

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 CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 0.0358 g NiO. — 0.2042 g Sbst.: 34 ccm N (14°, 701 mm).

Ni(CN)₂.NH₃.C₆H₅.OH.H₂O. 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 NiCy₄K₂ (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-

macht sind. Ueber ihre chemische Natur haben sich jedoch bis jetzt noch keine begründeten Vorstellungen gewinnen lassen; es liess sich nur vermuthen, dass Metallthioharnstoff-Complexe in ihnen vorhanden seien.

Kürzlich haben Rosenheim und Löwenstamm¹⁾ eine Abhandlung über die Thiocarbamidverbindungen einwerthiger Metallsalze veröffentlicht, in der sie ebenfalls diese Verbindungen als Salze complexer Kationen ansprechen, aber zu dem Schluss kommen, dass sich »über die Constitution dieser complexen Kationen eine fest begründete Ansicht noch nicht gewinnen lässt«.

Seit längerer Zeit mit Studien über Complexbildung beschäftigt, habe ich auch die Thioharnstoffmetallsalze zur Untersuchung herangezogen. Ueber die Resultate der noch nicht vollkommen abgeschlossenen Untersuchung soll später im Zusammenhang berichtet werden. Um indessen Hrn. Brittlebank, der mit einem Theil derselben beschäftigt ist, die ungestörte Fortführung seiner Arbeit zu ermöglichen, theile ich hier die Auffassung mit, zu der die Untersuchung zunächst für die Cuproverbindungen geführt hat. Soweit ich das Gebiet bis jetzt überblicken kann, gestatten die Cuproverbindungen von allen Thioharnstoffmetallsalzen den klarsten Einblick in die Constitution; sie stellen zudem einen für die ganze Klasse typischen und sehr instructiven Fall dar.

Die Thioharnstoffcuprosalze sind von Rathke²⁾ entdeckt und genauer untersucht worden. Rosenheim und Löwenstamm (l. c.) haben die Ergebnisse von Rathke in der Hauptsache revidirt und ergänzt, und die Verbindungen in die der bereits erwähnten Auffassung entsprechenden Formeln gebracht.

Das Wesentliche kann in dem Satz Rathke's zusammengefasst werden: »Kupferchlorür geht mit dem Schwefelharnstoff drei verschiedene Verbindungen ein, welche auf ein Molekül CuCl ein, zwei und drei Moleküle des Letzteren enthalten.«

Diese drei Salze stellen drei wohl zu unterscheidende Typen dar, zu denen alle anderen Verbindungen in Beziehung zu setzen sind.

Die Verbindung $\text{CuCl} \cdot 3\text{SCN}_2\text{H}_4$ erhielt ich, indem ich 9.85 g CuCl (1 Mol.) allmählich in eine Lösung von 22.8 g Thioharnstoff (3 Mol.) in 100 ccm Wasser von 70° eintrug, in grossen, bis mehrere Centimeter langen, quadratischen Prismen und Pyramiden.

$\text{CuCl} \cdot 3\text{SCN}_2\text{H}_4$ Ber. Cu 19.37, S 29.39.

Gef. » 19.84, » 28.90.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 62.

²⁾ Diese Berichte 17, 297 [1884].

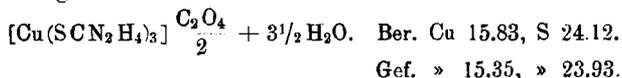
Ich habe mich vergeblich bemüht, die Anzahl der mit einem Molekül CuCl in Verbindung tretenden Moleküle Thioharnstoff zu erhöhen; bei noch so grossem Ueberschuss an Letzterem krystallisirte immer nur das Salz mit 3 Molekülen, und so muss dieses als der Grenztypus angesehen werden.

Aus dem Salz wurden alle anderen Verbindungen durch Einwirkung von Salzen oder Säuren erhalten. Sowohl Rathke wie Rosenheim und Löwenstamm gingen zum Unterschied davon hauptsächlich von den Cuprisalzen zur Darstellung ihrer Salze aus. Möglicherweise hängt es mit der veränderten Arbeitsweise zusammen, dass ich bei meinen Präparaten nicht die Zersetzlichkeit beobachten konnte, die jene Autoren einzelnen der ihrigen zuschreiben.

