

Zur Kenntnis der komplexen Metall-Thioharnstoffsalze IV

Direkter Ersatz des Kupfers im Trithioharnstoffcuprochlorid durch andere Metalle

Von

GEORG WALTER und ERNST STORFER

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1934)

Es wurde beobachtet, daß metallisches Zink schon in der Kälte, noch schneller in der Wärme aus einer wässrigen oder alkoholischen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides metallisches Kupfer auf seiner Oberfläche niederschlägt. Wie später festgestellt, ist die gleiche Beobachtung schon von RATHKE¹, dem ersten Bearbeiter des Trithioharnstoffcuprochlorides, gemacht worden. In Wasser geht die Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoffgas einher. Es wurden nun systematische Versuche mit folgenden Metallen angestellt, die entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe angeordnet sind: Magnesium, Mangan, Zink, Chrom, Eisen, Kadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Arsen, Silber, Quecksilber.

Mg: Durch die starke Zersetzung des Wassers in Gegenwart von Magnesiummetall wird schon in kurzer Zeit eine so hohe Alkalität erreicht, daß die Thioharnstoffkomplexverbindung sich unter Schwarzfärbung zersetzt.

Mn: Auch hier erfolgt in Wasser Zersetzung unter Schwarzfärbung, in alkoholischer Lösung konnte jedoch eine Verbindung von der Formel: $\text{MnCl}_2 + 10 \text{ Thi}$ gefaßt werden.

Zn: In alkoholischer Lösung konnte die Verbindung: $\text{ZnCl}_2 + 10 \text{ Thi}$ erhalten werden.

Cr: In Wasser erfolgt wohl Einwirkung unter Kupferabscheidung, die intermediär gebildete Chromverbindung zersetzt sich jedoch alsbald (unter Grünfärbung der Lösung) in Chromchlorid und Thioharnstoff. In Alkohol kommt es scheinbar zu keiner Reaktion.

¹ B. RATHKE, Ber. D. ch. G. 14, 1881, S. 1774; 17, 1884, S. 297.

Fe: Eisen verhielt sich ganz ähnlich wie Chrom (Zersetzung in wässriger, bzw. keine Reaktion in alkoholischer Lösung).

Cd: Sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung tritt Ersatz des Kupfers ein. Der erhaltenen Komplexverbindung, die sich aus Wasser umkristallisieren ließ, kommt die Formel $2 \text{CdCl}_2 + 5 \text{Thi}$ zu.

Co: Sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung erfolgt der Metallaustausch; die entstandene Verbindung konnte infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht gefaßt werden.

Ni: Nur in wässriger Lösung tritt merkliche Reaktion ein; das Reaktionsprodukt spaltet sich jedoch bald in seine Komponenten: NiCl_2 und Thioharnstoff.

Pb: Aus beiden Lösungsmitteln konnte die aus Wasser umkristallisierbare Verbindung $\text{PbCl}_2 + 4 \text{Thi}$ gefaßt werden.

Sn: Auch hier wurde aus Wasser und Alkohol eine Verbindung erhalten, der die Formel $2 \text{SnCl}_2 + 5 \text{Thi} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zukommen dürfte.

Die Metalle, die in der Spannungsreihe unter dem Wasserstoff, aber über dem Kupfer stehen (Sb, Bi, As), sowie die Metalle unterhalb des Kupfers (Ag, Hg) bewirken keinen Austausch.

Auffallend ist, daß alle auf diese Weise dargestellten Verbindungen ausnahmslos *thioharnstoffreicher* sind als die entsprechenden bekannten komplexen Metall-Thioharnstoffchloride². Vom Magnesium ist überhaupt kein Thioharnstoffkomplexsalz in der Literatur beschrieben, vom Mangan nur das Chlorid $\text{MnCl}_2 + 4 \text{Thi}$, vom Zink das Chlorid $\text{ZnCl}_2 + 2 \text{Thi}$ und vom Zinn die Verbindung $\text{SnCl}_2 + 2 \text{Thi}$. Jene Verbindungen, die infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliert werden konnten (z. B. die Verbindungen des Chroms, des Nickels oder des Eisens, sind auch in der Literatur² als zersetzlich angegeben. Merkwürdig ist, daß unter den aus dem Trithioharnstoffcuprochlorid dargestellten Verbindungen nicht jene Metalle, die im periodischen System benachbart erscheinen, analog gebaute Komplexe bilden, sondern eher die Nachbarstellung in der Spannungsreihe auf die Zusammensetzung von Einfluß zu sein scheint.

