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich Drusen glänzender platter Nadeln aus, welche nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden dürfen. In dem lufttrockenen Salz wurde gefunden 25.19 Kupfer, 17.92  $S_\beta$ , 13.99 Chlor; berechnet 25.25 Kupfer, 19.15  $S_\beta$ , 14.12 Chlor.

Schwefelsäure-Salze. Versetzt man eine Lösung von Schwefelharnstoff mit überschüssigem Kupfervitriol, so scheidet sich ein farbloses oder gelbliches zähes Oel aus, welches nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit an der Luft allmählich krystallinisch erstarrt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1780.

Ich habe dieses Salz nicht untersucht, sondern nur ein kupferärmeres, welches man am leichtesten rein erhält, wenn man das vorige nach Entfernung der Mutterlauge in warmer Lösung von Schwefelharnstoff auflöst und die beim Erkalten anschliessenden Nadeln aus heissem Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich.

Man kann auch zu einer kalten Schwefelharnstofflösung Kupfervitriol hinzutropfen, so lange als die entstehende Trübung noch schnell wieder verschwindet; nach einiger Zeit erfüllt sich die farblose Flüssigkeit mit seidengläänzenden platten Nadeln, die bald von ihr getrennt werden müssen, damit sich ihnen nicht Schwefel beimischt. In dieser Weise hat Prätorius-Seidler die Verbindung dargestellt, der er auf Grund einer Kupfer- und einer Stickstoff-Bestimmung die Formel  $2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuSO}_4$  ertheilt. Man kann dieselbe endlich aus dem löslichen Chlorwasserstoffsalz erhalten, indem man seine Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; nach einiger Zeit scheidet es sich in den charakteristischen schmalen glänzenden Blättchen aus.

Die Analysen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, wie bei den Chlorverbindungen. Sie führen mit Nothwendigkeit zu der Formel  $2\frac{1}{2}\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{Cu}\frac{\text{SO}_4}{2} + \text{H}_2\text{O}$  (für das lufttrockene Salz), wengleich die aus dieser berechneten Werthe von den gefundenen und unter sich befriedigend übereinstimmenden Zahlen nicht ganz unerheblich abweichen. — Das Krystallwasser entweicht bei mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure und wurde so in Probe (3) bestimmt; ein Trocknen bei  $100^\circ$  verträgt die Substanz nicht.

	Berechnet	Gefunden				
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Cu	19.83	19.50	19.82	19.36	19.67	pCt.
SO <sub>4</sub>	15.03	15.53	—	—		
S <sub>α</sub>	5.01	—	5.39	—	29.02 S	»
S <sub>β</sub>	20.04	—	19.02	18.80		
H <sub>2</sub> O	5.64	—	—	5.11		»

(4) war im Verbrennungsrohr mit kohlenurem Natron und chlorurem Kali geschmolzen, Kupfer durch Schwefelwasserstoff, dann Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurde so für den gesammten Schwefel (des Harnstoffs und des Kupfersulfats) 29.02 gefunden; berechnet 30.06.

(1) und (2) waren aus Schwefelharnstoff und Kupfervitriol erhalten, (3) und (4) aus der Kupferchlorürverbindung des Schwefelharnstoffs durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

[Prätorius-Seidler fand 20.61 Kupfer und 17.75 Stickstoff. Er giebt nicht an, ob das Salz über Schwefelsäure entwässert war; für

das wasserfreie Salz berechnet sich 21.01 Kupfer und 23.24 Stickstoff, für das wasserhaltige 21.93 Stickstoff. Vermuthlich war zu beiden Analysen Salz von verschiedenen Darstellungen verwendet und das, welches zur Stickstoffbestimmung diente, stark mit dem oben erwähnten kupferreicheren Salze verunreinigt. Nach meinen Erfahrungen kann das sehr leicht geschehen und konnte um so eher übersehen werden, als Prätorius die Existenz eines solchen kupferreicheren Salzes unbekannt war.]

