

Zur Kenntnis der komplexen Metall-Thioharnstoffsalze II

Über die in der Lösung des Trithioharnstoffcupchlorides bestehenden Gleichgewichte¹

Von

GEORG WALTER und ERNST STORFER

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

A. Verhalten rein wässriger Lösungen bei der Fällung mit Kaliumchlorid.

Es wurde bereits früher¹ festgestellt, daß aus einer Lösung von *Trithioharnstoffcupchlorid* durch Oxydationsmittel (Wasserstoffsuperoxyd) *Monothioharnstoffcupchlorid* abgeschieden werden kann. Dieser Vorgang wurde mit dem Bestehen der zur Abspaltung von freiem Thioharnstoff führenden Gleichgewichte erklärt, an denen demnach, unter Erweiterung der Annahme früherer Autoren², außer dem *Tri-* und dem *Dithioharnstoffcupchlorid* und deren Aquoverbindungen auch das *Monothioharnstoffcupchlorid* entsprechend den Gleichgewichten 1—8 der zitierten Arbeit³ beteiligt erscheint. Falls dies zutrifft, so muß das *Monothioharnstoffcupchlorid* in der Lösung des *Trithioharnstoffcupchlorids* auch auf andere Weise als durch Oxydation des letzteren nachweisbar sein.

V. KOHLSCHÜTTER⁴ hat bereits gezeigt, daß aus Lösungen, die verdünnter als 4%ig sind, bei der Flockung⁵ mit Kaliumchlorid

¹ I. Mitteilung: G. WALTER, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 1087.

² V. KOHLSCHÜTTER, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 1151; derselbe und C. BRITTELBANK, A. 349, 1906, S. 232; vgl. auch A. ROSENHEIM und W. LOEWENSTAMM, Z. anorg. allg. Chem. 34, 1903, S. 62; A. ROSENHEIM und W. STADLER, ebenda 49, 1906, S. 1.

³ G. WALTER, l. c.

⁴ l. c.

⁵ Im folgenden wird häufig an Stelle des Ausdruckes „Fällung“ der in der Kolloidchemie gebräuchliche „Flockung“ benützt, um das den Kolloiden analoge Verhalten der vorliegenden Verbindungen gegenüber Elektrolyten anzudeuten; vgl. G. WALTER und K. OESTERREICH, Kolloidchem. Beih. 34, 1931, S. 149.

nicht mehr das Trithioharnstoffcuprochlorid⁶, sondern das Dithioharnstoffcuprochlorid ausfällt; im obigen Sinne müßte in noch verdünnteren Lösungen bei der gleichen Behandlung an Stelle des Dithioharnstoffcuprochlorids die Monothioharnstoffverbindung zur Flockung gebracht werden können; dies ist tatsächlich der Fall.

Nach den vorliegenden Versuchen werden beim Versetzen einer Trithioharnstoffcuprochloridlösung mit dem gleichen Volumen einer bei Zimmertemperatur *gesättigten Lösung von Kaliumchlorid* bei *Änderung der Konzentration des komplexen Cuprosalzes* folgende Niederschläge erhalten:

Aus gesättigter, annähernd 10%iger bis etwa 5%iger Trithioharnstoffcuprochloridlösung: *Trithioharnstoffcuprochlorid*.

Aus etwa 4- bis 2%iger Lösung: *Dithioharnstoffcuprochlorid*.

Aus etwa 1%iger Lösung bzw. aus verdünnteren Lösungen: *Monothioharnstoffcuprochlorid*.

Dieser Befund kann als ein Beweis für die von G. WALTER (i. c.) gemachten Annahmen gelten.

Tabelle 1.
Fällung mit gesättigter Kaliumchloridlösung.

Versuch Nr.	100 cm ³ H ₂ O enthalten g CuThi ₃ Cl ⁷	Zusammensetzung	Makro- u. mikroskopische Beschaffenheit des Niederschlages	Erste Trübg. nach Sek.	Fällung beendet nach Sek.	Ausb. in % der Theor.	Endkonz. in g/100 cm ³ Lösung
I	8·0	Tri-Verbdg.	Derbe Nadeln	22	zka. 253	74	4·0
II	5·0		Derbe Nadeln	21	„ 222	80	2·5
III	3·0	Di-Verbdg.	Deutl. Nadeln	22	„ 252	97·3	1·5
IV	2·0		Nadeln ⁸	19 ⁸	„ 252	100	1·0
V	1·0	Mono-Verbdg.	Kleine Flocken bestehend aus feinen Nadeln	9	„ 68	85·4	0·5
VI	0·5		1—2	„ 80	78·3	0·25	

Die bei den Versuchen I—VI geflockten Substanzen (Niederschläge I—VI) wurden nach dem Absaugen nur mit der Mutterlauge gewaschen — beim Waschen mit Wasser bestünde Zersetzungsgefahr für eventuell vorhandenes Dithioharnstoffcuprochlorid — und *lufttrocken* zur Analyse gebracht, da die Mono-Verbindung ihr Kristallwasser im Exsikkator nur schwer und *un-*

⁶ Vgl. dagegen A. ROSENHEIM und W. STADLER, i. c.

⁷ „Thi“ bedeutet Thioharnstoff $\text{CS} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$

⁸ Anfangs pulverig.

vollständig abgibt⁹. Die Niederschläge V und VI okkludierten stets beträchtliche Mengen Kaliumchlorid, die entweder durch Auslaugen des Glührückstandes mit Wasser, Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure oder besser durch Eindampfen des Elektrolysenfiltrates nach der Kupferbestimmung als Kaliumsulfat ermittelt und bei der Auswertung der Elementaranalyse von der angewendeten Substanzmenge in Abzug gebracht wurden. Die Bestimmung des Kupfers erfolgte als Oxyd oder elektrolytisch.

