

Die Fällbarkeit (Flockung) des komplexen Trithioharnstoffcuprochlorides aus seiner wässrigen Lösung

Von
E. STORFER

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien
(Eingegangen am 8. 3. 1937, vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Nachdem bereits in früheren Arbeiten¹ die in der wässrigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides herrschenden Gleichgewichte und die Flockbarkeit² der 3 möglichen komplexen Thioharnstoffverbindungen des Kupferchlorürs mittels KCl untersucht worden waren, seien nunmehr weitere Versuche über die Einwirkung anderer, fällend wirkender Agenzien mitgeteilt.

Ausgehend von der Beobachtung, daß wohl alle anorganischen Verbindungen (Elektrolyte), nicht aber alle organischen Stoffe flockend auf die wässrige Trithioharnstoffcuprochloridlösung wirken, wurde eine Zweiteilung der vorliegenden Untersuchung vorgenommen. Der erste Teil befaßt sich mit der Frage, welche organischen Verbindungen Fällung bewirken und welche Gesetzmäßigkeiten diesem Phänomen zugrundeliegen (I). Der zweite Teil ist der quantitativen Untersuchung der Flockbarkeit durch anorganische Verbindungen vorbehalten (II).

I.

Die bekannte Erscheinung, in der wässrigen Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides durch Zugabe einer Lösung eines anorganischen Stoffes Fällung zu bewirken, legte es nahe, auch andere, organische Flockungsagenzien aufzusuchen. Die ersten Versuche wurden mit Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Zitronensäure ausgeführt, wobei — wie schon auch von anderer Seite beschrieben — nur die Oxalsäure Niederschlagsbildung erkennen ließ³.

¹ E. STORFER, Dissertation (Universität Wien 1932). Mh. Chem. **65** (1934) 21, 36 u. 53.

² Auch im folgenden wird statt „Fällung“ der aus der Kolloidlehre stammende Ausdruck „Flockung“ gebraucht, um die Ähnlichkeit im Verhalten des Trithioharnstoffcuprochlorides und gewisser Kolloide stärker zu betonen.

³ Vgl. Teil II dieser Mitteilungen: Ferner V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTELBANK, Liebigs Ann. Chem. **349** (1906) 239; V. KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** (1903) 1153.

Tabelle 1.

Substanz	Dissoziations- Konstante K :	Flockung: + = Niederschlagsbildung - = keine Fällung
Ameisensäure	$2'0 \cdot 10^{-4}$	—; nach 8 Wochen +
Essigsäure	$1'8 \cdot 10^{-5}$	—
Monochloressigsäure . . .	$1'4 \cdot 10^{-3}$	—
Dichloressigsäure	$3'0 \cdot 10^{-2}$	+
Phenylessigsäure	$5'0 \cdot 10^{-5}$	—
Acrylsäure	$5'6 \cdot 10^{-3}$	—
Malonsäure	$1'5 \cdot 10^{-3}$	—
Oxalsäure	$6'5 \cdot 10^{-2}$	+
Bernsteinsäure	10^{-5}	—
Dibrombernsteinsäure . . .	$3 \cdot 10^{-2}$	+
Maleinsäure	$1 \cdot 10^{-2}$	+
Weinsäure	$9'6 \cdot 10^{-4}$	—
Zitronensäure	$8 \cdot 10^{-4}$	—
Benzolsulfosäure	10^{-1}	+
<i>p</i> -Toluolsulfosäure	10^{-1}	+
Sulfanilsäure	$6 \cdot 10^{-4}$	—
Sulfosalicylsäure	—	—; ölige Abscheidung nach Wochen
Salicylsäure	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Pikrinsäure	10^{-1}	+
1-Naphthol-3-sulfosäure . .	—	+; nach zwei Tagen
Naphthylaminsulfosäure, 1,4	—	+
Naphthionsäure- α	—	—
Dimethyldioxim	—	—
Saccharin	$2'5 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-3}$	—
Diphenylcarbazid	—	—; rötliche Färbung
Borsäure	$6 \cdot 10^{-10}$	—
Fluorwasserstoffsäure . . .	$7 \cdot 10^{-4}$ od. $2 \cdot 10^{-5}$	+; vgl. S. 239.
Wasserstoffperoxyd	10^{-12}	+; „ „ 239.

Nun wurde eine Reihe organischer Substanzen als Flockungsreagens für wässrige Trithioharnstoffcuprochloridlösung erprobt; ein Teil dieser Versuchsergebnisse findet sich in der vorstehenden Tabelle 1. Die Konzentration der Trithioharnstoffcuprochloridlösung variierte zwischen 0'2 und 0'3 normal. — In der ersten Kolonne der Tabelle 1 sind die Namen der untersuchten Fällungs-

mittel, in der zweiten Spalte deren Dissoziationskonstante K^4 und in der dritten Spalte der positive oder negative Ausfall der Flockungsprobe wiedergegeben.