Auch salpetersaures Kupferoxyd giebt mit Schwefelharnstoff eine ähnliche Verbindung in schwerlöslichen, farblosen Krystallen, welche im trocknen Zustande vollkommen haltbar ist, beim Versuch sie umzukrystallisiren aber eine theilweise Zersetzung erleidet, indem die Flüssigkeit sich allmählich blau färbt und Schwefel abscheidet. Es ist daher anscheinend schwierig, die Substanz von einer Beimischung des ebenfalls schwer löslichen, salpetersauren Schwefelharnstoffs zu befreien. Eine Analyse gab demgemäss ein unbefriedigendes Resultat; es wurde das Verhältniss  $\text{Cu} : \text{S}_\beta = 1 : 3.3$  gefunden, und da  $\text{Cu} : \text{S}_\alpha = 1 : 0.5$ , so kommen demnach auf 1 Atom Kupfer 3.8 Moleküle Schwefelharnstoff. Ich habe mich mit dieser Verbindung nicht weiter befasst.

Auch Verbindungen von Schwefelharnstoff mit kohlensaurem Kupferoxydul habe ich dargestellt. Aus der Lösung des früher beschriebenen Kupferchlorürsalzes fällt kohlensaures Natron einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, beim Kochen sofort dunkel färbt durch Bildung von Schwefelkupfer. Die Fällung ist fast vollständig, das Filtrat enthält nur noch sehr wenig Kupfer. Dagegen wurde ein lösliches, saures, kohlensaures Salz erhalten, als frisch gefälltes Kupferoxydul mit Schwefelharnstofflösung übergossen und Kohlensäure eingeleitet wurde. Die abgegossene Lösung enthielt eine so reichliche Menge der neuen Verbindung, dass sie, mit concentrirter Salzsäure versetzt, zu einem Brei von weissen Nadelchen des Chlorwasserstoffsalzes gestand. Einige Tage sich selbst überlassen, schied sie grosse Mengen von Schwefelkupfer ab. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man metallisches Kupfer mit der Lösung des Harnstoffs benetzt, der Einwirkung der Luft überlässt, welche Sauerstoff und Kohlensäure hergiebt. Das Metall bedeckt sich dann mit farblosen Nadelchen des Salzes (untermengt mit Schwefelkupfer), welche, wie auch die überstehende Flüssigkeit, durch Säuren unter starker Kohlensäureentwicklung zersetzt werden.

Es scheint mir nun kaum ein Zweifel darüber möglich, dass alle diese Salze nicht als blosse molekulare Vereinigungen von Schwefelharnstoff mit Kupferoxydulsalzen anzusehen sind, sondern als Salze eines kupferhaltigen Schwefelharnstoffs, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wir kennen weder ein kohlen-saures noch ein salpetersaures Kupferoxydul, und möchte zumal das letztere wie für sich, so auch in wahren Molekularverbindungen schwerlich existenzfähig sein.

2. Die löslichen unter obigen Verbindungen reagiren deutlich alkalisch, welche Eigenschaft dem Schwefelharnstoff nicht zukommt. Nun kann allerdings eingewendet werden, dass die Kupferoxydulsalze vielleicht alkalisch reagiren würden, wenn es überhaupt möglich sein sollte, sie in Lösung zu bringen. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass die Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit den Salzen auch mehrerer anderer Schwermetalle stark alkalisch reagiren, so die mit Chlorsilber und selbst die mit dem für sich doch sauer reagirenden Quecksilberchlorid <sup>1)</sup>.

3. Wie bereits angegeben wurde, löst sich Kupfer beim Erwärmen mit einer Mischung von Schwefelharnstoff und Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, während es durch Salzsäure allein bekanntlich nicht angegriffen wird. Es deutet das mindestens auf eine starke Verwandtschaft des Harnstoffs zu dem zu bildenden Kupferchlorür hin, während die gewöhnlichen Doppelsalze und ihnen ähnliche Molekularverbindungen (zu denen ich aber z. B. die Doppelcyanide nicht rechne) bekanntlich in wässriger Lösung in ihre Componenten zu zerfallen pflegen, also offenbar nur durch eine sehr geringe Verwandtschaft zusammengehalten werden.

4. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure sowohl als in Ammoniak hat bekanntlich das Vermögen, Kohlenoxyd zu absorbiren. Die Lösung seiner Schwefelharnstoffverbindung hat diese Eigenschaft nicht; ein abgemessenes Volumen des Gases, 24 Stunden mit ihr in Berührung gelassen, verminderte sich nicht im Geringsten. Auch das scheint mir darauf hinzuweisen, dass hier das Kupferchlorür nicht wirklich mehr als solches vorhanden ist.

Es schien mir von Interesse, auch die phenylirten Schwefelharnstoffe in gleicher Richtung zu untersuchen. Als Monophenylschwefelharnstoff in kochendem Wasser gelöst mit einer Lösung von Kupferchlorid in verhältnissmässig geringer Menge versetzt wurde, trat starker Geruch nach Phenylsenföl auf und es schied sich ein gelbliches Oel ab, das beim Erkalten erstarrte. Es wurde durch

<sup>1)</sup> Es ist vielleicht, im Hinblick auf die Kupferverbindungen, nicht überflüssig ausdrücklich hervorzuheben, dass dieselbe in der That Quecksilberchlorid und nicht etwa das Chlorür enthält. Das Verhältniss Hg:Cl<sub>2</sub> wurde von Claus bestimmt; dass das Quecksilberchlorid hier kein Chlor abgibt, geht auch daraus hervor, dass seine Mischung mit Schwefelharnstoff beim Kochen keinen Schwefel abscheidet.

mehrmaliges Auskochen mit Wasser von unverändertem Harnstoff befreit und dann in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich körnige farblose Krystalle aus, anscheinend identisch mit den folgenden. — Monophenylschwefelharnstoff wurde in wässriger Lösung mit soviel Kupferchlorür gekocht, dass ihn dieses der Lösung gänzlich entzog, wobei es sein Aussehen änderte, ohne jedoch zu schmelzen. Das Produkt wurde dann mit kochendem Alkohol extrahirt; beim Erkalten schiessen kleine durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems an, vom Schmelzpunkt  $143-145^{\circ}$ . — Derselbe Körper wurde (mit dem Schmelzpunkt  $144-145^{\circ}$ ) erhalten, als die oben beschriebene unlösliche Verbindung  $\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$  mit Phenylschwefelharnstoff und Wasser gekocht und das Ungelöste aus Alkohol krystallisirt wurde. — Zur Analyse diente das Produkt der letzten Darstellung, weil dasselbe das bestkrystallisirte und anscheinend reinste war. Die Analyse wurde, nach Auflösen in Alkohol, in der gleichen Weise ausgeführt wie bei den Derivaten des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs. So wurde gefunden  $10.42 \text{ Cu}$ ,  $12.88 \text{ S}_{\beta}$ . Für  $3\text{CSN}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CuCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  berechnen sich  $10.40 \text{ Cu}$ ,  $2.63 \text{ S}_{\alpha}$ ,  $13.14 \text{ S}_{\beta}$ <sup>1)</sup>. Die Substanz war exsiccator trocken angewandt worden. Eine Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht ausgeführt werden, weil der Körper bei  $100^{\circ}$  nur langsam an Gewicht verlor, während er sich zugleich mehr und mehr färbte.

Bei der zuletzt angegebenen Darstellung wird der mit dem Kupferchlorür verbundene Schwefelharnstoff durch Phenylschwefelharnstoff (theilweise) verdrängt. In der von der ausgeschiedenen Phenylverbindung abgegossenen wässrigen Flüssigkeit konnte in der That der gewöhnliche Schwefelharnstoff leicht nachgewiesen werden, zum Theil noch mit Kupferchlorür verbunden. Auch die lösliche Verbindung  $3\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{CuCl}$  vermag noch Kupferchlorür an den Phenylschwefelharnstoff abzugeben, denn als die gemeinschaftliche Lösung beider zur Trockne gedampft und mit Wasser extrahirt wurde, blieb die bei  $145^{\circ}$  schmelzende Phenylverbindung zurück, die dann in Alkohol gelöst und in den bekannten Kryställchen erhalten werden konnte. Umgekehrt kann aber auch in letzterer Verbindung der phenylirte Harnstoff durch den gewöhnlichen ersetzt werden, wenn man mit einer wässrigen Lösung desselben kocht. Es findet vollständige Auflösung statt, beim Erkalten krystallisirt freier Phenylschwefelharnstoff. — Digerirt man Phenylschwefelharnstoff mit einer reichlicheren Menge von Kupferchlorür, so entsteht eine andere Verbindung, welche mehr von dem letzteren enthält, in Wasser und Alkohol unlöslich ist und mit einer angemessenen Menge von  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  erwärmt einen Theil des

1) Fast die gleichen Zahlen, wenn statt 3 Molekülen Krystallwasser 1 Molekül Krystallalkohol angenommen wird.