Niederschlag I:

4·710 mg Substanz gaben 1·686 mg H₂O, 1·906 mg CO₂,
 0·3976 g „ „ 0·0773 g Cu
 0·1162 g „ „ 0·0275 g Cu.
 Ber. für [CuThi₃]Cl: C 11·00, H 3·70, Cu 19·42%.
 Gef.: C 11·04, H 4·01, Cu 19·44, 18·91%.

Niederschlag II:

0·4249 g Substanz gaben 0·0803 g Cu
 0·4738 g „ „ 0·0901 g Cu.
 Ber. für [CuThi₃]Cl: Cu 19·42%.
 Gef.: Cu 18·90, 19·02%.

Niederschlag III:

5·120 mg Substanz gaben 1·484 mg H₂O, 1·770 mg CO₂,
 0·3697 g „ „ 0·0953 g Cu
 0·1211 g „ „ 0·0380 g Cu.
 Ber. für [CuThi₂]Cl: C 9·55, H 3·21, Cu 25·30%.
 Gef.: C 9·43, H 3·24, Cu 25·78, 25·07%.

Niederschlag IV:

0·3911 g Substanz gaben 0·0993 g Cu
 0·3842 g „ „ 0·0971 g Cu.
 Ber. für. [CuThi₂]Cl: Cu 25·30%.
 Gef.: Cu 25·39, 25·27%.

Niederschlag V:

0·2612 g Substanz gaben 0·0754 g Cu (0·2438 g Subst.: 0·0382 g K₂SO₄)
 0·2331 g „ „ 0·0791 g Cu (KCl durch Waschen entfernt).
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): Cu 34·52%.
 Gef.: Cu 33·33 (13·41% KCl)¹⁰, Cu 33·94%.

Niederschlag VI:

5·080 mg Substanz gaben 1·078 mg H₂O, 0·954 mg CO₂,
 0·1372 g „ „ 0·0593 g CuO mit 0·0298 g K₂SO₄¹¹
 0·1411 g „ „ 0·0418 g Cu, 0·0245 g K₂SO₄.
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): C 6·52%, H 2·74%, Cu 34·52%.
 Gef.: C 6·29¹⁰, H 2·91%¹⁰ (18·59% KCl¹⁰), Cu 34·80 (14·85% KCl¹⁰).

⁹ B. RATHKE, Ber. D. ch. G. 17, 1894, S. 301.

¹⁰ Bezüglich der Berechnung siehe oben.

¹¹ Diese Bestimmung diente zur Einwägenkorrektur für die Mikroanalyse. Die C- und H-Werte wurden nach Abzug von 18·59% KCl ermittelt.

Nunmehr wurden bei *gleichbleibender Konzentration an Trithioharnstoffcuprochlorid* zur Fällung *Kaliumchloridlösungen von verschiedenem Gehalte* verwendet. Verdünnt man eine gesättigte Kaliumchloridlösung mit Wasser auf das sechsfache Volumen — „ $\frac{1}{6}$ ges.“ — und nimmt damit analog dem Versuche I, Tabelle 1, die Fällung einer zirka 8%igen Trithioharnstoffcuprochlorid-Lösung vor, so erhält man als Fällungsprodukt noch immer wie beim Versuch I Trithioharnstoffcuprochlorid, infolge der kleineren Chlorkaliumkonzentration jedoch in wesentlich geringerer Ausbeute als bei Versuch I. Beim Verdünnen der Chlorkaliumlösung auf das Zwölfwache — „ $\frac{1}{12}$ ges.“ — scheidet sich aber bei der hiemit vorgenommenen Fällung schon *Dithioharnstoffcuprochlorid* aus.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Konz. der KCl-Lösung	Zusammensetzung	Mikroskopische Beschaffenheit des Niederschlages	Erste Trübung nach Min.	Ausbeute.	Nachlock-Ausbeute ¹²
					in % an CuThi_3Cl	
VII	$\frac{1}{6}$ ges. ¹³	Tri-Verbdg.	Kurze Nadeln	zka. 11	41·3	13·4
VIII	$\frac{1}{12}$ „ ¹³	Di-Verbdg.	Nadeln 3—4 mal so lang wie VII	zka. 11	41·7	4·2

Analysen der bei den Versuchen VII und VIII geflochten Substanzen:

Niederschlag VII:

0·3045 g Substanz gaben 0·0634 g Cu
 0·3588 g „ „ 0·0706 g Cu.
 Ber. für $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$: Cu 19·42%.
 Gef.: Cu 20·82, 19·67%.

Niederschlag VIII:

0·6638 g Substanz gaben 0·1616 g Cu bzw. 0·1620 g Cu; (0·0412 g K_2SO_4).
 Ber. für $[\text{CuThi}_2]\text{Cl}$: Cu 25·30%.
 Gef.: Cu 25·01, 25·07%.

Die *Deutung* dieser Befunde (siehe „Zusammenfassung“) stützt sich auf das Vorhandensein von Aquokomplexen, die sowohl von KOHLSCHÜTTER als auch von WALTER in der bereits mehrfach erwähnten Mitteilung angenommen wurden.

Schon bei der Untersuchung der kolloiden Thioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösungen¹⁴ konnte seinerzeit eine ge-

¹² Beim neuerlichen Versetzen des Filtrates mit gesättigter Chlorkaliumlösung konnten noch weitere geringe Mengen an Fällungsprodukt erhalten werden.