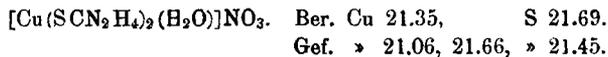
Die wasserlösliche Verbindung $\text{CuCl} \cdot 3\text{SCN}_2\text{H}_4$ enthält zweifellos ein complexes Kation und hat die Formel:



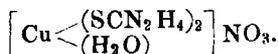
Durch Zusatz der berechneten Mengen verschiedener Alkalisalze zu der mässig verdünnten Lösung sind entweder sofort oder beim Einengen Salze dieses Complexes zu erhalten, die theilweise schon von Rosenheim und Löwenstamm beschrieben worden sind. Auch manche freie Säuren fällen direct die Salze aus. So wird auf Zusatz von Oxalsäure die gesammte Menge Kupfer und Thioharnstoff fast sofort in Form eines in glänzenden Blättchen krystallisirenden Salzes niedergeschlagen.



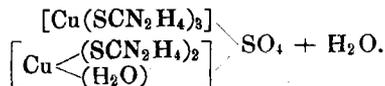
Dem gegenüber hat die Bestimmung der Leitfähigkeit durch Rosenheim und Löwenstamm mit dem abnormen Werth für $A = \mu_{1024} - \mu_{32} = 34.4$ ergeben, dass kein normal dissociirendes Salz eines einwerthigen Kations vorliegen kann. Dieses Resultat liess sich voraussehen. Versetzt man eine verdünntere Lösung (20 g im Liter) mit einer Lösung von Kaliumnitrat, so scheidet sich alsbald ein verfilztes Gemenge seidenfeiner, langer Nadeln ab. Auch verdünnte Salpetersäure ruft denselben Niederschlag hervor. Durch mässiges Erwärmen (70°) kann die Abscheidung ohne jegliche Zersetzung in der Flüssigkeit gelöst werden und krystallisirt dann vollkommen rein aus. — Schmp. 100°.



In dem Complex $[\text{Cu}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3]$ ist ein Molekül SCN_2H_4 gegen Wasser ersetzt worden und das Nitrat ist zu schreiben:



Auch dieser Complex bildet eine Reihe gut charakterisirter Salze, deren Beschreibung für später verspart wird. Als ein gemischtes Salz der beiden complexen Kationen ist das von Rathke, sowie von Rosenheim und Löwenstamm analysirte Sulfat aufzufassen:

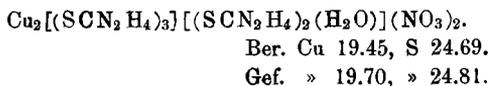


In der verdünnten Lösung des Chlorids ist danach das Salz $\left[\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{(SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{(H}_2\text{O)} \end{array} \right\rangle \right] \text{Cl}$ anzunehmen.

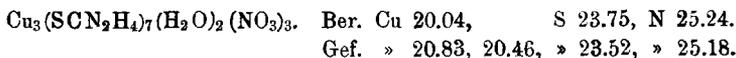
Wenn sich auch erwarten lässt, dass das neu gebildete complexe Kation eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit haben wird, so dürfte das doch kaum hinreichen, die rasche Zunahme von μ zu erklären. Jedenfalls wird das Chlorid $\left[\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{(SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{(H}_2\text{O)} \end{array} \right\rangle \right] \text{Cl}$ hydrolytisch gespalten; die abgespaltene Salzsäure wird vermuthlich zum Theil durch den zuerst aus dem Complex verdrängten Thioharnstoff neutralisirt, denn es tritt deutlich alkalische Reaction auf.

Noch ein weiterer Factor complicirt den Zustand der Lösung des Chlorids. Wie sich am Nitrat nachweisen lässt und wahrscheinlich auch für das Chlorid gilt, stellen sich durch Polymerisation bedingte Gleichgewichtszustände ein, die, wie wir von den Halogenverbindungen des Cadmiums her wissen, ebenfalls abnorm hohe Δ -Werthe veranlassen können.

Wird die Lösung des Chlorids (4 g in 100 ccm Wasser) mit der äquivalenten Menge Kaliumnitrat versetzt, so scheiden sich beim Einengen auf $\frac{1}{3}$ des Volumens kugelige Aggregate prismatischer Nadeln vom Schmp. 86—88° ab, die in wenig Wasser leicht löslich sind und eine Verbindung der Nitate beider Complexe darstellen:



Ein weiteres Polymerisationsproduct, die Verbindung eines Moleküls $[\text{Cu}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3]\text{NO}_3$ mit 2 Molekülen $\left[\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{(SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{(H}_2\text{O)} \end{array} \right\rangle \right] \text{NO}_3$ entsteht, wenn die Salpetersäurefällung der Chloridlösung in 80-proc. Sprit gelöst und mit Aether versetzt wird. Es scheiden sich feine, schimmernde Blättchen vom Schmp. 96° ab, die unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich Paralleloipede mit scharfem Umriss darstellen.