Kupferchlorürs abgibt, um in die vorbeschriebene Verbindung sich zu verwandeln.

Diphenylschwefelharnstoff wird durch überschüssiges Kupferchlorür seiner alkoholischen Lösung gänzlich entzogen, wobei dieses stark aufschwillt. Wendet man mehr des Harnstoffs an, so wird die alkoholische Lösung stark kupferhaltig und hinterlässt beim Verdunsten ein Gemenge von mikroskopischen weissen Nadelchen und gelbgrünen kugeligen Massen.

Die phenylirten Schwefelharnstoffe verhalten sich also ganz wie der gewöhnliche; sie geben mit Kupferchlorür mindestens zwei Verbindungen, eine kupferreiche, welche unlöslich, und eine kupferärmere, welche in Alkohol löslich ist.

Den Kupferverbindungen sehr ähnlich sind die von Reynolds<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen, welche Goldchlorid und Platinchlorid mit dem Schwefelharnstoff erzeugen, insofern beide Chloride dabei Chlor abgeben in gleicher Weise, wie es das Kupferchlorid thut, und dann als Chlorüre mit dem Harnstoff sich vereinigen. Aus der Beschreibung, welche Reynolds giebt, geht das nicht deutlich hervor und so sind auch die von ihm gegebenen Constitutionsformeln nicht recht verständlich. Er schreibt das Goldsalz  $\text{Au} \begin{cases} \text{CSN}_2\text{H}_4 \\ \text{CSN}_2\text{H}_4, \text{ Beilstein da-} \\ \text{Cl} \end{cases}$

gegen giebt ihm in seinem Lehrbuch die Formel  $2\text{CSNH}_4 \cdot \text{AuCl}$ , welche wohl ausdrücken soll, dass es das Gold als Chlorür enthält. Nach dem Folgenden kann darüber in der That kein Zweifel bestehen. Fügt man, wie Reynolds vorschreibt, zu einer etwas concentrirten Lösung von Schwefelharnstoff nur so lange Goldchlorid hinzu, als die entstehende Trübung noch schnell wieder verschwindet, so nimmt sie nicht (wie Reynolds angiebt) eine gelbe Farbe an, sondern bleibt vollkommen farblos und scheidet bald farblose Kryställchen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser rein sind. Die Mutterlange aber setzt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sofort Schwefel ab, durch Zersetzung des chlorirten Schwefelharnstoffs, gerade so wie es oben bei den Kupfersalzen beschrieben wurde. Das Goldsalz reagirt alkalisch. Eine Analyse hat Reynolds bereits ausgeführt; er fand 51.05 pCt. Gold und 16.66 pCt. Schwefel. Wichtig schien mir aber noch, das Verhältniss von Gold und Schwefel ( $S_\alpha$ ) in dem Niederschlage zu bestimmen, welcher bei Zersetzung des Salzes durch Ammoniak erhalten wird, oder die Menge des Schwefels ( $S_\beta$ ), welcher dabei in das Filtrat geht. Ich erwartete  $\text{Au}:S_\alpha:S_\beta = 1:1/2:3/2$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 255.

zu finden. Diese Erwartung wurde nun freilich nicht bestätigt, vielmehr fand ich das Verhältniss  $1 : \frac{2}{3} : \frac{4}{3}$ ; es erklärt sich das daraus, dass der Niederschlag kein reines Schwefelgold ist. Als nämlich der durch Ammoniak erzeugte olivenfarbene, nach dem Trocknen gelbbraune Niederschlag im Tiegel erhitzt wurde, sublimirte an den Deckel ausser Schwefel noch eine gelbgraue Substanz, wie sie überhitzter Schwefelharnstoff liefert; auch konnte in einer besonders dargestellten Probe des Niederschlages nach sorgfältigem Auswaschen noch ein Stickstoffgehalt durch die Natriumprobe nachgewiesen werden.

