

531. K. A. Hofmann und F. Höchtlen: Krystallisirte Polysulfide von Schwermetallen.

[Mitth. aus dem chem. Lab. der kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1903.)

H. Schiff¹⁾ hat gefunden, dass die Alkalipentasulfide auf Zusatz von verdünnten Schwermetallsalzlösungen charakteristisch gefärbte, aber sehr leicht zersetzliche, amorphe Niederschläge liefern, von denen nur das Zink- und das Cadmium-Pentasulfid, ZnS_5 und CdS_5 , analysirt werden konnten. Relativ beständig und gut krystallisirt ist das Kupferammoniumpolysulfid von Peltzer²⁾, Bloxam³⁾ und Gescher⁴⁾, für das schliesslich die Formel $2 CuS_3 + (NH_4)_2S$ angenommen wurde, trotzdem die Analysen einen höheren Schwefelgehalt ergaben und die Existenz einer Cuprisulfidschwefelammonium-Doppelverbindung auffallend erscheinen musste, da einerseits das Kupfer vorzugsweise Cuprosulfide⁵⁾ liefert und andererseits Ammoniumsulfid von Schwefelmetallen wohl salzartig (Sulfosalze), aber nicht molekular gebunden wird.

Wir stellten nach der übrigens trefflichen Vorschrift von A. Gescher⁶⁾ das fragliche Sulfid aus ammoniakalischer Kupfervitriollösung und mehrfach Schwefelammonium dar und erhielten schön roth gefärbte, glänzende Prismen von paralleler Auslöschung und schönem Pleochroismus: Farbe parallel der Kante roth, senkrecht dazu orange. Die vollkommen einheitlichen (bei Vergrösserung 500) Krystalle wurden abgesaugt und auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure und über Aetznatron getrocknet.

0.1150 g Sbst.: 0.5008 g $BaSO_4$ (nach Carius' Methode). — 0.0978 g Sbst.: 0.4338 g $BaSO_4$ (nach Carius' Methode). — 0.1066 g Sbst.: 0.0399 g CuO . — 0.1454 g Sbst.: 0.0538 g CuO , 0.0126 g NH_4 . — 0.0732 g Sbst.: 0.00648 g NH_4 .

CuS_4NH_4 . Ber. Cu 30.29, S 61.09, NH_4 8.57.

Gef. » 29.91, 29.56, » 60.90, 59.79, » 8.66, 8.85.

Demnach ist das Atomverhältniss von Schwefel zu Kupfer nicht, wie bisher angenommen wurde, gleich 7 : 2, sondern gleich 4 : 1.

Um so gut wie möglich diese Substanz als Cuproverbindung zu charakterisiren, wurde sie in einer Kohlensäureatmosphäre mit concentrirter Salzsäure zersetzt; durch Zusage von überschüssigem Ammoniak entstand alsdann eine grüne Lösung, die sich erst an der Luft blau färbte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 115, 68.

²⁾ Ann. d. Chem. 128, 180.

³⁾ Journ. chem. Soc. 18, 94.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 141, 350.

⁵⁾ K. A. Hofmann und F. Höchtlen, diese Berichte 36, 1146.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 141, 353.

Am plausibelsten fasst man dieses rothe Sulfid auf als das Cuproammoniumsals des Vierfachschwefelwasserstoffs HS_4H , dessen Natriumsalz nach F. W. Küster ¹⁾ der wesentliche Bestandtheil der Natriumpolysulfidlösungen ist und sich durch relative Beständigkeit auszeichnet. Zur Klasse der Pentasulfide gehört das von uns neu aufgefundene Platinammoniumpolysulfid, $\text{PtS}_{15}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung wurde eine 25-procentige Lösung von Einfachschwefelammonium bei 30° mit Schwefelblumen gesättigt und in die abgekühlte Flüssigkeit eine 10-procentige Platinchloridlösung tropfenweise unter Umschütteln eingetragen, bis ein eben bleibender, röthlicher Niederschlag entstand. Aus dem purpurrothen Filtrat schieden sich bei 5° in einem verschlossenen Kolben nach 2—3 Tagen rothe, schön glänzende Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und mehrere Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

So erhält man völlig einheitliche, rothe, rhombische Pyramiden mit Pinakoidflächen, domatischen Endflächen und Basis, von gerader Auslöschung.

0.1158 g Sbst.: 0.5500 g BaSO_4 (nach Carius). — 0.1102 g Sbst.: 0.5202 g BaSO_4 (nach Carius). — 0.1014 g Sbst.: 0.0262 g Pt. — 0.0590 g Sbst.: 0.0152 g Pt. — 0.0838 g Sbst.: 3 ccm N (19°, 713 mm).