Die von Rosenheim und Löwenstamm beschriebene Verbindung $\left[\text{Cu}_2 \left\langle \begin{matrix} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_5 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{matrix} \right\rangle \right] (\text{NO}_3)_2$ ist wahrscheinlich ein Gemenge, da ja auch ausdrücklich ihre Unreinheit hervorgehoben wird.

Wird die Lösung des Salzes $[\text{Cu}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}$ mit verdünnter Salzsäure versetzt, so tritt sofort eine Abscheidung ein, die beim Stehen in mässiger Wärme rasch in einen schön krystallinen, nadeligen Körper vom Schmp. 165° übergeht.

$\text{CuCl} \cdot 2 \text{SCN}_2\text{H}_4$. Ber. Cu 25.25, S 25.55, N 22.36.
Gef. » 25.58, » 25.45, » 22.71.

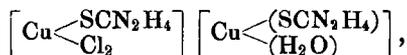
Die Verbindung wurde von Rathke und dann von Rosenheim und Löwenstamm durch Zusammenkrystallisiren äquimolekularer Mengen der Salze mit 3 und 1 Mol. Thioharnstoff erhalten. Sie löst sich nicht im Ueberschuss der Salzsäure und ist auch in concentrirter Chlorkaliumlösung ganz unlöslich. Das Salz stellt eine überhaupt ziemlich indifferente Verbindung dar, und es hat sich noch kein Beweis dafür erbringen lassen, dass in ihm ein complexes Kation vorhanden ist. Concentrirte Salzsäure liefert zunächst einen flockigen, watteähnlichen Körper, der auch schon beim Kochen mit Wasser entsteht.

Dieser Letztere enthält nur noch ein Molekül Thioharnstoff auf ein Molekül CuCl .

Er zeigt noch in charakteristischer Weise Eigenschaften des Kupferchlorürs. Bekanntlich löst sich dieses in Salzsäure und Lösungen von Chloriden auf, indem es Verbindungen bildet, welche die complexen Anionen CuCl_2^- und CuCl_3^{2-} enthalten¹⁾. Das Salz mit einem Molekül Thioharnstoff löst sich ebenfalls bei gelindem Erwärmen in starker Salzsäure, sowie, wengleich schwieriger, in gesättigter Chlorkaliumlösung; es liefert also offenbar auch complexe Anionen.

Aus der Lösung in starker Salzsäure fallen beim Verdünnen feine, faserige Nadelchen, die, wie schon Rathke angegeben hat, die Formel $\text{CuCl} \cdot \text{SCN}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ haben.

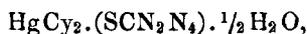
Die Verbindung ist aufzufassen als



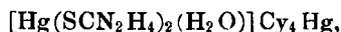
d. h. als Salz einer Thioharnstoffcuprochlorwasserstoffsäure mit dem Kation $\left(\text{Cu} \left\langle \begin{matrix} (\text{SCN}_2\text{H}_4) \\ (\text{H}_2\text{O}) \end{matrix} \right\rangle \right)^+$. Diese Auffassung wird gestützt durch entsprechende Verbindungen des Quecksilbercyanids, die von mir dargestellt worden sind und auf die noch zurückzukommen ist.

¹⁾ Vergl. Bodländer und Storbeck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1.

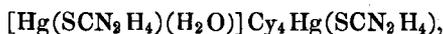
Es existiren nämlich zwei isomere Salze der Formel



die sich in ihrem Aussehen und Verhalten charakteristisch unterscheiden. Die Isomerie beider beruht auf »Coordinationsisomerie«¹⁾. Die eine Verbindung krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten, anscheinend rhombischen Tafeln, ähnlich wie Arragonit, und hat sehr wahrscheinlich die Formel

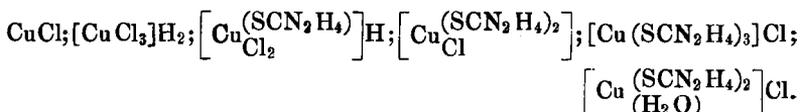


d. h. sie ist aufzufassen als Salz der Mercuricyanwasserstoffsäure mit dem complexen Kation $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{++}$; die andere bildet äusserst feine, atlasglänzende Schüppchen, die nach dem Absaugen eine sich talkartig anfühlende, schieferige Masse darstellen, und ist anzusehen als



d. h. als Salz einer Thioharnstoffmercuricyanwasserstoffsäure. Während bei der Ersteren beide Thioharnstoffmoleküle im Kation sitzen, sind sie in Letzterer auf Anion und Kation vertheilt. Das letztere Salz ist zum Unterschied von Ersterem in Chlorkaliumlösung löslich und entspricht der in Frage stehenden Cuproverbindung.