¹³ $\frac{1}{6}$ gesättigte Chlorkaliumlösung enthält zirka 4·4 g, $\frac{1}{12}$ gesättigte zirka 2·2 g KCl in 100 cm^3 Wasser.

¹⁴ G. WALTER und K. OESTERREICH, l. c.

wisse Azidität dieser Lösungen festgestellt werden. Es war zunächst naheliegend, zur Erklärung des bei der Verdünnung auftretenden abnorm hohen relativen Anstieges der elektrischen Leitfähigkeit eine durch Hydrolyse bewirkte Salzsäureabspaltung heranzuziehen. Dabei zeigte es sich aber, daß die abgespaltene Menge hierzu quantitativ nicht ausreichte. Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung wurden nun auch an reinen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen *Wasserstoffionenmessungen* in Kombination mit *Leitfähigkeitsmessungen* ausgeführt.

Diese führten zur Feststellung, daß auch die reinen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen schwach sauer sind, ein Befund, der in scharfem Gegensatz zu diesbezüglichen Angaben früherer Autoren¹⁵ steht. Gleichzeitig wurde ermittelt, daß hier Lackmus ein völlig unbrauchbarer Indikator ist, der mit dem gelösten Stoff unter Bildung eines Niederschlages in Reaktion tritt. Bei nicht zu großem Lackmuszusatz erscheint die anfangs gefärbte Lösung nach einiger Zeit vollständig farblos, während sich der gesamte Farbstoff am Boden niedergeschlagen hat. Die Erscheinung trägt ganz den Charakter einer Koagulation. Bei kleinen Lackmuszusätzen erscheinen *frische* Lösungen blau gefärbt, jedoch sind schon mikroskopisch in dieser Lösung blaue abgeschiedene Teilchen zu erkennen. *Gealterte* Lösungen zeigen eine violette bis rosige Farbe, nach dem Stehenlassen einen ähnlich gefärbten Niederschlag.

Es konnte nun auch tatsächlich festgestellt werden, daß die Lösungen — und dies ist neben ihren beiden Eigenschaften, der Flockbarkeit durch eine große Anzahl von Salzen und dem abnorm hohen relativen Leitfähigkeitsanstieg beim Verdünnen, die dritte an kolloidale Lösungen erinnernde Tatsache — einem *Alterungsprozeß* unterworfen sind, der sich in einem recht beträchtlichen Anstiege der Wasserstoffionenkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit äußert. Zur Messung der ersteren wurde die kolorimetrische Methode nach MICHAELIS — die potentiometrische gestattete vorläufig nicht, zu eindeutigen Resultaten zu gelangen — angewendet. Hierbei wurde ausnahmslos, auch in jenen Fällen, in denen *Lackmus* deutlich *alkalische* Reaktion aufwies, stets *saure* Reaktion festgestellt; bei frischen konzentrierten Lösungen, die Lackmus bläuten, lagen die *h*-Werte allerdings in unmittelbarer Nähe des Neutralitätspunktes (Größenordnung 10^{-7});

¹⁵ Vgl. V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTELBANK, l. c.; siehe auch B. RATKE, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 296.

bei frischen verdünnten Lösungen jedoch erreichten sie die Größenordnung 10^{-5} , bei mehrere Monate gealterten sogar 10^{-4} ¹⁶.

In der folgenden Tabelle 3 sind die an mehreren frischen und gealterten Trithioharnstoffcuprochloridlösungen in einer größeren Anzahl von Salzkonzentrationen gemessenen Werte der Wasserstoffionenkonzentrationen h sowie der spezifischen Leitfähigkeit κ und der Äquivalentleitfähigkeit — unter Berücksichtigung der Wasserkorrektur — zusammengestellt. Die kolorimetrisch gefundenen Wasserstoffionenkonzentrationen wurden als jeweils vorhandene hydrolytisch abgespaltene Salzsäure gedeutet, deren Leitfähigkeit aus den h -Werten nach der Gleichung

$$\kappa_{\text{HCl}} = \frac{u_{\text{H}^+} + v_{\text{Cl}^-}}{1000} \cdot h$$

berechnet wurde. Vermindert man nun die spezifische Leitfähigkeit um die Leitfähigkeit der hydrolytisch abgespaltene Salzsäure, so erhält man die κ_{korr} -Werte ¹⁷, die der Normalität $n_{\text{korr}} = n - n_{\text{HCl}}$ ¹⁸ zugehören; den zur Messung gelangten Salzkonzentrationen n hingegen, die Kolonne 2 wiedergibt, sind die in Kolonne 8 angeführten λ'_{korr} -Werte zugeordnet;

$$\kappa'_{\text{korr}} = \kappa_{\text{gef}} - [(\kappa_{\text{H}^+})_h - (\kappa_{\text{CuThi}_3})_h];$$

$$\lambda'_{\text{korr}} = \frac{1000 \kappa'_{\text{korr}}}{n},$$

worin κ_{gef} die gemessene Leitfähigkeit, $(\kappa_{\text{H}^+})_h$ die Leitfähigkeit des Wasserstoffions für die Konzentration h und $(\kappa_{\text{CuThi}_3})_h$ den analogen Wert für das CuThi_3 -Ion bedeutet.

Die hydrolytisch abgespaltene Base $[\text{CuThi}_3]\text{OH}$ wurde als praktisch nicht leitend betrachtet.

¹⁶ Diese Lösungen reagierten auch gegen Methylorange sauer. Welche Indikatoren KOHLSCHÜTTER benützte, ist aus seiner Arbeit nicht zu ersehen. RATHKE (l. c., S. 307) verwendet Lackmuspapier und stellt bei den verschiedenen Cu-, Ag- und Hg²⁺-Thioharnstoffkomplexsalzen alkalische Reaktion fest.