$\text{PtS}_{15}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 26.04, S 64.30, N 3.75.
Gef. » 25.76, 25.83, » 65.21, 64.81, » 3.86.

Dieses Sulfid ist in trockenem Zustande sehr beständig; löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, wird aber von Aether nicht aufgenommen und kann mit Schwefelkohlenstoff ohne Zersetzung gewaschen werden.

Wie vorhin angegeben wurde, entsteht diese Verbindung durch Einwirkung von Platinchlorid (PtCl_6H_2) auf die mit Schwefel gesättigte Schwefelammoniumlösung. Diese enthält nach der geläufigen Ansicht das Pentasulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, dessen Schwefelketten die Chloratome des Platinchlorids ersetzen, wobei aber nicht das einfache Platinipentasulfid ($\text{Pt}^{\ddagger}(\text{S}_5)_2$), sondern das Ammoniumsals der Säure entsteht, dessen Structur am klarsten durch die Formel $\text{S}_5:\text{Pt}:(\text{S}_5\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird.

Interessant ist die sich hier aufdrängende Tendenz des 4-werthigen Platins, trotz der complicirten negativen Reste, doch noch wie in den einfachen Fällen (PtCl_6H_2 etc.) als Centralatom einer Säure zu wirken.

Aehnlich scheint sich in dieser Hinsicht das Gold zu verhalten, denn bei der Einwirkung von Goldchlorid auf Ammoniumpolysulfidlösung

¹⁾ Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Aerzte 1901, 121—126.

entsteht in der Kälte allmählich eine Verbindung, die nach den bisherigen (noch zu ergänzenden) Analysen die Zusammensetzung AuS_3NH_4 hat. Sie besteht aus gelben, parallel auslöschenden, flachen, rhombischen Prismen und soll demnächst näher beschrieben werden.

Einstweilen lässt sich aus den mitgetheilten Thatsachen der Schluss ziehen, dass im Gegensatz zu den undurchsichtigen, altbekannten Sulfiden der Schwermetalle Cu, Au, Pt, deren Polysulfidammoniumsalze nur auswählende, nicht vollständige Lichtabsorption bewirken: CuS_4NH_4 im durchfallenden Lichte roth resp. orange, $\text{PtS}_{15}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ roth durchsichtig, AuS_3NH_4 gelb durchsichtig.

Dass diese Lichtdurchlässigkeit von der nur halbseitigen Schwefelmetallbindung und nicht von der grösseren Anzahl der Schwefelatome herrührt, geht aus dem Beispiel des gleichfalls neu aufgefundenen Thalliumpentasulfides, Tl_2S_5 , hervor, denn dieses ist undurchsichtig schwarz.

Zur Darstellung trägt man in eine gesättigte Ammoniumpolysulfidlösung (wie bei der Platiuverbindung bereitet) so lange Thalliumchlorür ein, bis ein reichlicher, grüner Niederschlag entstanden ist. Dann lässt man, ohne zu filtriren, im verschlossenen Kolben mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Die ausgeschiedenen, glänzenden Krystalle werden abgesaugt, mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen, dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. So erhält man vollkommen einheitliche, schwarze, glänzende, undurchsichtige, kurzprismatische Krystalle.

0.1208 g Sbst.: 0.2580 g BaSO_4 . — 0.1018 g Sbst.: 0.2154 g BaSO_4 . —
0.1090 g Sbst.: 0.1282 g TlJ , 0.2306 g BaSO_4 .

Tl_2S_5 . Ber. Tl 71.83, S 28.17.

Gef. » 72.52, » 29.33, 29.05, 29.04.

Das Thallium wurde nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Einschlussrohr als Jodür¹⁾ bestimmt. Nach unserer Ansicht liegt kein Grund vor, die Formel Tl_2S_5 auf mehrwerthiges Thallium zurückzuführen, obwohl man gut charakterisirte Sulfide mit dreiwertigem Thallium kennt²⁾, wie z. B. das Kaliumsulfothalliat, TlS_2K (dunkelcochenillerothes Krystallpulver); aber diese Verbindungen entstehen beim trocknen Zusammenschmelzen von Thalliumsalzen mit Alkalicarbonaten und Schwefel, nicht bei gewöhnlicher Temperatur und in wässriger Lösung, wie unser Sulfid. Dieses fassen wir auf als das Thallosalz des Fünffachschwefelwasserstoffs.

¹⁾ Baubigny, Compt. rend. 113, 544 [1891].

²⁾ R. Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] 9, 209; 10, 55.