



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, gefunden<sup>1)</sup>, 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

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

einige Minuten lang geschüttelt. Der alsbald sich absondernde, pulverige, schwach bläulichweisse Niederschlag ist nach dem Waschen mit Ammoniakwasser, Alkohol und Aether über Aetznatron zu trocknen.

0.1920 g Sbst.: 0.0718 g NiO. — 0.0628 g Sbst.: 0.1076 g CO<sub>2</sub>, 0.0246 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 0.0289 g N.

Ni(CN)<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. C 46.60, H 4.37, N 20.40, Ni 28.50.

Gef. » 46.73, » 4.34, » 20.37, » 29.39.

Die schon früher (loc. cit.) ausgeführte Cyanbestimmung beweist das Vorhandensein von 2 Cyangruppen im Molekül.

Das Benzol entweicht nicht beim Trocknen oder Digeriren mit Alkohol und Aether, wird aber durch all' die Reagentien freigemacht, die das Molekül zersetzen, also durch Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge, Cyankaliumlösung, woraus folgt, dass eine specifische Bindung zwischen dem Nickelatom und dem Benzol nicht vorhanden ist. Dieses wird von dem Nickelcyanür mit Ammoniak, also dem Molekültheil NiCy<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub> festgehalten, und muss nach dessen Zerstörung freier werden, kann aber auch durch Ammoniak verdrängt und durch andere (cyclische) Moleküle ersetzt werden. Ammoniak in concentrirter Lösung liefert allmählich eine blaviolette Flüssigkeit, in der Benzoltröpfchen herumschwimmen, und die wahrscheinlich die Verbindung NiCy<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält. Stumpft man den Ammoniaküberschuss ab, so tritt wieder Benzol ein.

Man könnte nun glauben, das Benzol läge krystallinisch gebunden als Krystallbenzol vor, aber diese Annahme verträgt sich nicht mit der Thatsache, dass die Verbindung in völlig amorphem Zustande und doch von constanter Zusammensetzung entsteht, wenn die Bildung unter heftigem Schütteln sehr schnell erfolgt. Weder Cyan noch Ammoniak üben eine specifisch bindende Wirkung auf das Benzol aus, denn andere Cyanide von Schwermetallen ergaben, so viel ihrer auch unter gleichen Bedingungen geprüft wurden, nur negative Resultate. Wohl aber kann das Benzol durch andere cyclische Moleküle, wie Phenol oder Anilin, ersetzt werden, trotzdem diese wesentlich verschiedenen chemischen Charakter tragen.

Schüttelt man die eingangs erwähnte und zur Darstellung der Benzolverbindung gebrauchte, abgestumpft ammoniakalische Nickelcyanürlösung mit Anilin, so scheidet sich allmählich ein blass violettstichig weisser, körnig-pulvriger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ammoniakwasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Nach mehrtägigem Trocknen auf porösem Thon über Aetznatron trat vollkommene Gewichtconstanz ein.

0.1920 g Sbst.: 0.0668 g NiO. — 0.1408 g Sbst.: 0.2278 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Sbst.: 39.6 ccm N (8°, 724 mm).

Ni(CN)<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C 43.43, H 4.52, N 25.33, Ni 26.69.

Gef. » 44.12, » 5.21, » 25.58, » 27.49.

Beim trocknen Erhitzen färbt sich die Substanz grün, dann braun und zersetzt sich schliesslich unter Aufsprühen, wobei Ammoniak, Blausäure und Anilin entweichen, während eine voluminöse, schwarze Masse hinterbleibt, die endlich zu Nickeloxyd verbrennt. Aehnlich verhalten sich auch die beiden anderen, hier beschriebenen Verbindungen.

Wird bei der Darstellung statt Anilin Phenol verwendet, so entsteht gleichfalls ein bloss violettstichig weisses Pulver, das durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether vom überschüssigen Phenol befreit werden kann. Getrocknet wurde im Vacuum über Schwefelsäure während mehrerer Tage.

0.1578 g Sbst.: 0.2370 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Sbst.: 0.2384 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.1143 g Sbst.: 0.0358 g NiO. — 0.2042 g Sbst.: 34 ccm N (14°, 701 mm).

Ni(CN)<sub>2</sub>.NH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH.H<sub>2</sub>O. Ber. C 40.00, H 4.58, N 17.50, Ni 24.45.  
Gef. » 40.96, 40.24, » 4.64, 4.92, » 18.05, » 24.62.

Die Bildung, der Habitus und das Verhalten dieser drei Verbindungen mit Benzol, Anilin und Phenol ist so übereinstimmend, dass die speciellere chemische Natur dieser organischen Moleküle augenscheinlich keinen Einfluss übt auf das Zustandekommen und den Zusammenhalt des Ganzen. Daraus folgt im Einklang mit dem weiter oben Gesagten, dass man hier zur Erklärung dieser Verbindungen auf die Annahme stricter Valenzkräfte verzichten muss. Statt dessen geht es wohl an, im Sinne der von A. Werner entwickelten räumlichen Vorstellungen, das bekannte Nickelcyanür-Cyankalium NiCy<sub>4</sub>K<sub>2</sub> (mit der Coordinationszahl 4) als normalen Grenzfall der Raumerfüllung zu betrachten. Fehlen hierfür die zwei Cyankaliummoleküle, so entsteht eine Lücke, die durch Wasser, Ammoniak (2 Mol.) oder Ammoniak (1 Mol.) und Benzol resp. Phenol und Anilin ausgefüllt werden kann.

## 225. Volkmar Kohlschütter: Zur Kenntniss der Thioharnstoffmetallsalze.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 3. April 1903.)

Durch ältere Arbeiten von Reynolds, Maly, Claus u. A. ist bereits eine ansehnliche Zahl von Verbindungen des Thioharnstoffs mit Metallsalzen bekannt, von denen einzelne ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen, da in ihnen die mit dem Thioharnstoff verbundenen Salze wesentlich verändert oder geradezu unkenntlich ge-