¹⁷ κ_{korr} bedeutet die Leitfähigkeit für jene Trithioharnstoffcuprochloridnormalität, die aus der Normalität n durch Abzug des hydrolytisch zerfallenen Anteiles erhalten wird.

¹⁸ Die Gesamtnormalität der Salzsäure n_{HCl} kann hier gleich h gesetzt werden, da in diesem Konzentrationsbereich der fast 1 betragende Aktivitätskoeffizient durch das zugleich anwesende Chlorid $[\text{CuThi}_3]\text{Cl}$ kaum verändert wird; vgl. LEWIS-RANDALL, Thermodynamik. In allen Fällen ist diese korrigierte Normalität höchstens $1/2$ bis 1% kleiner als die unkorrigierte, und aus diesem Grunde ist in Tabelle 3 nur die Normalität n angeführt.

Beim Vergleich aller dieser Werte sieht man sofort, daß die gemessenen Wasserstoffionenkonzentrationen bzw. die daraus berechneten α_{HCl} -Werte so klein sind, daß sie zur Erklärung des abnormalen Leitfähigkeitsanstieges der frischen Lösung beim Verdünnen nicht herangezogen werden können.

Dagegen wird der durch *Alterung* der Lösungen auftretende Leitfähigkeitsanstieg wenigstens zum Teil tatsächlich durch Salzsäureabspaltung hervorgerufen. Daher ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß vielleicht auch der Verdünnungsanstieg trotz der beobachteten geringfügigen Wasserstoffionenkonzentration dennoch durch Hydrolyse bewirkt wird und daß auch die kolorimetrischen Messungen (siehe Tabelle 3, S. 29) in diesen Verdünnungen bei den vorliegenden Lösungen keine ganz richtigen Werte ergeben.

Der Leitfähigkeitsanstieg beim *Altern* ist von höherer Größenordnung als der beim Verdünnen, und hier ist beim Vergleich der 11 Wochen gealterten Lösung II bzw. der 6 Monate gealterten Lösung III mit den Werten der frischen Lösung I in einigen Punkten eine Übereinstimmung in der Größenordnung zwischen den gefundenen und berechneten Differenzen $\Delta\alpha_{\text{gef}}$ und $\Delta\alpha_{\text{ber}}$ (siehe ebenfalls Tabelle 3) festzustellen. $\Delta\alpha_{\text{gef}}$ stellt die Differenz zwischen dem Leitfähigkeitswerte der betreffenden gealterten Lösung und demjenigen der entsprechenden frischen Lösung I dar.

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_{\text{ber}} &= [(\alpha_{\text{H}^+})_{\text{II}} - (\alpha_{\text{H}^+})_{\text{I}}] - [(\alpha_{\text{CuThi}_3})_{\text{II}} - (\alpha_{\text{CuThi}_3})_{\text{I}}] = \\ &= \frac{u_{\text{H}^+} - u_{\text{CuThi}_3}}{1000} \cdot (h_{\text{II}} - h_{\text{I}}). \end{aligned}$$

In dieser Gleichung bedeuten h_{I} , h_{II} bzw. h_{III} die in den Lösungen I, II bzw. III gemessenen H^+ -Konzentrationen, die zu den angegebenen Werten gehören. Wie aus diesen Gleichungen ersichtlich, wird die Leitfähigkeitserhöhung beim Altern durch den Ersatz des im Ausmaße der gemessenen Wasserstoffionenzunahme $h_{\text{II}} - h_{\text{I}}$ hydrolytisch zerfallenen, in die nichtleitende Base CuThi_3OH übergeführten CuThi_3 -Ions durch das schneller wandernde Wasserstoffion erklärt.

Der Ionenleitfähigkeits- oder Beweglichkeitswert für das CuThi_3 -Ion wurde nach der Angabe KOHLSCHÜTTERS¹⁹ mit $u_{\text{CuThi}_3} = 27.6$ eingesetzt.

¹⁹ l. c.

Der Leitfähigkeitseffekt beim *Altern* scheint daher mit ziemlicher Sicherheit durch Hydrolyse bedingt zu sein; für jenen beim Verdünnen muß bis auf weiteres der KOHLSCHÜTTERS²⁰ Annahme von Aquokomplexen gegenüber einer Säureabspaltung der Vorzug gegeben werden.

Die Kolonnen der Tabelle 3 enthalten der Reihe nach:

- Den Verdünnungsgrad 1, $\frac{1}{2}$... usw.;
- die jeweilige Gesamtnormalität an Trithioharnstoffcuprochlorid n ,
- die Wasserstoffionenkonzentration h ,
- die gefundenen κ -Werte unter Berücksichtigung der Wasserkorrektur,
- die daraus berechneten λ -Werte,
- die aus den h -Werten berechnete Salzsäureleitfähigkeit κ_{HCl} ,
- die aus der Gleichung $\kappa_{\text{kor}} = \kappa - \kappa_{\text{HCl}}$ berechneten Leitfähigkeitswerte κ_{kor} ,
- die den oben definierten κ'_{kor} -Werten zugehörenden λ'_{kor} -Werte,
- $\Delta\kappa_{\text{per}}$ (siehe S. 27),
- $\Delta\kappa_{\text{gef}}$ (siehe S. 27).