100 Theile Substanz gaben 59.54 pCt. bei  $100^{\circ}$  getrockneten Niederschlag, welcher geglüht 51.05 pCt. Gold hinterliess; im Filtrat wurden durch ammoniakalische Silberlösung 11.04 pCt. Schwefel als Schwefelsilber gefällt. Nach obiger Formel berechnen sich 51.14 pCt. Gold und 16.68 pCt. Gesamtschwefel (Reynolds fand 16.66 pCt.). Wäre das Gold in der Verbindung dreierwerthig, so müsste der Niederschlag  $Au_2S_3$  63.66 wiegen und dürften im Filtrat nur noch 4.17 pCt. Schwefel gefunden werden. Aehnlich liegen die Dinge bei dem Platinsalz, für welches durch Analysen von Reynolds wie von Prätorius-Seidler die Zusammensetzung  $2(CSN_2H_4)PtHCl_3$  festgestellt ist. In ihm fungirt das Metall offenbar zweierwerthig. Nicht nur deutet darauf seine dunkle (trotz der mikroskopischen Beschaffenheit intensiv braunrothe) Färbung, sondern es folgt auch daraus, dass die überstehende, ganz farblose (also kein Platinchlorid enthaltende) Flüssigkeit beim Erwärmen reichlich Schwefel abscheidet. Metallchloride, welche sich ohne Chlorverlust mit dem Harnstoff verbinden, wie  $AgCl$  oder  $HgCl_2$ , wirken niemals in dieser Weise, sie erzeugen beim Kochen höchstens eine geringe dunkle Trübung von Schwefelmetall.

Ich habe schliesslich noch für eine Anzahl von Metallsalzen geprüft, welche Reaction auf Lackmuspapier ihre mit Schwefelharnstoff gemischte Lösung oder die aus dieser Mischung krystallisirenden Verbindungen zeigen. Es wurde keine Veränderung der neutralen oder sauren Reaction bemerkt bei den Salzen von Baryum, Magnesium, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Eisenoxydul, Chrom. Dagegen reagirten die Mischungen mit Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid (sehr stark alkalisch), Chlorsilber, Silbernitrat, Cadmiumsulfat, Thalliumsulfat, Chlorblei alkalisch; ferner, wie bereits bemerkt, die Verbindungen mit Kupferoxydulsalzen und Goldchlorür — also die Verbindungen derjenigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden und deren Sulfüre keine Sulfosäuren sind. Die einzige, aber auch sehr erklärliche Ausnahme von dieser immerhin merkwürdigen Regel macht das Wismuth; sein Chlorid giebt mit Schwefelharnstoff gemischt eine intensiv goldgelbe Lösung, welche beim Verdunsten gelbe krystallinische Körner absetzt. Diese färbten

befeuchtetes Lackmuspapier roth, jedenfalls deshalb weil sie wie alle Wismuthsalze an Wasser freie Säure abgeben, wie sie denn auch in Berührung mit solchem ihr Aussehen verändern und weisslich werden.

Ausgehend von der Meinung, dass in diesen Verbindungen Salze eines metallhaltigen Schwefelharnstoffs vorliegen, habe ich, indem ich das Metall durch Aethyl ersetzte, noch zu entscheiden gesucht, ob es an Stickstoff oder an Schwefel gebunden sei. Im ersteren Falle musste ein Salz des Aethylthioharnstoffs  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  entstehen, und es wäre damit ein entscheidender Beweis für jene Annahme gegeben. Aber freilich deutete die relative Widerstandsfähigkeit der Kupferverbindungen gegen Schwefelwasserstoff vielmehr darauf hin, dass das Metall an Schwefel gebunden sei (weil dann leicht verständlich wird, dass es wenig Neigung hat, ein Schwefelatom verlassend sich mit einem anderen Schwefelatom — dem des  $\text{H}_2\text{S}$  — zu verbinden). In solchem Falle musste die Verbindung von Schwefelharnstoff mit einem