Ganz eindeutig ist dies bei den benachbarten Elementen Mangan und Zink zu erkennen, die beide einen völlig analogen Aufbau (mit 10 Thi) zeigen. Kadmium und Zinn, deren gegenseitiger Unterschied ihrer Einzel-

² Siehe A. ROSENHEIM und V. MEYER, Z. anorg. Chem. 49, 1906, S. 17; über Chloride von Zn und Sn vgl. R. MALY, B. 9, 1876, S. 172; über $\text{CrCl}_3 + 3 \text{Thi}$: P. PFEIFFER, B. 36, 1903, S. 1928.

potentiale ungefähr ebenso groß ist wie der Unterschied Mangan—Zink, geben ebenfalls gleich gebaute Komplexe (5 Thi auf 2 Metallatome). Dagegen weicht Blei von dieser vermuteten Regelmäßigkeit ab, indem es einen Komplex mit 4 Thioharnstoffmolekeln bildet. Die in der Spannungsreihe zwischen Zink und Kadmium, bzw. zwischen Kadmium und Blei liegenden Metalle der Schwefelammoniumgruppe bilden nur instabile, zersetzliche Komplexe; faßbare Verbindungen geben nur Mangan und Zink sowie die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, der ja Kadmium, Zinn, Blei und auch das Kupfer angehören.

Sucht man dennoch nach Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Stellung im periodischen System, so läßt sich nur sagen, daß jene Elemente, die bezüglich des Komplexaufbaues bzw. ihrer Beständigkeit zusammengehören (Mangan und Zink; Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel; Kadmium und Zinn; Blei) in einer „Hauptperiode“ des periodischen Systems vereinigt sind.

Daß bisher auf dem üblichen Wege thioharnstoffärmere Verbindungen erhalten wurden, geht aus der folgenden kleinen Tabelle 1 hervor, in der die Zusammensetzung der verschiedenen, hier in Betracht kommenden, nach dem früheren und nach dem eben geschilderten Darstellungsverfahren hergestellten Verbindungen wiedergegeben sind.

Tabelle 1.

Bisher bekannt: ZnCl_2 + 2 Thi	MnCl_2 + 4 Thi	CdCl_2 + 2 Thi	SnCl_2 + 2 Thi	PbCl_2 + 2 Thi
Neu dargestellt: ZnCl_2 + 10 Thi	MnCl_2 + 10 Thi	2 CdCl_2 + 5 Thi	2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + 5 Thi	PbCl_2 + 4 Thi

Die normale Spannungsreihe der Elemente wird bei Betrachtung der Systeme Metall—Metall-Thioharnstoffkomplexsalz-Lösung wesentlich verändert, da der Dissoziationsgrad der verschiedenen komplexen Ionen selbst sehr ungleich groß ist. In dieser Richtung liegt auch die Beobachtung vor, daß metallisches Kupfer Zinn aus einer Zinnsalzlösung in Gegenwart von Thioharnstoff niederschlägt.

Die Veränderung der normalen Spannungsreihe geht schon aus der alten Beobachtung RATHKE'S³ hervor, daß Kupfer sich in Gegenwart von Thioharnstoff in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Die Kupferverbindung scheint von allen Metall-Thioharnstoffkomplexen der stabilste zu sein.

Die Veränderung der Spannungsreihe soll durch Messung der elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Metall-Metallsalz-Systeme ermittelt werden⁴.

³ B. RATHKE, l. c.

⁴ Vgl. die folgende Mitteilung.

Versuche.