B. Untersuchung formaldehydhaltiger Trithioharnstoffcuprochloridlösungen.

Auf Grund früherer Vorversuche²⁰ konnte bereits festgestellt werden, daß durch Zusatz von Formaldehyd zur Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides und darauf folgende Flockung mit gesättigter Chlorkaliumlösung an Stelle der erwarteten Tri- bzw. Di-Verbindung die Mono-Verbindung ausfällt. Beim Vergleich mit der Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes ergab sich daher auf Grund der angenommenen Gleichgewichte folgendes Bild: Während Wasserstoffsuperoxyd als thioharnstoffzerstörendes Agens die Gleichgewichte I bis II b (siehe „Zusammenfassung“) *vollständig* nach rechts verschiebt, so daß es zur spontanen Entstehung der Mono-Verbindung kommt, verschiebt sie Formaldehyd (durch *Bindung* des abgespaltenen Thioharnstoffes) wohl auch nach rechts, ohne daß jedoch nach II b das Löslichkeitsprodukt des Monothioharnstoffcuprochlorides erreicht würde; dies wird erst durch Zusatz von Chlorkalium bewirkt.

²⁰ Vgl. G. WALTER und K. OESTERREICH, I. c.

Tabelle 3.

Bezeichnung d. Lösung	Normalität n	Wasserstoff-ionenkonz. h (HCl)	κ	λ	κ_{HCl}	κ_{korr} ($\kappa \rightarrow \kappa_{\text{HCl}}$)	λ'_{korr}	$\Delta \kappa_{\text{ber}}$	$\Delta \kappa_{\text{gef}}$
<i>Lösung I, frisch</i>									
1	3·00·10 ⁻¹	6·310·10 ⁻⁷	1·9126·10 ⁻²	63·75	2·688·10 ⁻⁷	1·9126·10 ⁻²	63·75		
1/2	1·50·10 ⁻¹	1·000·10 ⁻⁶	1·0788·10 ⁻²	71·92	4·260·10 ⁻⁷	1·0788·10 ⁻²	71·92		
1/4	7·50·10 ⁻²	1·000·10 ⁻⁵	5·8829·10 ⁻³	78·44	4·260·10 ⁻⁶	5·8786·10 ⁻³	78·39		
1/8	3·75·10 ⁻²	1·000·10 ⁻⁵	3·1245·10 ⁻³	83·32	4·260·10 ⁻⁶	3·1202·10 ⁻³	83·23		
1/16	1·88·10 ⁻²	—	1·7177·10 ⁻³	91·37	—	—	—		
1/32	9·40·10 ⁻³	1·585·10 ⁻⁵	9·055·10 ⁻⁴	96·33	6·752·10 ⁻⁶	8·987·10 ⁻⁴	95·79		
1/64	4·70·10 ⁻³	—	4·7871·10 ⁻⁴	101·74	—	—	—		
1/128	2·35·10 ⁻³	1·000·10 ⁻⁵	2·4996·10 ⁻⁴	106·86	4·260·10 ⁻⁶	2·4570·10 ⁻⁴	105·00		
1/256	1·18·10 ⁻³	—	1·330·10 ⁻⁴	112·70	—	—	—		
1/512	5·9·10 ⁻⁴	6·310·10 ⁻⁷	6·965·10 ⁻⁵	118·05	2·688·10 ⁻⁷	6·938·10 ⁻⁵	117·71		
1/1024	2·95·10 ⁻⁴	6·310·10 ⁻⁷	3·673·10 ⁻⁵	124·50	2·688·10 ⁻⁷	3·646·10 ⁻⁵	123·83		
<i>Lösung II, 11 Wochen gealtert</i>									
1	3·00·10 ⁻¹	1·585·10 ⁻⁴	1·9789·10 ⁻²	65·96	6·752·10 ⁻⁵	1·9721·10 ⁻²	65·79	5·09·10 ⁻⁵	6·63·10 ⁻⁴
1/2	1·50·10 ⁻¹	1·259·10 ⁻⁴	1·0918·10 ⁻²	72·79	5·363·10 ⁻⁵	1·0864·10 ⁻²	72·52	4·027·10 ⁻⁵	1·30·10 ⁻⁴
1/4	7·50·10 ⁻²	1·585·10 ⁻⁴	5·9540·10 ⁻³	79·39	6·752·10 ⁻⁵	5·8865·10 ⁻³	78·71	4·788·10 ⁻⁵	7·11·10 ⁻⁵
1/8	3·75·10 ⁻²	1·585·10 ⁻⁴	3·1750·10 ⁻³	84·67	6·752·10 ⁻⁵	3·1075·10 ⁻³	83·30	4·788·10 ⁻⁵	5·05·10 ⁻⁵
<i>Lösung III, 6 Monate gealtert</i>									
1/8	3·75·10 ⁻²	3·162·10 ⁻⁴	3·5209·10 ⁻³	93·89	1·347·10 ⁻⁴	3·3862·10 ⁻³	91·17	7·872·10 ⁻⁵	3·96·10 ⁻⁴
1/16	1·88·10 ⁻²	—	1·944·10 ⁻³	103·41	—	—	—	—	2·26·10 ⁻⁴
1/32	9·40·10 ⁻³	1·259·10 ⁻⁴	1·0444·10 ⁻³	111·11	5·363·10 ⁻⁵	9·908·10 ⁻⁴	106·79	3·55·10 ⁻⁵	1·39·10 ⁻⁴
1/64	4·70·10 ⁻³	—	5·546·10 ⁻⁴	118·00	—	—	—	—	7·39·10 ⁻⁵
1/128	2·35·10 ⁻³	6·310·10 ⁻⁵	2·8566·10 ⁻⁴	121·56	2·688·10 ⁻⁵	2·5878·10 ⁻⁴	118·90	1·712·10 ⁻⁵	3·57·10 ⁻⁵
1/256	1·18·10 ⁻³	—	1·4938·10 ⁻⁴	126·59	—	—	—	—	1·64·10 ⁻⁵
1/512	5·9·10 ⁻⁴	3·981·10 ⁻⁶	7·889·10 ⁻⁵	133·71	1·696·10 ⁻⁵	6·193·10 ⁻⁵	131·54	1·080·10 ⁻⁶	9·24·10 ⁻⁶
1/1024	2·95·10 ⁻⁴	5·012·10 ⁻⁷	4·2603·10 ⁻⁵	144·42	2·135·10 ⁻⁶	4·0468·10 ⁻⁵	143·86	—	5·87·10 ⁻⁶