Zur Anwendung gelangte eine kalt gesättigte Lösung des Reagens in Wasser oder — bei zu geringer Wasserlöslichkeit — in sehr verdünntem Alkohol. Bei positivem Ausfall der Probe erfolgte fast stets eine anfänglich amorphe Fällung mit vorausgehender Trübung; doch nach geraumer Zeit wird der Niederschlag deutlich makrokristallin. Bei einigen Versuchen war die „Vorfallung“ sogar ölig.

Die vorgenommenen Versuche zeigten deutlich, daß eine Niederschlagsbildung nur bei genügend großer Dissoziationskonstante K auftreten könne. Diese Grenze scheint bei $K \sim 10^{-3}$ zu liegen. So erhält man beispielsweise bei Oxalsäure ($K = 6.5 \cdot 10^{-2}$) noch momentane Fällung, während Monochloressigsäure ($K = 10^{-3}$) auch nach wochenlangem Stehen mit wässriger Trithioharnstoffcuprochloridlösung völlig klar bleibt. Noch deutlicher wird der Einfluß der Dissoziationskonstante, wenn man chemisch verwandte Substanzen wie Mono- und Dichloressigsäure vergleichend betrachtet.

Allerdings zeigt die Tabelle auch Ausnahmen von dieser Regel; beispielsweise ergab Ameisensäure nach 6—8 Wochen eine Niederschlagsbildung mit Trithioharnstoffcuprochlorid in Form großer, schöner Kristalle. Diese Erscheinung ist vielleicht so zu erklären, daß eine starke Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration auftrat. Bekanntlich⁵ steigt sowohl die Leitfähigkeit als auch die Wasserstoffionenkonzentration bei der Alterung wässriger Trithioharnstofflösungen bzw. bei deren Verdünnung. Durch die relativ große Ionenzahl kommt es zur Fällung von Trithioharnstoffcuprochlorid. Die Analyse ergab tatsächlich das Vorliegen dieser Verbindung. Allerdings ließ sich die Fällung mit Ameisensäure nicht immer reproduzieren.

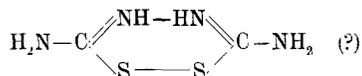
In der Literatur (LANDOLT-BÖRNSTEIN l. c.) finden sich 2 Angaben für K bei Saccharin: $2.5 \cdot 10^{-2}$ und $4 \cdot 10^{-3}$. Auch nach vielen Wochen ergab diese Verbindung keine Fällung der wässrigen Lösung von Trithioharnstoffcuprochlorid. Es liegt also die Ver-

⁴ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen. Angegebene Zahlen jeweils nur für die erste Stufe.

⁵ Mh. Chem. 65 (1935) 29; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 381.

mutung nahe, daß der zweite Wert $4 \cdot 10^{-3}$ der richtige sei. Voraussetzung dafür wäre natürlich die Gültigkeit der empirisch gefundenen Regel, wonach Flockung des Trithioharnstoffcuprochlorid nur bei einer gewissen Mindestanzahl von Ionen eintritt.

Am Ende der Tabelle sind einige anorganische Substanzen angeführt. Borsäure bewirkt der Regel entsprechend, keine Fällung, wohl aber Fluorwasserstoffsäure. Die Flockung mit Flußsäure erfolgt momentan und es bildet sich das bisher noch nicht bekannte CuThi_3F^6 : eine Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus. Vielleicht spielt der kleine Radius des F-Ions eine Rolle. — Ganz anders ist die Art der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd, das Thioharnstoff zerstört und spontan die Ausscheidung des Monothioharnstoffcuprochlorides bewirkt. Für die in derartigen Systemen auftretende Gelbfärbung ist vielleicht nach J. HERRERA⁷ die folgende Substanz verantwortlich zu machen:



Die Zusammensetzung der erzielten Flockungsniederschläge, die bis auf das Oxalat noch nicht bekannt sind, wurde vorläufig nicht untersucht.

Lediglich das „anorganische“ Fluorid gab bei der Mikroverbrennung sowie bei der elektrolytischen Kupferbestimmung Werte, die auf das Vorliegen der Verbindung CuThi_3F hinwiesen.

Als Übergang zum II. Teil (Fällung durch anorganische Verbindungen) seien noch einige Versuchsgruppen erwähnt.

1. Auch Chlorwasser gibt eine momentane, weiße voluminöse Fällung, die im Laufe der Zeit kristallin wird. Bereits unter dem Mikroskop lassen sich Inhomogenitäten erkennen; auch die Elementaranalyse gab wechselnde Werte, die mitunter bei frischer Fällung der Formel von Trithioharnstoffcuprochlorid entsprechen. Der kristalline Niederschlag dürfte beträchtliche Mengen der Mono- bzw. Diverbindung enthalten, welche bekanntlich durch Oxydation des Thioharnstoffes entstehen können.