Die Versuche wurden stets in wässriger und alkoholischer Lösung durchgeführt.

Mg: Beim Kochen einer zirka 5%igen Trithioharnstoffepropchloridlösung in Wasser oder einer zirka 1%igen (gesättigten) alkoholischen Lösung mit Magnesiummetall bemerkt man eine stürmische Gasentwicklung und Abscheidung schwarzbrauner, flockiger Zersetzungsprodukte; eine Magnesium-Thioharnstoff-Verbindung wurde nicht erhalten.

Mn: Auch hier treten in der wässrigen Lösung ähnliche Erscheinungen auf wie bei Magnesium: es kann kein Komplexsalz aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt gefaßt werden. Wiederholt man den Versuch in Alkohol und dunstet die nach dem Kochen filtrierte alkoholische Lösung im Vakuum ein, so erhält man eine kristallisierte Substanz, die, lufttrocken analysiert, folgende Werte ergab:

5·025 mg Substanz gaben 1·986 mg H₂O und 2·590 mg CO₂⁵
 4·835 mg „ „ 1·328 cm³ N bei 22° C und 748 mm Hg.

Ber. für MnC₁₀S₁₀N₂₀H₄₀Cl₂: C 13·53, H 4·55, N 31·58%.

Gef.: C 14·06, H 4·42, N 31·28%.

Diese und die meisten der folgenden Verbindungen können wegen ihrer äußerst großen Löslichkeit in Wasser und Alkohol aus den genannten Lösungsmitteln nicht durch spontanes Ausfallen gewonnen werden.

Zn: Sowohl in Wasser als auch in Alkohol findet Metallaustausch im Komplex statt; das entstandene Zinksalz ist sehr leicht wasserlöslich und läßt sich aus der alkoholischen Lösung mit Äther fällen. Der so erhaltene Niederschlag erweist sich aber nun als in Alkohol *unlöslich*, also irgendwie verändert. Vielleicht ist darauf die mangelhafte Übereinstimmung der Analysenresultate des umgefällten Produktes mit den berechneten Werten zurückzuführen.

4·940 mg Substanz gaben 2·108 mg H₂O, 2·644 mg CO₂
 4·450 mg „ „ 1·196 cm³ N bei 24° C und 747 mm Hg.

Ber. für ZnC₁₀S₁₀N₂₀H₄₀Cl₂: C 13·37, H 4·49, N 31·22%.

Gef.: C 14·60, R 4·77, N 30·36%.

Cr: In Wasser findet nur schwache Gasentwicklung statt, ohne daß eine Komplexverbindung gefaßt werden konnte; die

⁵ Das Vorhandensein des jeweils vorliegenden Metalles sowie die Abwesenheit des Kupfers wurden qualitativ nachgewiesen.

grünlich gefärbte Lösung enthält Chromionen, die (ohne Zersetzung der organischen Substanz) nachgewiesen werden konnten. In alkoholischer Lösung findet keine Umsetzung statt.

Fe: Nicht einmal in der wässrigen Lösung ist eine Gasentwicklung zu bemerken, wohl aber findet ein Metallaustausch statt. Die so entstandene Verbindung zersetzt sich alsbald in ihre Komponenten. In Alkohol bemerkt man keine Einwirkung.

Cd: Beim Erhitzen der wässrigen 5%igen Trithioharnstoffcuprochloridlösung mit metallischem Kadmium bemerkt man schon bei 30—40° eine deutliche Verkupferung des Metalles, aber selbst beim Sieden der Flüssigkeit zeigt sich keine Gasentwicklung, die Lösung ist von fein verteiltem Kadmiumsulfid gelb gefärbt. Nach dem Filtrieren scheiden sich farblose Doppelpyramiden aus, die sich aus Wasser umkristallisieren ließen und nach mehrmaliger Reinigung den Schmelzpunkt 203—206° zeigten (von 130° an färbt sich die Substanz allmählich gelb).

Die Analyse ergab folgende Werte:

5·486 mg Substanz gaben 1·470 mg H₂O, 1·740 mg CO₂

5·420 mg „ „ 0·887 cm³ N bei 23° C und 735 mm Hg.