Die nunmehr auf breiterer Grundlage neu aufgenommenen Versuche mit *Formaldehyd* ergaben folgendes:

Bei *großen* Formaldehydzusätzen wurde mittels Chlorkaliumlösung unter Bedingungen, unter denen durch letztere sonst Tri-thioharnstoffcuprochlorid gefällt wird, das *Monothioharnstoffcuprochlorid* erhalten.

In einer Mischung von je einem Raumteile Wasser und 40%igem wässrigem Formaldehyd (Formalin) wurde eine in der Anfangskonzentration (vor Zusatz der Chlorkaliumlösung) 6%ige Tri-thioharnstoffcuprochloridlösung (I') bereitet. Mit einem Raumteile einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt, fällt hier *Monothioharnstoffcuprochlorid* aus, obwohl in dieser Anfangs- und Endkonzentration²¹ in Abwesenheit von Formaldehyd Tri-thioharnstoffcuprochlorid zu erwarten gewesen wäre. Das nach der Chlorkaliumflockung zunächst farblose Filtrat färbte sich nach fünf- bis sechswöchigem Stehen deutlich gelb²². Eine ähnliche Färbung ist auch nach annähernd gleichen Zeiträumen in der *nicht* mit Chlorkalium gefällten Tri-thioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung festzustellen.

Nunmehr wurden die Lösungen I, III und VI der Tabelle 1 mit jeweils dem gleichen Raumteile an Formaldehyd und hierauf an gesättigter Chlorkaliumlösung versetzt. Die Anfangs- und Endkonzentrationen der hierbei entstandenen Lösungen, die Zusammensetzung der tatsächlich erhaltenen sowie der in Abwesenheit von Formaldehyd zu erwartenden Niederschläge sind in Tabelle 4 zusammengestellt (Versuche I a, III a, VI a).

In allen drei Fällen wurde *Monothioharnstoffcuprochlorid* erhalten.

Tabelle 4.

Lösung:	I'	Ia	IIIa	VIa
Anfangskonzentration ²³ :	6·0	4·0	1·5	0·25
Endkonzentration ²³ :	4·0	2·7	1·0	0·17
Geflockte Substanz:		<i>Monothioharnstoffcuprochlorid</i>		
Ohne Formaldehyd zu erwarten:	Tri-	Tri-	Di- oder Mono-	Mono-
		thioharnstoffcuprochlorid		

²¹ Diese Endkonzentration gleicht der des Versuches I (Tabelle 1), bei dem die Chlorionenfällung auch tatsächlich die Tri-Verbindung ergab.

²² Vgl. G. WALTER und K. OESTERREICH, l. c.

²³ Angegeben in Grammen Tri-thioharnstoffcuprochlorid in 100 *cm*³ Lösungsmittel vor bzw. nach dem Chlorkaliumzusatz.

Analysen der bei den einzelnen Versuchen geflockten Niederschläge:

Niederschlag I:

0·2487 g Substanz gaben 0·0890 g CuO (0·0471 g K₂SO₄)
 0·2132 g „ „ 0·0721 g CuO (0·0463 g K₂SO₄).
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): Cu 34·52%.
 Gef.: Cu 34·12, 33·18%.

Niederschlag Ia:

0·4030 g Substanz gaben 0·1207 g Cu (0·0621 g K₂SO₄)
 0·3962 g „ „ 0·1189 g Cu (0·0611 g K₂SO₄).
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): Cu 34·52%.
 Gef.: Cu 34·50, 34·57%.

Niederschlag IIIa:

0·2618 g Substanz gaben 0·1170 g CuO.
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): Cu 34·52%.
 Gef.: Cu 34·47%.

Niederschlag VIa²⁴:

0·1428 g Substanz gaben 0·0635 g CuO
 0·1164 g „ „ 0·0499 g CuO.
 Ber. für (CuThiCl · ½ H₂O): Cu 34·52%.
 Gef.: Cu 35·52, 34·25%.

Beim Absteigen zu *kleinen* Formaldehydzusätzen trifft man schließlich etwas geänderte Verhältnisse.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden in einem Versuch 6 Molekeln Formaldehyd auf 1 Molekel Trithioharnstoffcuprochlorid (zur Abbindung sämtlicher vorhandener 6 Aminogruppen), in einem zweiten Versuch 4 Molekeln, in einem dritten 2 Molekeln Formaldehyd zur wässrigen Lösung der komplexen Kupferverbindung zugesetzt. (In der Tabelle 4 a sind diese Versuche mit 6 F bzw. 4 F und 2 F bezeichnet). Die Anfangs- und Endkonzentration an Trithioharnstoffcuprochlorid waren in jedem dieser drei Fälle gleich denen der Lösung I (Tabelle 1).