2. a) Verdünnte Rhodanidlösungen (vorzugsweise Ammoniumrhodanid) ergeben amorphe, später kristallin werdende Flockungen. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine interessante „Gewöhnungserscheinung“. Werden zu einer 0,3 norm. Trithioharnstoffcuprochloridlösung 5 cm^3 einer ungefähr 0,1 norm. Rhodanammonidlösung

⁶ Thi = Thioharnstoff.

⁷ Chem. Zbl. 1936 II 2129.

einmal portionsweise, das andere Mal die gesamte Menge sofort zugegeben, so tritt bei der erst genannten Versuchslenkung nur ganz leichte Trübung und später minimale Niederschlagsbildung auf, während bei raschem Zusatz auch gewichtsmäßig viel größere Mengen gefällt werden. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist durch die Elementaranalyse nicht eindeutig feststellbar und liegt zwischen den Werten für $[\text{CuThi}_3]\text{CNS}$ und $[\text{CuThi}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{CNS}$; beide Verbindungen sind existenzfähig.

2. b) Etwas abweichend ist das Verhalten konzentrierterer, nahezu gesättigter Ammonrhodanidlösungen, die beim Zusammenbringen mit wässriger Trithioharnstoffcuprochloridlösung im ersten Moment den Ausfall eines harzigen, fadenziehenden Niederschlages bewirken⁸, dessen Volumen bei längerem Stehen von Tag zu Tag abnimmt, wobei langsam Umwandlung der Flockung zu einem mikrokristallinen Pulver erfolgt. Arbeitet man nicht unter Luftabschluß, so bemerkt man bald eine mit der Zeit sich vertiefende Rotfärbung⁹ sowohl des Niederschlages als auch der Lösung. Der nach einigen Tagen in körnigen Aggregaten absitzende Bodenkörper zersetzt sich nach dem Filtrieren auch beim Stehen im Exsiccator; der Stickstoffgehalt steigt dabei von etwa 25% bis über 30%.

$[\text{CuThi}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{CNS}$. Ber. N 24.

$[\text{CuThi}_3]\text{CNS}$ „ „ 28.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Wasser eine fast weiße, feinpulverige Substanz ausfällen, die durch Luftsauerstoff weniger angreifbar zu sein scheint. Diese beiden, aus dem System $\text{CuThi}_3\text{Cl} + \text{CNS}'$ erhaltenen Substanzen sind in Wasser und gebräuchlichen Solventien praktisch unlöslich. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind noch im Gange.

3. Auch mit Chromaten lassen sich Flockungen in wässrigen Trithioharnstoffcuprochloridlösungen ausführen, wobei natürlich mit (Alkali) bichromaten binnen wenigen Sekunden Zersetzung der Fällung unter Kupfersulfurbildung eintritt.

4. Die Herstellung komplexer Metall-Thioharnstoffverbindungen kann auch so erfolgen, daß man Metall, Thioharnstoff und ein wenig Säure (z. B. Kupfer, Thioharnstoff und Salzsäure) zusammenbringt. In diesem Falle erfolgt schon in der Kälte — oft erst nach einer kurzen Induktionsperiode — Auflösung des Metalles

⁸ Vgl. auch Teil II das bei CuSO_4 erwähnte Verhalten.

⁹ Vgl. E. STORFER, Mikrochemie 17 (1935) 173.

unter Wasserstoffentwicklung! Nach einigem Stehen kristallisieren die entsprechenden Komplexverbindungen aus.

Es wurde nun versucht, nach diesem Verfahren Wolfram- und Molybdänverbindungen des Thioharnstoffes herzustellen. Leider führten die verschiedenen angestellten Versuche in dieser Richtung zu keinem Erfolg.

5. Ein gebräuchlicher Weg, um Metallthioharnstoffkomplexe herzustellen, ist das Zusammenkristallisieren aus wässrigen (oder alkoholischen) Lösungen von Thioharnstoff einerseits und Metallsalz andererseits. Auf diese Art wurde aus Zirkonnitrat und Thioharnstoff sowie aus Thoriumnitrat und Thioharnstoff je eine schönkristallisierende Verbindung erhalten, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

6. In diesem Zusammenhang sei auch die überraschende Tatsache erwähnt, daß schwerlösliche anorganische Verbindungen oft in schwach angesäuertem Thioharnstoffhaltigem Wasser leicht und glatt schon in der Kälte in Lösung gehen. Dieses Verhalten läßt sich z. B. deutlich an MnO_2 demonstrieren, das in etwa 10 cm^3 0,3 norm. Thioharnstofflösung, die einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthält, schon in der Kälte in ziemlichen Mengen löslich ist. (Allerdings findet bei steigendem MnO_2 -zusatz Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel statt.)

II.

Quantitative Versuche über die Wirkung von Elektrolyten auf die Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides.¹⁰

Da das Trithioharnstoffcuprochlorid — wie schon mehrmals erwähnt — in manchen Beziehungen an Kolloide erinnert und auch wie diese durch Elektrolyte aus seiner Lösung „geflockt“ werden kann, schien eine eingehendere¹¹ Untersuchung dieses Verhaltens, insbesondere eine genaue Ermittlung des Flockungsschwellenwertes und Feststellung der *Menge und Zusammensetzung* der erhaltenen Niederschläge von Interesse.

¹⁰ Teilweise mitbearbeitet von G. WALTER, Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien.

¹¹ Vgl. G. WALTER und K. ÖSTERREICH, Kolloid Beih. 34 (1931) 149. Die dort angeführte Bestimmung der Flockungsschwellenwerte diente nur zur ersten Orientierung und lieferte angenäherte Werte, die beträchtliche Abweichungen von den in vorliegender Arbeit mitgeteilten aufweisen.

Es wurden Elektrolytlösungen von ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Anionen auf vier verschiedenen konzentrierte Lösungen des Trithioharnstoffcuprochlorides einwirken gelassen. Diejenige Normalität des Flockungsmittels, bei der das gleiche Volumen desselben eben noch gleiche Mengen Kupferverbindung aus der Lösung des Trithioharnstoffcuprochlorides ausfällt wie bei den höheren Konzentrationen des verwendeten Fällungsmittels, stellt den *oberen Schwellenwert* dar. Bei absteigender Normalität des verwendeten Fällungsmittels wird schließlich jene Normalität erreicht, bei der keine Niederschlagsbildung mehr eintritt, dies ist somit der *untere Schwellenwert*. Der Quotient der beiden Schwellenwerte ergibt die *Zonenbreite*.

Eine Übersicht über die angestellten Versuche gibt die Tabelle 2. In den ersten Rubriken sind die Art der Flockungselektrolyte und die Normalität des zur Flockung verwendeten Trithioharnstoffcuprochlorides vermerkt; als obere und untere Schwellenwerte sind die Normalitäten des betreffenden Salzes angeführt.

Die Feststellung des oberen Schwellenwertes erfolgte entweder quantitativ oder durch den optischen Vergleich der zustandegewordenen Flockungen in den benachbarten Reagensröhren, in denen die Versuche ausgeführt wurden¹². In der fünften Kolonne befinden sich die Werte für die Zonenbreite. In der sechsten Kolonne ist die wahrscheinliche Zusammensetzung des in 5 cm³ Lösung erhaltenen Niederschlages auf Grund der Analysendaten, anschließend die prozentuelle Ausbeute an geflockter Substanz beim oberen Schwellenwert, berechnet auf Trithioharnstoffcuprochlorid, angeführt.

Der *obere Schwellenwert* erreicht bei der Flockung mit monovalenten Anionen bis fast siebenmal so hohe Werte wie die Normalität des Trithioharnstoffcuprochlorid; Kaliumhydroxyd nimmt unter den einwertigen Fällungsreagenzien deutlich eine Sonderstellung ein; der obere Schwellenwert ist nämlich in der höchsten angewendeten Konzentration *äquivalent* der Normalität des Trithioharnstoffcuprochlorids und *steigt*, im Gegensatz zu anderen einwertigen Salzen, mit der Verdünnung langsam an, wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Die annähernde Äquivalenz der Normalität von Trithioharnstoffcuprochlorid und Kaliumhydroxyd kann als Beweis für die Natur dieser Reaktion als einer doppelten Umsetzung gelten (Entstehung von Kaliumchlorid und freier Base).

¹² Zentrifugieren erleichtert manchmal die Entscheidung zweifelhafter Fälle.

Tabelle 2.

1 Fällen- des Reagens	2 Cu = Nor- malität d. CuThi ₃ Cl	3 S = Ob. Schwell- wert	4 s = Unt. Schwell- wert	5 S/s Zonen- breite	6 Wahrscheinliche Zusammensetzung des Geflockten	7 Ausbeute in % der Theorie
HCl	0'3	1'800	0'506	3'5	CuThi ₃ Cl	98
	0'15	0'774	0'197	3'9	CuThi ₃ Cl	96
	0'075	0'300	0'045	6'5	CuThiCl· $\frac{1}{2}$ H ₂ O	49
	0'0375	0'106	0'041	2'6	" " " "	43
KCl	0'3	2'000	0'697	2'8	CuThi ₃ Cl	74
	0'15	0'861	0'300	2'8	CuThi ₃ Cl	80
	0'075	0'333	0'106	3'1	CuThiCl· $\frac{1}{2}$ H ₂ O	100
	0'0375	0'118	0'030	3'9	" " " "	85
KNO ₃	0'3	1'620	0'412	3'9	Gemisch verschiedener	—
	0'15	0'697	0'177	3'9	Nitrate. (F. P. und	—
	0'075	0'243	0'033	7'3	Mikroskop).	—
	0'0375	0'050	0'0078	6'5		—
KOH	0'3	0'300	0'0031	96	Zersetzung	—
	0'15	0'162	0'0028	58	"	—
	0'075	0'095	0'0025	38	"	—
	0'0375	0'062	0'0025	25	"	—
K ₂ SO ₄	0'3	0'243	0'0216	11	[Cu ₂ Thi ₃ (H ₂ O)]SO ₄ ·H ₂ O	51
	0'15	0'143	0'0094	15		52
	0'075	0'094	0'0296	3		52
	0'0375	0'068	0'0084	8	" " " " " " ¹³	50
CuSO ₄	0'3	0'300	0'0463	6'5	[CuCl·CuSO ₄ ·5Thi	56
	0'15	0'182	0'0199	9	(H ₂ O)]·H ₂ O	58
	0'075	0'119	0'0130	9		67
	0'0375	0'087	0'0107	8		67
(COOK) ₂	0'3	0'180	0'0077	23	[CuThi ₃] ₂ (COO) ₂ ·2H ₂ O	52
	0'15	0'106	0'0077	14		43 52
	0'075	0'070	0'0069	10	Zers. [CuThi ₃ (H ₂ O)] ₂ (CO ₂) ₂	41 (53)
	0'0375	0'050	0'0069	7	" " " " "	58
K ₃ FeCy ₆	0'3	0'180	0'0002	900	[Cu ₃ Thi ₃ (H ₂ O) ₂] FeCy ₆ ¹⁴	—
	0'15	0'086	0'0003	287		—
	0'075	0'041	0'00055	75		—
	0'0357	0'020	0'0011	18		—
K ₄ FeCy ₆	0'3	0'073	0'00014	521	[Cu ₄ Thi ₄ (H ₂ O) ₂] FeCy ₆ ¹⁴	—
	0'15	0'051	0'00028	182		—
	0'075	0'041	0'00055	75		—
	0'0375	0'031	0'00073	43		—

¹³ Identisch mit dem in der Literatur von V. KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36 (1903) 1154, RATHKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 17 (1884) 302, und A. ROSENHEIM u. W. LÖWENSTAMM, Z. anorg. allg. Chem., 34 (1903) 62, beschriebenen Sulfat.

¹⁴ Vgl. E. STORFER, Mikrochemie 17 (1935) 173.

In dieser Hinsicht gehört Kaliumhydroxyd zur nächsten Gruppe (zweiwertige Anionen), die sich gleichartig verhalten.

Bezüglich der Gruppe der „zweiwertigen“ Anionen läßt sich zunächst sagen, daß hier im großen ganzen die Flockung — ebenso wie beim Kaliumhydroxyd — in einer dem Trithioharnstoffcuprochlorid annähernd äquivalenten Konzentration erfolgt.

Der Vertreter der „dreiwertigen“ Gruppe, Kaliumferricyanid K_3FeCy_6 , weist für hohe Konzentrationen ähnliche Werte auf wie Kaliumoxalat, aber annähernd proportionales Absinken mit fortschreitender Verdünnung.

Beim Kaliumferrocyanid K_4FeCy_6 beträgt der obere Schwellenwert für die $0.3/n$ Trithioharnstoffcuprochloridlösung nur ein Viertel der Normalität derselben und fällt mit abnehmendem Gehalt der Lösung an flockbarer Kupferverbindung wesentlich weniger als proportional, so daß der Äquivalenzpunkt in der letzten Verdünnung nahezu erreicht wird.

Man kann feststellen, daß mit zunehmender Wertigkeit des Anions des flockenden Salzes die Normalität des oberen Schwellenwertes im allgemeinen abnimmt.

Bei den Flockungsversuchen mit Kaliumhydroxyd konnte zunächst neuerlich seine zersetzende Wirkung festgestellt werden, die in einer Braun- oder Schwarzfärbung des entstehenden Niederschlages zum Ausdruck kommt. Überraschenderweise wurde jedoch bei diesen Versuchen zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß der Bildung des schwarzbraunen Zersetzungsproduktes das Auftreten einer *weißen Fällung* vorausgeht, die vermutlich die freie Base $[CuThi_3]OH$ darstellt. Das weiße, flockige Produkt zersetzt sich nach wenigen Minuten unter Schwarzfärbung, weshalb es vorläufig nicht gefaßt und analysiert werden konnte. Durch Fällung mit Ammoniak war ein späteres Eintreten der Braunfärbung zu beobachten; Arbeiten in NH_3 -Atmosphäre gestattete sogar, den Niederschlag zu filtrieren. Allerdings tritt auch hier Zersetzung ein. Eine beträchtliche Steigerung der Lebensdauer bei Bereitung der freien Base ließ sich durch Glycerinzusatz erzielen. Es soll versucht werden, die freie Base zu fassen und zu analysieren.

Auch der *untere Schwellenwert* sinkt im allgemeinen beim Übergang zu höherwertigen Anionen.