Metallechlorid die Constitution haben  $\begin{matrix} \text{NH, HCl} \\ \vdots \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{M} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  und durch Behandlung

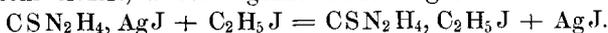
mit Jodäthyl in  $\begin{matrix} \text{NH, HJ} \\ \vdots \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  übergehen. So verhielt sich's in der

That. Letztere Verbindung aber entsteht bekanntlich auch durch Vereinigung von Schwefelharnstoff mit Jodäthyl, und so wurde es unmöglich, endgültig zu entscheiden, ob jene Interpretation richtig ist oder ob doch nur additionelle Verbindungen des Harnstoffs mit Metallsalzen vorliegen.

Die schwerlösliche Verbindung des Chlorsilbers mit Schwefelharnstoff von der Zusammensetzung  $2\text{CSN}_2\text{H}_4, \text{AgCl}$  wurde mit Jodäthyl mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei die Krystalle zu einer gummösen Masse zusammensanken, von welcher der Ueberschuss des Jodäthyls abgossen werden konnte. Der Vorgang ist folgender:



Durch Alkohol wird die letztere Verbindung ausgezogen, während die erstere in farblosen glänzenden Krystallflittern zurückbleibt, die durch Wasser in Jodsilber und Schwefelharnstoff zerlegt werden. Diese krystallinische Substanz wurde nochmals mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wobei folgende Umsetzung stattfand:

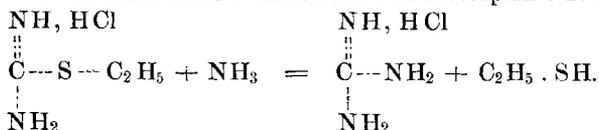


Auch hier bleiben beide Reaktionsprodukte zu einer gummiartigen geflossenen Masse vereinigt, welche nach längerer Zeit zuweilen kristallinisch erstarrt. In starkem Alkohol löst sie sich leicht und unverändert auf, erst durch Wasser wird sie unter Abscheidung von Jodsilber zerlegt. Einen ganz ähnlichen strahlig-kristallinischen Körper erhielt ich durch Erhitzen von Jodäthyl mit der Chlorbleiverbindung des Schwefelharnstoffs  $2\text{CSN}_2\text{H}_4, \text{PbCl}_2$ .

Die in einer oder der anderen Weise erhaltenen wässerigen Auszüge zeigten nun ganz das Verhalten, wie es für die Salze der Basis



$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  bereits bekannt ist<sup>1)</sup>. Durch längeres Kochen mit Kalilauge liefern sie Mercaptan, das nach Ansäuern der resultirenden Flüssigkeit in reichlicher Menge abdestillirt und in die Quecksilberlösung übergeführt wurde. Es mag hier noch die Beobachtung Platz finden, dass durch Kochen mit Ammoniak Guanidinsalz und Mercaptan erzeugt wird:



Neben dem Guanidinsalz tritt jedoch auch Ammoniak Salz auf. Ersteres wurde in das charakteristische Goldsalz verwandelt; dasselbe hinterliess beim Glühen 49.56 pCt. Gold (Ber. 49.28 pCt.).

Diese Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Marburg ausgeführt, in welchem Hr. Zincke mir gütigst Aufnahme gewährt hat.

## 82. H. Landolt: Ueber feste Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar vom Verfasser.)

Seitdem die Aktiengesellschaft für Kohlensäure-Industrie in Berlin (SW., Lindenstr. 20—21) flüssige Kohlensäure in eisernen Flaschen von 8 kg Inhalt in den Handel bringt, hält es leicht, die Substanz auch in ihrer festen schneeartigen Form in beliebig grossen Mengen sich zu verschaffen. Man braucht bloss eine solche cylindrische Flasche mit nach unten gekehrtem Ventil auf ein passendes Holzgestell zu lagern und an die seitliche kurze Ausströmungsröhre, welche mit 5 mm weiter Bohrung versehen ist, eine Auffangvorrichtung für den beim Ausspritzen entstehenden Schnee zu befestigen. Hierzu dient am zweckmässigsten

<sup>1)</sup> Vgl. Bernthsen und Klinger, diese Berichte XI, 493.