Bei den Versuchen 6 F und 4 F wurde bei der Fällung mit gesättigter Chlorkaliumlösung *Monothioharnstoffcuprochlorid*, beim Versuch 2 F jedoch *Dithioharnstoffcuprochlorid* erhalten (vgl. Tabelle 4 a), während bei *Abwesenheit* von Formaldehyd in allen drei Fällen die Trithioharnstoffverbindung gefällt worden wäre.

²⁴ Vor der Durchführung der Kupferbestimmung war die Substanz VIa durch gründliches Waschen mit Wasser vom anhaftenden Kaliumchlorid befreit worden, da diese Verunreinigung die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt.

Tabelle 4a.

Lösung:	6 F	4 F	2 F
Anfangskonzentration:	8·0	8·0	8·0
Endkonzentration:	4·0	4·0	4·0
Geflochte Substanz:	Mono-	Mono-	Di-
		<i>thioharnstoffcuprochlorid</i>	
Ohne Formaldehyd zu erwarten:		Trithioharnstoffcuprochlorid	

Analysen der geflochtenen Substanzen:

Niederschlag 6 F:

0·3149 g Substanz gaben 0·1128 g CuO (0·0589 g K₂SO₄)0·3086 g „ „ 0·1109 g CuO (0·0563 g K₂SO₄).Ber. für (CuThiCl. $\frac{1}{2}$ H₂O): Cu 34·52%.

Gef.: Cu 34·07, 34·03%.

Niederschlag 4 F:

0·2774 g Substanz gaben 0·1042 g CuO (0·0417 g K₂SO₄)0·2818 g „ „ 0·0849 g Cu (0·0417 g K₂SO₄).Ber. für (CuThiCl. $\frac{1}{2}$ H₂O): C 34·52%.

Gef.: Cu 34·44, 34·52%.

Niederschlag 2 F:

0·3724 g Substanz gaben 0·0938 g Cu } (frei von anorganischem Kaliumsalz).

0·3816 g „ „ 0·0968 g Cu }

Ber. für [CuThi₂Cl]: Cu 25·30%.

Gef.: Cu 25·19, 25·37%.

Eine *dritte*, von jedem der beiden vorher beschriebenen Lösungssysteme verschiedene Gruppe bilden schließlich die in ganz *konzentriertem Formalin* hergestellten Lösungen. Trithioharnstoffcuprochlorid wurde zu diesem Zwecke in einer der Lösung I (Tabelle 1) entsprechenden Salzkonzentration *direkt in 40%igem Formaldehyd* gelöst. Hier konnte nun festgestellt werden, daß einerseits in ganz *frischem* Zustande durch Chlorkaliumlösung Flockung eintritt (Mono-Verbindung), andererseits nach langem Stehen (3—4 Wochen) spontan (ohne Zusatz von Chlorionen) *geringe* Spuren nadelförmiger Kristalle sich ausscheiden, denen nach ihrem Aussehen die Zusammensetzung des *Monothioharnstoffcuprochlorides* zukommen dürfte, während überraschenderweise schon nach *zweitägigem Stehen* der frisch bereiteten Lösung *keine* Flockung mit gesättigter Chlorkaliumlösung erzielt werden kann.

Zusammengehalten mit dem seinerzeitigen²⁵ Befunde, daß eine solche Lösung beim Eindunsten ein Harz liefert, kann diese Tatsache der Nichtfällbarkeit durch Chlorkaliumlösung nach län-

²⁵ G. WALTER und K. OESTERREICH, l. c.

gerem Stehen einer an Formaldehyd konzentrierten Trithioharnstoffcuprochlorid-Formaldehyd-Lösung mit der Verknüpfung mehrerer Trithioharnstoffcuprosalzmolekeln durch an den Amidogruppen der Thioharnstoffe haftende Methylenbrücken erklärt werden ²⁶.

Beim Stehen wird die nicht mit Chlorkaliumlösung versetzte Lösung in konzentriertem Formaldehyd (nach 2—3 Wochen) zuerst gelb, dann grün, ohne daß sich aber Cupri-Ionen in derselben nachweisen ließen. Wird dann aber Ammoniak zugefügt, so zersetzt sich die Lösung unter Bildung eines braunen Niederschlages, ganz ebenso wie eine formaldehydfreie Lösung.

Wenn auch alle diese Erscheinungen noch nicht restlos gedeutet werden können, so stellen sie doch zweifellos einen Beweis für eine teilweise (in konzentriertem Formalin wahrscheinlich sehr weitgehende) Abbindung des vorhandenen Thioharnstoffes durch den Formaldehyd dar, u. zw. sowohl des abgespaltenen als auch des komplex gebundenen Thioharnstoffes. Für die Reaktion des Formaldehyds mit dem abgespaltenen Thioharnstoff spricht das Entstehen der Mono-Verbindung, für die Reaktion mit dem Komplex vor allem die oben erwähnten Befunde des Verhaltens konzentrierter Formaldehydlösungen (Harzbildung) sowie vielleicht auch die Tatsache, daß schon sehr verdünnte Formaldehydlösungen ein größeres Lösungsvermögen für Trithioharnstoffcuprochlorid zeigen als reines Wasser.

Bei Anwendung ganz konzentrierter Formaldehydlösungen wird die Reaktion mit dem Komplex gegenüber jener mit dem abgespaltenen Thioharnstoff vorherrschen; es tritt zum weitaus größten Teil Kondensation (Harzbildung) und nur in ganz geringem Maße (sowohl ohne als auch nach Zusatz von Chlorionen) nach längerer Zeit spontane Abscheidung von Monothioharnstoffcuprochlorid ein. Bei Formaldehydzusätzen bis zu 4 Molekeln (auf 1 Molekel Trithioharnstoffcuprochlorid) abwärts entsteht beim Zufügen von Chlorkaliumlösung oder Salzsäure die gleiche Verbindung, bei Verwendung kleinerer Formaldehydmengen (2 Molekeln) wird jedoch an Stelle der Mono- die Di-Verbindung abgeschieden. Eine genauere Übersicht und Deutung wird im Abschnitt „Zusammenfassung“ gegeben.