Der Umstand, daß der untere Schwellenwert beim roten und beim gelben Blutlaugensalz annähernd umgekehrt proportional der Konzentration des zu flockenden Trithioharnstoffcuprochlorides

ansteigt, könnte für eine vermutliche Konstanz des Löslichkeitsproduktes beim Kaliumferri- und beim Kaliumferrocyanid gedeutet werden. Eine weitere Stützung dieser Annahme ist die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Trithioharnstoffcuprochlorid und rotem Blutlaugensalz¹⁵.

Die *Zusammensetzung* der jeweils durch die Elektrolytflockung gewonnenen Niederschläge ist in der sechsten Kolonne der Tabelle 2 angegeben; es handelt sich teils um bereits bekannte, teils um bisher unbekanntes Verbindungen. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde das Gewicht der Fällung, d. h. die Ausbeute an geflocktem Niederschlag (in Prozenten der theoretischen; vgl. siebente Kolonne der Tabelle 2) quantitativ ermittelt. Nur bei Salzsäure und Kaliumchlorid wurden Ausbeuten bis etwa 100% festgestellt; bei den übrigen Elektrolyten (K_2SO_4 , $CuSO_4$ und Kaliumoxalat) lagen sie um 50%.

HCl, KCl: Bei der Salzsäureflockung wurden dieselben Niederschläge erhalten wie bei der Anwendung gleicher Chloralkaliumkonzentrationen — die Identifizierung der gefällten Verbindung (Tri-, Di- und Monothioharnstoffcuprochlorid) erfolgte durch ihr Verhalten gegenüber Wasser und ihre Beschaffenheit unter dem Mikroskop¹⁶. Bei der Salzsäure ist die Ausbeute in der ersten und zweiten Verdünnung, in denen die Tri- bzw. die Diverbindung gefällt wird, annähernd quantitativ, in der dritten und vierten Verdünnung jedoch, in denen Monothioharnstoffcuprochlorid zur Abscheidung gelangt, sinkt sie unter 50% der Theorie. Dieses Verhalten mag mit der Löslichkeit der Monoverbindung in Salzsäure zusammenhängen.

KNO_3 , KOH: Die Ermittlung der Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

K_2SO_4 : In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹⁷ wurde sowohl in der höchsten, als auch in der niedrigsten Konzentration eine Verbindung erhalten, der nach den Analysendaten die Formel $[CuThi_3]$, $[CuThi_3(H_2O)] SO_4 \cdot H_2O$ zukommen muß. Das Cl' wird bei der Fällung mit Kaliumsulfat fast quantitativ (zu

¹⁵ Vgl. E. STORFER, Mikrochemie 17 (1935) 171.

¹⁶ Die Triverbindung ist leicht und vollkommen in Wasser löslich, die Diverbindung zersetzt sich mit Wasser in Tri- + Monoderivat (teilweise Löslichkeit), während die Monoverbindung wasserunlöslich ist.

¹⁷ V. KOHLSCHÜTTER, l. c.: B. RATHKE, l. c.; A. ROSENHEIM und W. LÖWENSTAMM, l. c.

über 90 %) durch SO_4 '' ersetzt. Die Ähnlichkeit des Fällungsverlaufes mit dem Verhalten mancher Kolloide ist gerade bei der Sulfatflockung auch insofern nachzuweisen, als ein ganz geringer Rest des ursprünglich vorhandenen Chlors nicht ersetzt wird und im Fällungsprodukte verbleibt (Chlorersetzbarkeit).

CuSO_4 : Beim Kupfersulfat sinkt die Chlorersetzbarkeit, die beim Kaliumsulfat nicht weit von 100 % entfernt war, auf annähernd die Hälfte; daraus geht hervor, daß es hier tatsächlich zur Bildung eines bisher nicht bekannten Mischkomplexes gekommen ist, dem auf Grund der Analysendaten die Formel $[\text{CuCl} \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{Thi}(\text{H}_2\text{O})] + \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben werden muß.

$(\text{COOK})_2$: Im Gegensatz zu den soeben beschriebenen Niederschlägen waren die mit Kaliumoxalat sowie auch die mit Kaliumferricyanid und mit Kaliumferrocyanid erhaltenen Niederschläge chlorfrei. Die Analysendaten des aus der konzentriertesten Lösung erhaltenen komplexen Oxalates deuten auf die Formel $[\text{CuThi}_3]_2\overset{\text{COO}}{\text{COO}} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hin, die um zwei Molekel Kristallwasser *reicher* ist als die bereits früher auf gleiche Weise¹⁸ erhaltene und beschriebene Verbindung.

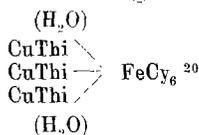
Sämtliche Substanzen wurden in lufttrockenem Zustande zur Analyse gebracht, um Unsicherheiten beim Entweichen von Kristallwasser zu vermeiden, wie dies beim Monothioharnstoffcuprochlorid beobachtet wurde. Der größere Wassergehalt dürfte auf diese andersartige Behandlung zurückzuführen sein. Beim Flocken der verdünnten Lösungen deutet die gelblich-braune bis schmutzig-grüne Farbe des entstehenden Niederschlages darauf hin, daß die bereits bekannte zersetzliche Verbindung von der Formel $[\text{CuThi}_3(\text{H}_2\text{O})]_2\overset{\text{COO}}{\text{COO}}$ vorliegt.

K_3FeCy_6 : Kaliumferricyanid¹⁹ war das einzige Salz, das eine gefärbte Fällung hervorrief, und zwar zeigt der auf Zusatz des roten Blutlaugensalzes erhaltene Bodenkörper eine violette Farbe, die in hohen Konzentrationen (der flockenden, bzw. der geflockten Lösung) ins Rotbraune spielt; mit zunehmender Verdünnung wird der Niederschlag heller, bis seine Färbung in den niedrigsten Konzentrationen in ein fast taubengraues Violett übergeht. Das Auftreten der Farbe des vorliegenden Niederschlages dürfte wohl dem Ferricyan-Ion zukommen, da dieses ja auch

¹⁸ Vgl. A. ROSENHEIM und W. LÖWENSTAMM, l. c.; V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTELBANK, l. c.

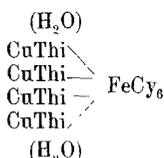
¹⁹ Vgl. E. STORFER, Mikrochemie, l. c.

schon dem Kaliumsalz der freien Säure eine „tiefere“ Farbe verleiht als das Ferrozyan-Ion. Die Analysenresultate deuten auf das Vorliegen einer bisher unbekanntem, dem Monothioharnstoffcupchlorid nahestehenden Verbindung von der Zusammensetzung



hin. Die Substanz ist in Wasser nicht löslich.

K_4FeCy_6 : Nach den Analysendaten liegt eine bisher nicht bekannte Verbindung von der Formel



vor. Die Bruttozusammensetzung dieser Substanz ist somit der des Monothioharnstoffcupchlorides *völlig* analog, mit dem die beiden besprochenen komplexen Kupfer-Eisen-Cyanide auch die Wasserunlöslichkeit gemeinsam haben.

Experimenteller Teil.

In gut ausgedämpften Eprouvetten aus Jenaer Glas, die mit ausgekochten Korkstopfen versehen sind, werden genau 5 cm^3 einer wässrigen Trithioharnstoffcupchloridlösung mit 5 cm^3 flockender Salzlösung versetzt. Als Stammlösung diente eine $0,3/n$ Trithioharnstoffcupchloridlösung, von der Proben auf das Zwei-, Vier- und Achtfache verdünnt wurden²¹. In jeder dieser vier Konzentrationen wurden Fällungsreihen zur Schwellenwertbestimmung ausgeführt, wobei die Flockungen mit absteigenden, aus der nächst höheren Verdünnung durch Multiplikation mit dem Faktor $0,9$ sich ergebenden Konzentrationen chemisch reinerer Elektrolyte vorgenommen werden. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte durch Wägung der mit der Mutterlauge (nicht mit Wasser)

²⁰ In alkalischer Lösung wirkt das rote Blutlaugensalz bekanntlich oxydierend. Das Ausbleiben eines Oxydationsvorganges weist vielleicht auf die bereits in früheren Arbeiten (Dissertation, Universität Wien 1932 und Mh. Chem. 65, I. c.) hervorgehobene saure Reaktion der wässrigen Lösung des Trithioharnstoffcupchlorides hin.

²¹ Diese Verdünnungen sollen in der Folge mit Konz. 1, Konz. $\frac{1}{2}$, Konz. $\frac{1}{4}$ bzw. Konz. $\frac{1}{8}$ bezeichnet werden.

nachgewaschenen, lufttrockenen Niederschläge. Im Folgenden soll noch auf einzelne Beobachtungen hingewiesen werden:

HCl: Oft tritt auch hier die gleiche Erscheinung auf, wie sie bei den früher²² beschriebenen Flockungen mit gesättigter Chlorkaliumlösung beobachtet wurden; das einfallende Reagens — hier die Salzsäure — erzeugt eine pulverige, watteähnliche Fällung, die sich allmählich in deutlich sichtbare Kristalle umwandelt.

K₂SO₄: Oberhalb des oberen Schwellenwertes erzeugt das einfallende Reagens sofort eine Trübung, die sich nach wenigen Minuten in Kristalle umwandelt. Unterhalb des oberen Schwellenwertes löst sich diese Trübung beim Schütteln und gleich darauf erfolgt Kristallisation. In der Nähe des unteren Schwellenwertes dauert es — je nach der Art und Konzentration des Flockungselektrolyten — Stunden und Tage, bis der kristallinische Niederschlag auftritt. Da zur Analyse in allen Fällen die im Gebiete des oberen Schwellenwertes gefällten Niederschläge verwendet wurden, erübrigte sich die Berücksichtigung der geringen Verunreinigung durch eingeschlossenes Fällungsmittel.

