

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 charakterisirebare 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.

erhält man kleine, glänzende, gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als flache, rhombische Prismen von paralleler Auslöschung erscheinen. Diese werden, nach der Entfernung der Mutterlauge, mit Schwefelkohlenstoff und Aether von eventuell anhängenden Spuren freien Schwefels befreit.

Bei der Analyse wurde der Schwefel nach der Carius-Methode oxydirt, das Gold durch Glühen und der Stickstoff nach Dumas bestimmt.

0.1084 g Sbst.: 0.2460 g BaSO_4 . — 0.1280 g Sbst.: 0.0816 g Au. — 0.1156 g Sbst.: 4.3 ccm N (14°, 710.9 mm).

AuS_3NH_4 . Ber. Au 63.32, S 30.88, N 4.50.
Gef. » 63.75, » 31.16, » 4.09.

Zwar lässt sich nicht mit voller Bestimmtheit entscheiden, ob hier eine Auri- oder eine Auro-Verbindung vorliegt; aber die sonst gegen Goldchlorid sich äussernde reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs lässt annehmen, dass das Gold auch in unserem Falle einwerthig auftritt und als Auroatom eine dreifache Schwefelkette hält, die ihrerseits noch die Ammoniumgruppe bindet, im Sinne der Formel $\text{Au}_3\text{S}_3\text{NH}_4$. Interessant ist hier die Analogie zwischen Gold und Kupfer; denn auch dieses liefert, wie wir früher¹⁾ gezeigt haben, ein Polysulfidsalz mit einwerthigem Metall und Ammonium von der Formel $\text{Cu}_3\text{S}_3\text{NH}_4$.

Um nun festzustellen, ob unter anderen Bedingungen nicht doch ein Aurisulfid entstehen kann, wurde Goldchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt und zwar in absolut ätherischer Lösung, da bei Gegenwart von Wasser bekanntlich²⁾ nur Aurosulfid oder Auroaurisulfid erhalten worden sind. Wir fanden, dass auf Zusatz von trockenem, in Aether gelöstem Schwefelwasserstoff zur Aether-Goldchlorid-Lösung ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether und Trocknen im Vacuum ziemlich annähernd die Zusammensetzung eines Aurisulfides besitzt.

0.1488 g Sbst.: 0.1200 g Au, 0.2360 g BaSO_4 . — 0.1098 g Sbst.: 0.0879 g Au, 0.1734 g BaSO_4 .

Au_2S_3 . Ber. Au 80.40, S 19.61.
Gef. » 80.64, 80.04, » 21.78, 21.68.

Ein Versuch, auf ähnlichem Wege das Platinisulfid herzustellen, hatte nur wenig günstigen Erfolg. Zwar fällt beim Sättigen von absolut-alkoholischer Platinchloridlösung mit trockenem Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag aus, der sich durch Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Diese Berichte 36, 3090 [1903].

²⁾ Berzelius, Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, 1013; Levol, Ann. chim [3] 30, 356.

von beigemengtem Schwefel befreien lässt, aber dennoch stimmen die Analysen nur sehr annähernd auf die Formel PtS_3H_2 .

Es ist überhaupt beachtenswerth, dass die Elemente Kupfer, Platin, Gold und, wie wir weiter unten noch sehen werden, auch Iridium und Palladium beim Fällen ihrer Lösungen mit Schwefelwasserstoff nur schlecht charakterisierbare, dunkle, amorphe Sulfide liefern, während bei Anwesenheit von gelbem Schwefelammonium die krystallisirten, durchsichtigen und schön gefärbten Metallammoniumpolysulfide entstehen.

An das schon früher beschriebene¹⁾ Platinammoniumtripentasulfid, $\text{PtS}_{15}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, reiht sich die Iridiumverbindung, $\text{IrS}_{15}(\text{NH}_4)_3$, die gleich jenem gut krystallisirt und nur, entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metallatome, sich durch die Anzahl der gebundenen Ammoniumgruppen wesentlich unterscheidet.

Zur Darstellung wird eine wässrige, ca. 10-procentige Iridiumtrichloridlösung zu dem Ammoniumpolysulfid (siehe vorher) unter fortwährendem Umrühren gesetzt, bis in der tiefrothen Flüssigkeit eine eben bleibende Trübung entsteht; dann lässt man das Gemisch im verschlossenen Kolben mehrere Monate lang bei ca. 5° stehen. In dieser Zeit haben sich grosse, braune, octaëdrische Krystalle ausgeschieden, die man von den beigemengten gelben Flocken durch Schlämmen leicht trennen kann. Eventuell noch vorhandene, orange-farbene Krystallplättchen lassen sich bei der Grösse unserer Krystalle ohne Mühe auf mechanischem Wege entfernen.

Nach der freundlichen Mittheilung des Hrn. Dr. Steinmetz, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, gehören die bis 4 mm dicken, dunkelrothbraunen, octaëdrischen Krystalle zum tetragonalen System.

Verhältniss $a : b = 0.915 : 1$.

Beobachtete Flächen: $o = \{111\}$; $c = \{001\}$.

Winkeltabelle:

$$c : o = (001) : (111) = 52^\circ 18'$$

$$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 68^\circ 24'$$

In dünnen Schichten scheinen die Krystalle roth durch und zeigen, senkrecht zur Axe geschliffen, zwischen gekreuzten Nikols im convergenten Licht ein dunkles Kreuz. Spaltbarkeit liess sich nicht erkennen.

0.1102 g Sbst.: 0.0283 g Ir. — 0.1982 g Sbst.: 0.0521 g Ir. — 0.1702 g Sbst.: 0.8148 g BaSO_4 . — 0.1052 g Sbst.: 5 ccm N (14° , 720 mm). — 0.0730 g Sbst.: 3.5 ccm N (13° , 713 mm).

$\text{IrS}_{15}(\text{NH}_4)_3$. Ber. Ir 26.51, S 66.07, N 5.78.

Gef. » 26.29, 25.68, » 65.74, » 5.31, 5.29.

¹⁾ Hofmann und Höchtlen, diese Berichte 36, 3091 [1903]

An dem inneren Aufbau dieser Verbindung kann kein Zweifel bestehen: das Iridium fungirt hier wie in zahlreichen anderen Fällen als dreiwertiges Element, das durch Vermittelung von drei Pentasulfidketten drei Ammoniumgruppen bindet, entsprechend der Formel $\text{Ir} : (\text{S}_5 \cdot \text{NH}_4)_3$.

Das Palladiumammonium-dipenta-mono-sulfid, $\text{PdS}_{11}(\text{NH}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus einer mit Palladiumchlorür-Chlorkalium bis zur bleibenden Trübung versetzten Ammoniumpolysulfidlösung nach dem Filtriren und mehrwöchentlichen Stehen bei ca. 5° in kugelig vereinten, feinen, glänzenden Nadelchen ab, die eine schön gelbrothe Oberflächenfarbe zeigen. Zur Reinigung wäscht man die abgesaugten Kryställchen mit Sprit, Aether und Schwefelkohlenstoff und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure während mehrerer Stunden.

0.1222 g Sbst.: 0.0256 g Pd, 0.6282 g BaSO_4 . — 0.1180 g Sbst.: 0.6046 g BaSO_4 . — 0.1222 g Sbst.: 5.6 ccm N (14° , 722 mm).

$\text{PdS}_{11}(\text{NH}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Pd 21.03, S 70.02, N 5.55.
Gef. » 20.95, » 70.59, 70.36, » 5.11.

Vergleicht man nach dem Aeusseren dieses Polysulfid mit dem Natriumsulfopalladat, PdS_3Na_2 , von Schneider¹⁾, so fällt auf, dass dieses fast undurchsichtig, röthlich bleigrau, also viel dunkler gefärbt ist als jenes. Durch die Steigerung in der Anzahl der Schwefelatome des Moleküls wird also die Lichtabsorption vermindert und die Färbung aufgehellt.

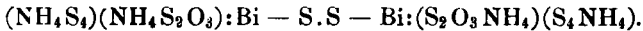
Wesentlich anders als bei den bisher erwähnten Metallen verläuft die Einwirkung von Wismuthchlorid auf Ammoniumpolysulfid. Verwendet man wässrige Flüssigkeiten, so entsteht nur das bekannte Sulfid Bi_2S_3 neben freiem Schwefel. Giebt man aber zu einer absolut-alkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung unter Umschütteln allmählich eine Lösung von Wismuthchlorid in absolutem Alkohol, sodass schliesslich das Polysulfid noch im Ueberschuss bleibt, dann erhält man nach mehreren Stunden bei ca. 5° glänzend schwarze, vollkommen undurchsichtige Krystalle von kurzprismatischem Habitus. Nach dem Absaugen wurde diese Substanz mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1802 g Sbst.: 0.0900 g Bi_2S_3 , 0.5582 g BaSO_4 . — 0.1818 g Sbst.: 0.5662 g BaSO_4 . — 0.2508 g Sbst.: 0.0372 g H_2O , kein CO_2 . — 0.1386 g Sbst.: 6.8 ccm N (10° , 713.5 mm).

$\text{Bi}_2\text{S}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{H}_{16}$. Ber. Bi 40.33, S 43.41, N 5.43, H 1.54.
Gef. » 40.58, » 42.53, 42.76, » 5.51, » 1.64.

¹⁾ Pogg. Ann. 141, 519.

Da weder Chlor noch Kohlenstoff nachgewiesen werden konnten, so lässt sich annehmen, dass die Verbindung Sauerstoff in Form von Thiosulfatresten enthält, woraus die Constitution im folgenden Sinne abgeleitet werden kann:



Diese Formel ist berechtigt, wenn man bedenkt, dass aus Polysulfiden bei der Einwirkung von Luftsauerstoff Thiosulfate entstehen, und dass diese, wie bekannt, mit Wismuthsalzen sehr beständige Verbindungen liefern.

42. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Lichtempfindliche Bleisalzlösungen.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Während unserer Arbeiten über das radioactive Blei machten wir die Beobachtung, dass Lösungen von Chlorblei in Natriumthiosulfat am Lichte bisweilen schön mennigrothe Abscheidungen liefern, während im diffusen Licht oder im Dunkeln nur schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Wir haben diese Erscheinungen weiter verfolgt und die Natur der im Lichte entstehenden rothen Verbindungen ermittelt. Dabei ergab sich zunächst, dass nur bei Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodan-Salz, und nur bei Anwendung verdünnter Lösungen schön gefärbte Niederschläge sich bilden, die aus Halogenbleipolysulfiden bestehen.

Als Ausgangsmaterialien dienten a) eine aus krystallisiertem, gewöhnlichem Chlorblei bereitete, kalt gesättigte, wässrige Lösung von ca. 1:100 Gehalt und b) eine Natriumthiosulfatlösung, die 4 g krystallisiertes Salz in 100 ccm enthält.

Durch Vermischen von a) und b) im Verhältniss von 1:1.5 entsteht eine farblose Flüssigkeit, die man in den ca. $\frac{1}{2}$ cm weiten Zwischenraum zweier in einander gestellter Bechergläser bringt, deren inneres mit Eis gefüllt wird. Setzt man dieses System dem directen Sonnenlichte aus, so zeigt sich bald eine röthliche Trübung, die nach einigen Stunden als rother Ueberzug an der Innenwand des äusseren Glases haftet. Während der ganzen Expositionsdauer soll die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen, da sonst die Abscheidung dunkler wird und schliesslich in Schwefelblei übergeht. Dies findet auch statt, wenn man das Ganze nachträglich im Dunklen stehen