Die auftretenden Färbungen bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung.

²⁶ Vgl. die folgende Mitteilung.

Zusammenfassung.

1. Je nach der *Konzentration des Cuprotrithioharnstoffchlorids* wird mit Chlorkaliumlösung (oder Salzsäure) das Tri-, Di- oder Monothioharnstoffcuprochlorid gefällt, u. zw. in hohen Konzentrationen die Tri-, in mittleren die Di- und in kleinen die Mono-Verbindung. Damit ist neuerlich erwiesen, daß auch die letztere (entgegen den Anschauungen älterer Autoren) in der Lösung des Cuprotrithioharnstoffchlorids vorhanden und an den Gleichgewichten beteiligt ist.

2. Weitgehend *verdünnte Chlorkaliumlösungen* fällen in solchen Lösungen die Di-Verbindung, in denen weniger verdünnte die Tri-Verbindung fällen.

3. Zusatz von *Formaldehyd* hat je nach der entstandenen Formaldehydkonzentration eine verschiedene Wirkung:

a) *Mittlere* Formaldehydkonzentrationen, d. h. solche, bei denen mindestens 4 Mole und höchstens 20—30 Mole auf 1 Mol des gelösten Cuprotrithioharnstoffchlorids kommen, bewirken für sich allein keine Abscheidung, jedoch nach Zusatz von Chlorkaliumlösung die Fällung von Monothioharnstoffcuprochlorid.

b) *Kleine* Formaldehydkonzentrationen (2 Mole Formaldehyd auf 1 Mol Trithioharnstoffcuprochlorid) bewirken die Abscheidung der Di-Verbindung.

c) *Konzentrierte* (40%ige) Formaldehydlösung (mehr als 30 Mole Formaldehyd auf 1 Mol Trithioharnstoffcuprochlorid) bewirkt, daß durch Zusatz von Chlorkalium oder Salzsäure zur frisch hergestellten Cuprosalz - Formaldehyd - Lösung die Mono-Verbindung abgeschieden wird. Ein Salzzusatz zur nur wenige Tage gealterten Lösung bleibt ohne fällende Wirkung, während nach längerem (mehr als zweiwöchigem) Stehen spontan (ohne Zusatz von Elektrolyten) eine ganz geringe Menge an Mono-Verbindung ausfällt. Das verschiedene Verhalten der frischen und der gealterten Lösung weist auf zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen hin, deren eine in der Abbindung des freien Thioharnstoffes durch Formaldehyd, die andere in einem Eintritt des letzteren in den komplex gebundenen Thioharnstoff bestehen dürfte. Die letztgenannte Reaktion ist Gegenstand einer nächsten Mitteilung.

4. Das Altern der Trithioharnstoffcuprochloridlösungen kommt in einem Anstieg der Leitfähigkeitswerte sowie auch in

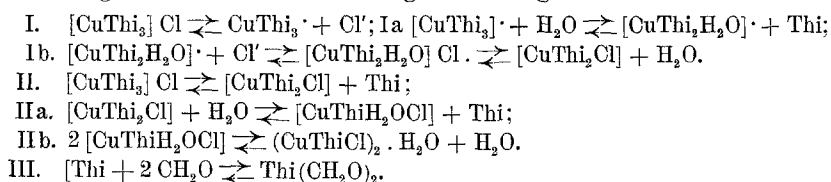
einem Anstieg der Werte für die Wasserstoffionenkonzentration zum Ausdruck. In einigen Fällen läßt sich der erstgenannte Effekt durch den letzteren hinreichend erklären.

5. Die Wasserstoffionenkonzentration der Trithioharnstoffcuprochloridlösungen liegt — im Widerspruch zu den Angaben älterer Autoren — auf der sauren Seite und wächst mit der Verdünnung, jedoch nicht genügend, um den abnorm hohen Leitfähigkeitsanstieg beim Verdünnen zu decken. Der Widerspruch mit früheren Angaben erklärt sich aus der Tatsache, daß der früher verwendete Indikator (Lackmus) infolge seiner Flockung durch die Trithioharnstoffcuprochloridlösung unbrauchbar ist.

Aus den unter 1—5 angeführten Befunden ergibt sich folgendes Bild:

a) In der Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides ist neben der Di-Verbindung auch die Mono-Verbindung vorhanden, die bei hoher Verdünnung durch Chlorkalium geflockt werden kann. Diese Flockung kann auch in konzentrierterer Lösung erreicht werden, wenn der freie Thioharnstoff durch Formaldehyd abgebunden wird.

b) Die KOHLSCHÜTTERSCHES Annahme von Aquokomplexen erscheint durch die Beobachtungen sub 1 und 2 entsprechend den nachfolgend formulierten Gleichgewichten gestützt:



Nach I erfolgt die Fällung des Trithioharnstoffcuprochlorides durch Chlorkalium in hohen Konzentrationen; in mittleren die Flockung der aus einem Aquokomplex entstandenen Di-Verbindung nach I b, während in verdünnten Lösungen nach II b die Mono-Verbindung gefällt werden kann. Die beim Verdünnen entstehenden Aquokomplexe erklären überdies den starken Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit.