

223. K. A. Hofmann und F. Höchtlen: Thiocarbonate von Schwermetallen.

[Mittheilung a. d. chem. Lab. der kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 2. April 1903.)

Die Trithiocarbonate der Alkalien liefern bekanntlich mit Schwermetallsalzen intensiv gefärbte, amorphe und sehr unbeständige Fällungen. Wie früher gezeigt wurde¹⁾, kann man aber durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ein stark ammoniakalisches Gemisch der Sulfate oder Chloride, also durch eben entstehendes Ammoniumthiocarbonat, sehr gut krystallisirte und darum auch beständige Verbindungen erhalten.

Von diesen zeichnen sich durch Schönheit der Farbe und Krystallisation besonders aus: Das glänzend schwarze Kobaltiammin, $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, das analoge Ferrisalz, $C_2S_7Fe_2(NH_3)_6 \cdot 2H_2O$, das purpurrothe Nickelammin, $CS_3Ni(NH_3)_3$, ein in rothen Prismen krystallisirendes Platinsalz, $CS_3Pt(NH_3)_2 + 1H_2O$, und die metallisch grün glänzende Kupferverbindung, CS_3CuNH_4 .

Diese Letztere entsteht nach neuesten Erfahrungen am sichersten, wenn 20 g Kupferchlorür in der eben nöthigen Menge rauchender Salzsäure gelöst, dann unter Eiskühlung mit 500 ccm concentrirten Ammoniaks vermischt und darauf bei 0° mit 55 g Schwefelkohlenstoff geschüttelt werden. Nach 6-tägigem, ruhigem Verweilen in der Kälte (0°) scheiden sich die lebhaft grün glänzenden, trapezoiden Täfelchen dieses ausgezeichnet schönen Thiocarbonates ab.

Die jetzt angenommene Formel CS_3CuNH_4 (statt früher: CS_3CuNH_3) drückt aus, dass es sich hier um das Ammoniumcuprosalz der Trithiokohlensäure handelt. Dies wird durch unsere neueren Versuche bewiesen, indem es gelang, auf analogem Wege das entsprechende Kaliumsalz, CS_3CuK , zu erhalten. Dazu wird eine, mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge bereitete Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte tropfenweise mit concentrirter Kupferchloridlösung versetzt, sodass Erstere im Ueberschuss bleibt. Nach dem Umschütteln und 10-tägigem Stehen in Eiskälte scheiden sich prachtvoll grün glänzende, dicke, oft zu Drusen vereinte Täfelchen ab, die von der rothbraun gefärbten Lösung durch Decantiren und Abschlämmen mit Kaliumthiocarbonatlösung befreit und mit Alkohol, dann mit Aether getrocknet werden.

0.1177 g Sbst.: 0.0442 g CuO, 0.0463 g K_2SO_4 . — 0.1431 g Sbst.: 0.0275 g CO_2 . — 0.1546 g Sbst.: 0.5066 g $BaSO_4$.

¹⁾ K. A. Hofmann und O. F. Wiede, Zeitschr. für anorgan. Chem. 11, 379 [1896] und 14, 263 [1897].

CS_3CuK . Ber. C 5.68, Cu 30.14, S 45.59, K 18.60.
Gef. » 5.24, » 30.01, » 45.05, » 17.67.

Diese Krystalle sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; durch heisses Wasser oder Natronlauge und auch Ammoniak erfolgt theilweise Lösung mit grünlich-gelber Farbe.