Die in Betracht kommenden Cuproverbindungen lassen sich in eine Reihe ordnen, die einen deutlichen Einblick in die die Complexbildung beherrschende Gesetzmässigkeit gestattet.



Durch Anlagerung von Salzsäure oder Chlorid an Kupferchlorür entsteht als Grenzfall ein zweiwerthiges Anion. Durch Zutritt eines Moleküls Thioharnstoff zu CuCl wird die Fähigkeit zur Anionbildung noch nicht aufgehoben; es entsteht ein einwerthiger, negativer Complex, als dessen Salz die Verbindung $\left[\text{Cu} \begin{array}{c} (\text{SCN}_2\text{H}_4) \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right] \left[\text{Cu} \begin{array}{c} (\text{SCN}_2\text{H}_4) \\ (\text{H}_2\text{O}) \end{array} \right]$ aufzufassen ist. Durch Anlagerung eines zweiten Moleküls Thioharnstoff entsteht eine indifferente Verbindung, die sich in Salzsäure u. s. w. nicht löst, also kein complexes Anion mehr bilden kann, und andererseits noch nicht das Verhalten eines complexen Kations zeigt. Dieses Letztere wird erst mit allen charakteristischen Eigenschaften entwickelt durch Zutritt eines dritten Moleküls Thioharnstoff, das seinerseits ohne wesentliche Aenderung seiner Natur gegen ein Molekül Wasser verwechselt werden kann.

¹⁾ Hantzsch, Zeitschr. für anorg. Chem. 19 106.

Nimmt man für das Cuproatom die Coordinationszahl 3 an, für die sich auch sonst Gründe geltend machen lassen, so ist in dieser Reihe die Werner'sche Regel schön erfüllt.

Damit wird auch wahrscheinlich, dass die Complexbildung in den Thioharnstoffmetallsalzen durch die »Nebervalenz« des Schwefelatoms erfolgt, doch behalte ich mir die weiteren Ausführungen hierüber für später vor.

Werner hat, als er die Theorie der Metallammoniaksalze entwickelte, ausführlich abgeleitet, dass Molekülen wie Ammoniak, Wasser u. s. w. die eigenartige Wirkung zukommt, die negativen Bestandtheile eines Metallsalzes vom Metallatom gewissermaassen abzudrängen. Dieses Abdrängen findet, wie sich an den Thioharnstoffcuproverbindungen deutlich zeigt, erst statt, wenn die Summe der negativen Reste und angelagerten Moleküle die Coordinationszahl überschreitet. Als natürliche Folgerung aus seiner Theorie hat Werner des weiteren die Ansicht ausgesprochen, dass jeder Dissociation erst eine Complexbildung vorausgehen müsse. Bei einfachen Metallsalzen besteht diese in einer Verbindung des dissociirbaren Stoffes mit dem dissociirenden Lösungsmittel, in wässriger Lösung also in einer Hydratisirung. Diese Anschauung gewinnt aus physikalisch-chemischen Gründen mehr und mehr an Boden, ohne dass man sich dabei immer der ersten chemischen Ableitung erinnert. Wenn nun thatsächlich eine Complexbildung die erste Stufe der Ionisation ist, so ist zu erwarten, dass durch Bedingungen, welche die Letztere einschränken oder verhindern, auch die Complexbildung verhindert wird.

Der Fall liess sich bei den Thioharnstoffcuproverbindungen leicht realisiren.

Rathke sowohl wie Rosenheim und Löwenstamm geben an, dass stark dissociirende, lösliche Chloride das Salz $[\text{Cu}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}$ aus der wässrigen Lösung unverändert ausfällen. Allerdings entsteht auf Zusatz von Chlorkalium etc. ein Niederschlag, dieser ist aber der Körper $[\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\rangle]$. Ich erhielt ihn aus der Lösung des Tri-thioharnstoffcuprochlorids (10 g in 250 ccm) durch Zusatz gesättigter Chlorkaliumlösung in schönen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 165°.

$\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\rangle$. Ber. Cu 25.25, S 24.82.

Gef. » 25.55, » 25.28.

Damit ist bewiesen, dass in der Lösung eines Salzes mit complexem Kation durch Zusatz eines Elektrolyten mit gleichem Anion nicht nur die Dissociation, sondern auch die Complexbildung des Kations rückgängig gemacht werden kann.