

40. K. A. Hofmann und K. L. Gonder: Verbindungen von
Wismuthsalzen mit Thioharnstoff.

[Mittheilung a. d. chem. Labor. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften z. München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In letzter Zeit sind die Kenntnisse von den Thioharnstoffmetallsalzen besonders durch zwei Mittheilungen wesentlich bereichert worden. A. Rosenheim und W. Löwenstamm¹⁾ untersuchten die Thiocarbamide von einwerthigem Kupfer, Silber, Thallium und Alkalimetallen, während V. Kohlschütter²⁾ ausser den Cuprosalzen auch einige hierher gehörige Quecksilberverbindungen in den Bereich seiner Studien über Complexbildung zog.

Wir wollen keineswegs die von den citirten Autoren geplante Fortführung dieser für den Ausbau der Werner'schen Theorie wichtigen Arbeiten beschränken, sondern wir theilen hier nur unsere zur Charakteristik des Wismuths dienenden Resultate mit, auf deren Ausarbeitung im Sinne der Coordinationslehre wir aber verzichten.

Unsere Absicht ging dahin, gut krystallisirende Wismuthverbindungen herzustellen, die eine Trennung von dem noch immer räthselhaften Polonium der Curie's ermöglichen sollten. Geeignet erschienen für diesen Zweck die Einwirkungsproducte von Thioharnstoff auf Wismuth-Nitrat und -Chlorid.

Setzt man zu einer alkoholischen Aufschlämmung von kryst. Wismuthnitrat (im Ueberschuss) unter Umrühren eine gesättigte, alkoholische Thioharnstofflösung, so tritt schon in der Kälte der Umsatz ein. Die gelbgrüne, filtrirte, alkoholische Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure citronengelbe Blättchen aus, die mit Alkohol gewaschen, auf Thon gepresst und dann im Vacuum getrocknet wurden.

0.1524 g Sbst.: 0.1908 g BaSO₄. — 0.1524 g Sbst.: 0.0678 g Bi₂S₃. —
0.1422 g Sbst.: 24.6 ccm N (1 L = 1.1164 g). — 0.1779 g Sbst.: 31.2 ccm N
(1 L = 1.1074 g). — 0.1398 g Sbst.: 0.0314 g CO₂. — 0.1086 g Sbst.: 0.0202 g
H₂O.

BiC₃S₃N₃H₁₃O₇. Ber. Bi 36.08, C 6.23, S 16.64, N 19.38, H 2.27.
Gef. » 36.15, » 6.12, » 17.10, » 19.31, 19.42, » 2.09.

Nach diesem Analysenresultat kann man das Salz auffassen als eine Molekülverbindung von basischem Wismuthnitrat mit drei Molekülen Thioharnstoff, entsprechend der Formel Bi(CSN₂H₄)₃(NO₃)₂OH.

Dieses Salz löst sich leicht in wenig Wasser, auch in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen farblos wird.

¹⁾ Zeitschrift anorg. Chem. 34, 62 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1151 [1903].

Ammoniak oder Natronlauge bringen in der wässrigen Lösung einen schwach gelb gefärbten Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen roth und dann rothbraun färbt. Setzt man zur wässrigen Lösung ein wenig Chlornatrium, so entsteht eine citronengelbe Fällung, die bei überschüssigem Kochsalz wieder verschwindet.

Erwärmt man die Mischung von krystallisirtem Wismuthnitrat mit Alkohol auf ca. 70° und fügt unter fortwährendem Umrühren so viel Thioharnstoff zu, bis eine klare, dunkelrothe Lösung entsteht, dann erhält man nach dem Abkühlen prächtig rothgefärbte, prismatische Krystalle des triklinen Systems. Diese wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.1220 g Sbst.: 0.1777 g BaSO₄. — 0.1410 g Sbst.: 0.2060 g BaSO₄, 0.0571 g Bi₂S₃. — 0.1432 g Sbst.: 28.8 ccm N (1 L = 1.1142 g). — 0.1212 g Sbst.: 0.0360 g CO₂, 0.0342 g H₂O.

Bi₄S₄N₁₀H₁₅O₆. Ber. Bi 32.79, C 7.548, S 20.16, N 22.06, H 2.38.
Gef. » 32.91, » 8.10, » 20.01, 20.06, » 22.41, » 3.13.

Danach erscheint diese Verbindung als ein Salz der vorhergehenden insofern, als die Wismuthhydroxylgruppe des Letzteren mit einem Molekül Thioharnstoff von der tautomeren, sauren Form C(:NH)(NH₂)SH unter Wasseraustritt reagirt hat, entsprechend der Formel Bi(CSN₂H₄)₃(NO₃)₂.CS.N₂H₃.

Diese rothen Krystalle lösen sich in warmem Wasser mit gelber Farbe. Auf Zusatz von wenig Chlornatrium entsteht ein gelber Niederschlag, der im Ueberschuss dieses Salzes unter Entfärbung wieder verschwindet. Kocht man die wässrige Lösung, so tritt allmählich eine Trübung auf, die schliesslich als Wismuthsulfid niederfällt.

Bringt man das Wismuthnitrat bei Gegenwart von Wasser, also das Gemisch von basischem Nitrat und saurer Lösung mit einer hinreichenden Menge von Thioharnstoff zusammen, so löst sich, besonders beim Erwärmen auf ca. 80°, das basische Salz auf, und aus dem tiefrothen Filtrat scheiden sich beim Verdunsten im Vacuum rothgefärbte, schön ausgebildete Krystalle des triklinen Systems vom Habitus des Kupfervitriols ab. Diese wurden zur Entfernung kleiner Schwefeltheilchen mit absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und danach auf porösem Thon im Vacuum getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.0544 g Bi₂S₃. — 0.2448 g Sbst.: 0.0846 g Bi₂S₃. — 0.2105 g Sbst.: 42.2 ccm N (1 L = 1.1226 g). — 0.1594 g Sbst.: 32 ccm N (1 L = 1.1105 g). — 0.2530 g Sbst.: 0.0788 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

Bi₅S₅N₁₂O₇H₂₁. Ber. Bi 28.56, C 8.22, N 23.07, H 2.90.
Gef. » 29.12, 29.14. » 8.49, » 22.50, 22.29, » 2.57.

Da diese Verbindung in wässriger Flüssigkeit entsteht, so ist anzunehmen, dass ein mit 5 Molekülen Thioharnstoff vereinigt basisches Nitrat vorliegt, im Sinne der Formel Bi(CSN₂H₄)₅(NO₃)₂OH.

Aehnlich dem Wismuthnitrat verhält sich auch das Chlorid in alkoholischer oder wässriger Mischung gegen Thioharnstoff.

In absolutem Alkohol bildet sich eine gelbgrüne, dann orange-farbene Lösung, aus der bald kleine Rosetten ausfallen. Diese entfernt man, um Beimengung von später auftretenden, rothen, kugelig vereinten Nadeln zu vermeiden, möglichst bald aus der Flüssigkeit, und wäscht diese mit kaltem, absolutem Alkohol fort. Zur Analyse wurde die vacuumtrockne Substanz verwendet.

0.2169 g Sbst.: 0.1181 g Bi_2S_3 . — 0.1216 g Sbst.: 0.0678 g Bi_2S_3 . — 0.2030 g Sbst.: 0.0437 g CO_2 , 0.0371 g H_2O . — 0.1917 g Sbst.: 0.2143 g BaSO_4 . — 0.1216 g Sbst.: 0.1408 g BaSO_4 . — 0.1266 g Sbst.: 0.1163 g AgCl . — 0.1320 g Sbst.: 14.7 ccm N (1 L = 1.1078 g). — 0.2272 g Sbst.: 25.2 ccm N (1 L = 1.1045 g).

$\text{BiC}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_8\text{Cl}_3$. Ber. Bi 44.64, C 5.139, S 13.73, Cl 22.77,
Gef. » 44.24, 45.3, » 5.87, » 15.38, 15.9, » 22.71,
Ber. N 11.99. H 1.73.
Gef. » 12.25, 12.33, » 2.05.

Nach Bildungsweise und Zusammensetzung enthält diese Substanz ein Molekül Wismuthchlorid mit 2 Molekülen Thioharnstoff verbunden, entsprechend der Formel $\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_3$. Dass hier das Wismuth nicht als basisches, sondern als normales Chlorid auftritt, ist wenig auffällig, da ja die Bildung in alkoholischer Lösung erfolgte; dass aber auch in wässriger Mischung die ausgesprochene Tendenz des Wismuthchlorids zur Hydrolyse durch Thioharnstoff aufgehoben wird, ist sehr merkwürdig. Setzt man nämlich zu der aus Oxychlorid und saurer Lösung bestehenden Aufschlammung des Wismuthchlorids in Wasser unter Erwärmen und Umrühren Thioharnstoff, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure sich prächtig roth schillernde, doppeltbrechende Kryställchen des monoklinen Systems abscheiden, denen sich später gelbe Körnchen beimengen. Diese entfernt man durch warmen Eisessig und trocknet die rothen Krystalle im Vacuum.

0.2384 g Sbst.: 0.1132 g Bi_2S_3 . — 0.1478 g Sbst.: 0.0382 CO_2 , 0.0304 g H_2O . — 0.1154 g Sbst.: 0.1444 g BaSO_4 . — 0.2384 g Sbst.: 0.1870 g AgCl . — 0.1466 g Sbst.: 20.8 ccm N (1 L = 1.1029 g).

$\text{BiC}_3\text{S}_3\text{N}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3$. Ber. Bi 38.39, C 6.63, S 17.70, Cl 19.58, N 15.46, H 2.23.
Gef. » 38.59, » 7.05, » 17.18, » 19.39, » 15.65, » 2.31.

Trotzdem diese Substanz in wässriger Flüssigkeit entsteht, enthält sie doch das normale Wismuthchlorid verbunden mit 3 Molekülen Thioharnstoff nach der Formel $\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3$.

Die beiden, soeben beschriebenen Wismuthchloridthioharnstoffverbindungen sind in Alkohol oder Wasser so gut wie unlöslich, werden aber von verdünnter Salzsäure mit grünlich-gelber Färbung aufge-

nommen. Diese verschwindet auf Zusatz von rauchender Salzsäure und tritt beim Verdünnen mit Wasser wieder auf.

Aus dem Vorhergehenden folgt die Möglichkeit, die leicht hydrolytischen und deshalb schlecht krystallisirbaren Wismuthsalze aus wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer gut charakterisirten Thioharnstoffverbindungen abzuscheiden, und wir hoffen, dass sich hierauf eine Methode gründen lässt, mittels deren die Frage nach dem von Marckwald's Radiotellur anscheinend verschiedenen Polonium der Curie's gelöst werden kann.

41. K. A. Hofmann und F. Höchtl en: Krystallisirte Polysulfide von Schwermetallen.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Unsere frühere¹⁾ Untersuchung betraf das schon länger bekannte, aber unrichtig gedeutete Einwirkungsproduct von gelbem Schwefelammonium auf ammoniakalische Kupferlösung und die in ähnlicher Weise aus Platinchlorid oder Thalliumchlorür entstehenden Verbindungen: sämmtlich schön krystallisirte Polysulfide von den Formeln



Neuerdings fanden wir, dass auch Gold, Palladium, Iridium und in beschränkter Weise auch Wismuth analoge, sehr gut charakterisirbare Körper dieser Klasse liefern, wenn die Versuchsbedingungen nur wenig variirt werden.

Stets wurde als Ausgangsmaterial gelbes Schwefelammonium verwendet, das durch Sättigen einer 25 procentigen Lösung von Einfachschwefelammonium mit Schwefelblumen bei ca. 30° bereitet war.

Goldammoniumpolysulfid, AuS_3NH_4 ²⁾.

Zur Darstellung trägt man in die Ammoniumpolysulfidlösung unter fortwährendem Umschütteln verdünntes, wässriges Goldchlorid (10-procentig) ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelbraun und lässt bald darauf einen gelben, feinpulverigen Niederschlag fallen; dann setzt man noch einige Tropfen der Goldlösung zu und lässt, ohne abzufiltriren, mehrere Tage lang bei ca. + 5° ruhig stehen. So

¹⁾ Diese Berichte 36, 3090 [1903].

²⁾ Vorläufig erwähnt wurde diese Verbindung von uns schon loc. cit. S. 3092.