Ber. für Cd₂C₅S₅H₁₀N₂₀Cl₄: C 8·03, H 2·70, N 18·75%.

Gef.: C 8·65, H 3·00, N 18·25%.

Co: Die in wässriger Lösung intermediär gebildete Verbindung zerfällt in ihre Komponenten. Daß es zu einer Komplexbildung kommt, zeigt das Verhalten der alkoholischen Lösung; gibt man nämlich zur absolut methyl- oder äthylalkoholischen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides Kobaltmetall, so färbt sich alsbald die Flüssigkeit auch schon in der Kälte prächtig blau. Da das Trithioharnstoffcuprochlorid in Alkohol nur wenig löslich ist, so hinterbleiben beim Eindunsten der mit Kobaltmetall behandelten alkoholischen Lösung nur wenige blaue Kristalle, die sich leicht mit blauer Farbe in Amylalkohol lösen; an der Luft verliert die Substanz ihre Farbe infolge Wasseranziehung und spaltet sich anscheinend in ihre Komponenten. Auch unterbricht ein nach kurzer Zeit entstehender dünner Kupferüberzug auf dem Kobalt den Fortgang der Reaktion.

Ni: Es tritt zwar Metallaustausch ein, doch zersetzt sich das komplexe Nickelsalz.

Pb: Ohne sichtbare Gasentwicklung wird beim Erwärmen der wässrigen Lösung das Blei verkupfert; die filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen weiße, glitzernde Nadeln aus, die sich aus

Wasser umkristallisieren lassen und nach wiederholter Reinigung den konstanten Zersetzungspunkt 116—120° zeigen, wobei sich die Substanz bereits vorher gelb färbt. Der mehrmals umkristallisierte Körper ergab bei der Analyse:

5·196 mg Substanz gaben 1·570 mg H₂O, 1·560 mg CO₂
 4·990 mg " " 0·824 cm³ N bei 21° C und 745 mm Hg.
 Ber. für PbC₄S₄N₃H₁₆Cl₂: C 8·24, H 2·77, N 19·24%.
 Gef.: C 8·19, H 3·38, N 19·02%.

Sn: Beim Erwärmen der Trithioharnstoffcuprochloridlösung mit blanken Zinnstücken bemerkt man nach einiger Zeit eine schwache Gasentwicklung unter „Verkupferung“ des Zinns. Nach längerem Kochen heiß filtriert, scheidet die Lösung beim Abkühlen eine weiße Substanz in kugeligen Aggregaten aus, die sich bei 115° gelb färbt und um 175° unter Zersetzung schmilzt; die Substanz, die sich nicht reinigen läßt (sie ist in heißem Wasser nur unter Zersetzung löslich) ergab bei der Analyse:

5·218 mg Substanz gaben 1·586 mg H₂O, 1·427 mg CO₂
 5·410 mg " " 0·833 cm³ N bei 21° C und 752 mm Hg.
 Ber. für 5 CH₄N₂S₂·2 SnCl₂, 2 H₂O: C 7·54, H 3·04, N 17·60.
 Gef.: C 7·46, H 3·40, N 17·69%.

Sb, *Bi* und *As*: Diese Metalle reagieren nicht mit dem gelösten Cuprosalz.

Ag und *Hg* bilden beim Kochen mit der wässrigen Trithioharnstoffcuprochloridlösung die entsprechenden Metallsulfide.

Zusammenfassung.

Durch direkten Austausch des Kupfers in *Trithioharnstoffcuprochlorid* gegen andere Metalle wurden Verbindungen erhalten, die thioharnstoffreicher sind als die bereits bekannten Thioharnstoffkomplexsalze der betreffenden Metalle.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und analysiert:
 MnCl₂ · 10 Thi; ZnCl₂ · 10 Thi; 2 CdCl₂ · 5 Thi; PbCl₂ · 4 Thi;
 2 SnCl₂ · 2 H₂O · 5 Thi.