Durch die Existenz dieses, der Ammoniakverbindung analogen Kaliumsalzes ist für jene die nach der Analyse auch mögliche Formel CS_3CuNH_3 (also ein Cupriammoniak Salz) unhaltbar geworden. Das Kupfer hat, wie in den natürlich vorkommenden Sulfiden, so auch in den Thiocarbonaten die ausgesprochene Tendenz, in die Cuproform überzugehen. Den so entstehenden Doppelsalzen, CS_3CuMe^I , kann man durch starke Essigsäure oder besser durch Natriumbisulfidlösung in der Eiskälte das Alkali entziehen, wobei aber auch die Hälfte der Thiokohlensäure zersetzt wird. Die grünen Krystalle verwandeln sich unter der Bisulfidlösung allmählich in lebhaft bronceglänzende, sechsseitige Täfelchen, die durch Wasser in der Kälte nicht gelöst werden. Auch kalte, verdünnte Salzsäure zeigt fast keine Einwirkung, Ammoniakwasser liefert allmählich einen dunklen Niederschlag und eine blaue Lösung. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff war die Verbindung einheitlich.

0.0732 g Sbst.: 0.0469 g CuO. — 0.1014 g Sbst.: 0.0188 g CO_2 . —
0.2391 g Sbst.: 0.7690 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{S}_7\text{Cu}_4$. Ber. C 4.77, Cu 50.60, S 44.63.

Gef. » 5.05, » 51.17, 50.46, » 44.65, 44.17.

Diese Formel leitet sich von der des Ammoniumsalzes, CS_3CuNH_4 , ab durch Ersatz zweier Ammoniumgruppen in zwei Molekülen gegen den Cuprisulfidrest = Cu_2S , dessen Zustandekommen auf den durch Bisulfid und die zur Hälfte ihrer Menge zerstörte Thiokohlensäure gebildeten Schwefel zurückzuführen ist.

Das normale Cuprothiocarbonat, CS_3Cu_2 , liegt dem nun folgenden Cyankaliumdoppelsalz zu Grunde, das zu den schönsten Verbindungen der anorganischen Chemie gehört.

Zur Darstellung werden 4 g der grünen Krystalle CS_3CuNH_4 in der Eiskälte durch 5 g reines Cyankalium und 40 g Wasser gelöst und das prachtvoll korallenrothe Filtrat mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte scheiden sich metallisch grün glänzende, blutroth durchsichtige, rhombische Krystalle aus. Diese sind je nach den specielleren Bedingungen ihrer Bildung schneesternähnliche Dendriten oder parallel auslöschende Prismen von starkem Pleochroismus: parallel der Prismenkante dunkelroth, senkrecht dazu undurchsichtig, oder bei vollkommener Ausbildung sechsseitige, öfters zu Rosetten vereinte, optisch zweiachsige Tafeln, durch deren Hauptfläche die erste Bisectrix heraustritt.

0.1423 g Sbst.: 0.0551 g CuO, 0.0610 g K₂SO₄. — 0.1395 g Sbst.: 0.2317 g BaSO₄. — 0.1332 g Sbst.: 0.0416 g CO₂, 0.0134 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.117 g N.



Ber. C 8.95, Cu 31.64, S 23.93, N 7.00, H 0.99, K 19.48.

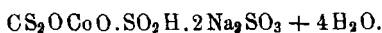
Gef. » 8.51, » 30.94, » 22.81, » 7.19, » 1.13, » 19.21.

Mit verdünnter Salpetersäure entwickelt das Salz Blausäure, auf einer Silbermünze entsteht nach dem Befeuchten mit Natronlauge ein Fleck von Schwefelsilber. Wasser und verdünnte Lauge lösen beim Erwärmen allmählich mit gelber Farbe, sind aber in der Kälte ohne Einwirkung.

Nach dem Vorhergehenden sind die Thiocarbonate des Kupfers relativ beständig und vertragen auch einen Umsatz mit wässrig gelösten Reagentien, ohne dabei, wie man hätte vermuthen können, sogleich zu Schwefelkupfer abgebaut zu werden.

Solche Beständigkeit ist auch dem eingangs erwähnten Kobalthiocarbonat, C₂S₇Co₂(NH₃)₆, eigen, wie aus der früheren Mittheilung¹⁾ hervorgeht. Hier soll nur das neuerdings dargestellte Natrium- resp. Kalium-Bisulfitderivat kurz beschrieben werden.

Die glänzend schwarzen Rhomboëder des Kobalthiocarbonates lösen sich in eiskaltem, concentrirt-wässrigen Natriumbisulfit beim Schütteln zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, aus der in der Kälte allmählich ein dunkelgrüner Niederschlag ausfällt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und eventuellen Umkrystallisiren erhält man ein dunkelgrünes, sammetglänzendes Krystallpulver, das aus flachen, gerade auslöschenden, von grün nach braun pleochroitischen Prismen besteht, die unter einem Winkel von 47° schief abgesechnitten sind.



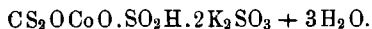
Ber. C 2.15, S 28.85, Co 10.60, Na 16.55, H 1.61.

Gef. » 1.88, » 28.81, » 10.72, 10.99, » 16.83, 16.22, » 1.54.

Die schweflige Säure wurde bestimmt durch Destilliren mit verdünnter Salzsäure, Auffangen in verdünnter Jodjodkaliumlösung und Wägen der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat. Daraus ergab sich, dass 16.80 pCt. Schwefel, also $\frac{3}{5}$ der Gesamtmenge, als Sulfit vorliegen.

In Anbetracht der complicirten Zusammensetzung ist es auffallend, dass die Verbindung aus reinem, warmem Wasser, worin sie sich mit tiefbrauner Farbe löst, umkrystallisirt werden kann, und dass bei Verwendung von Kaliumbisulfit ein bis auf den Krystallwassergehalt analoges Kaliumsalz entsteht. Auch dieses bildet grüne, doppeltbrechende, pleochroitische Prismen von der Zusammensetzung:

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 11, 381 [1896]; 14, 266 [1897].



Ber. C 1.99, S 26.58, Co 9.78, K 25.97, H 1.16.

Gef. » 1.68, » 26.95, » 10.04, » 25.81, » 1.12.

Specielle, physikalische Versuche ergaben, dass das Kobalt in diesen Salzen als dreiwertiges Atom mit den sauren Gruppen zusammenhängt, und daraus erhellt die auffallend grosse Tendenz dieses Metalls, mit den verschiedenartigsten Resten Complexe zu bilden, deren einfachste Vertreter im Kobalticyankalium und Kobaltikaliumnitrit wohlbekannt sind.

224. K. A. Hofmann und F. Höchtlen: Abnorme Verbindungen des Nickels.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. April 1903.)

Vor mehreren Jahren wurde bei Versuchen, Kohlenoxyd-Nickelsalze herzustellen, gefunden¹⁾, dass Leuchtgas unter gewissen Bedingungen aus ammoniakalischen Nickellösungen einen weissen, pulverigen Niederschlag abscheidet, der sich Cyan- und Benzolhaltig erwies. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, und auf Grund dieser Erkenntniss gelang es auch bald, diese sonderbare Substanz aus Nickelcyanür, Ammoniak und Benzol zu bereiten. Wir wollen nun hier unsere neuerlichen Resultate auf diesem Gebiete mittheilen.

Zur Darstellung löst man 5 g Nickelsulfat in 20 ccm Wasser und setzt in der Kälte eine Lösung von 2.5 g reinem Cyankalium in 10 ccm Wasser und dann 20 ccm concentrirtes Ammoniak zu. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Verweilen in der Eiskälte wird über Glaswolle abgesaugt und so eine klare, im auffallenden Lichte grüne, im durchfallenden rothe Flüssigkeit erhalten, die sich nach mehreren Tagen stahlblau färbt und bläuliche, treppenartig auf einander gelagerte Krystallblättchen abscheidet. Diese bestehen, wie die vollständige Analyse ergab, aus dem bisher nicht dargestellten kryst. Nickelcyanür: $\text{NiC}_2\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bevor nun dieses ausfällt, ist die frisch bereitete Lösung so lange mit 60-procentiger Essigsäure zu versetzen, bis eine eben bleibende schwache Trübung erscheint. Darauf wird Benzol zugegeben und

¹⁾ K. A. Hofmann und F. Kuspert, Zeitschrift f. anorg. Chemie 15, 204 [1897].