Der durch Kaliumsulfat gefällte Niederschlag ergab bei der Analyse:

In der Konz. 1:

5'486 mg Sbst.: 1'866 mg H₂O, 1'965 mg CO₂.

4'535 mg Sbst.: 0'859 cm³ N bei 25° und 756 mm Hg.

6'925 mg Sbst.: 0'270 mg AgCl.

Cu₂C₅S₆N₁₀H₂₄O₆. Ber. C 9'38, H 3'78, N 21'90.

Gef. „ 9'77, „ 3'81, „ 21'58, Cl 0'96²³.

In der Konz. 1/8:

5'020 mg Sbst.: 1'615 mg H₂O, 1'820 mg CO₂.

6'810 mg Sbst.: nur Spuren Halogensilber.

Cu₂C₅S₆N₁₀H₂₄O₆. Ber. C 9'38, H 3'78.

Gef. „ 9'89, „ 3'60, Cl cca. 0'2 bis 0'3²³.

CuSO₄: Hier ist es auffallend, daß in höheren Konzentrationen des Kupfersulfates (bis 0'1329/n) in der 0'3/n Trithioharnstoffcuprochloridlösung beim Vermischen der beiden Lösungen eine harzähnliche klebrige, fadenziehende Reaktionsmasse resultiert, die sich nach einiger Zeit in blättchenförmige Kristalle umwandelt. Das Filtrat ist vollständig farblos, nur bei starker Überschreitung des oberen Schwellenwertes leicht blau gefärbt.

²² Vgl. E. STORFER, Dissertation Wien 1932; vgl. auch Teil I dieser Arbeit, S. 237 ff.

²³ Siehe Chlorersetzbarkeit S. 248.

Die Analyse des in Konz. 1 geflockten Niederschlages:

4'990 mg Sbst.: 1'604 mg H₂O, 1'619 mg CO₂.
 5'115 mg Sbst.: 0'890 cm³ N bei 20°, 756 mm Hg.
 7'451 mg Sbst.: 1'665 mg AgCl.

Cu₂C₅S₈N₁₀H₂₄O₆Cl. Ber. C 8'89, H 3'58, N 20'74, Cl 5'25.

Gef. „ 8'85, „ 3'60, „ 19'75, „ 5'53.

(COOK)₂: In den Konz. 1 und 1/2 fallen gut kristallisierte Niederschläge aus. Bei größerer Verdünnung (an Trithioharnstoffcuprochlorid und Kaliumoxalat) tritt eine deutliche Zersetzung auf, die auf das Vorliegen der Verbindung [CuThi₂(H₂O)]₂^{COO}_{COO}²⁴ hindeutet. Das Filtrat ist mehr oder minder deutlich blau gefärbt und Kupferionen sind darin nachweisbar. Versuche, Zeretztes von Unzeretztem mittels Alkohol, Wasser oder anderer Agenzien zu trennen, schlugen fehl.

Auch hier wurde der aus der Konz. 1 gefällte Niederschlag analysiert:

5'050 mg Sbst.: 2'000 mg H₂O, 2'546 mg CO₂.
 5'060 mg Sbst.: 1'036 cm³ N bei 19°, 755 mm Hg.
 Die Substanz ist chlorfrei²⁵.

Cu₃C₈S₆N₁₂H₂₈O₆. Ber. C 13'75, H 3'99, N 23'75.

Gef. „ 13'74, „ 4'43, „ 23'78.

K₃FeCy₆: Der hier erhaltene Niederschlag durchläuft alle Nuancen des Violett und ist in kaltem und siedendem Wasser, in verdünnter Salzsäure und in Alkohol unlöslich.

Analyse der in den Konz. 1 und 1/8 geflockten Niederschläge:

5'025 mg Sbst. (Konz. 1): 1'056 mg H₂O, 3'110 mg CO₂.
 5'045 mg Sbst. (Konz. 1): 1'088 cm³ N bei 19°, 748 mm Hg.
 8'852 mg Sbst. (Konz. 1/8): 1'606 mg H₂O, 5'390 mg CO₂.

Cu₃FeC₉S₃N₁₂H₁₆O₂. Ber. C 16'19, H 2'42, N 25'20.

Gef. C 16'88, 16'61, H 2'35, 2'03, N 24'81.

K₄FeCy₆: In jeder Konzentration fällt ein weißer, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem und heißem Wasser, in verdünnten Mineralsäuren und in Alkohol, doch ändert die Substanz beim Kochen ihre Farbe in grünlich-grau.

Die in den konzentriertesten und verdünntesten Lösungen geflockten Körper ergaben bei der Analyse:

4'958 mg Sbst. (Konz. 1): 1'430 mg H₂O, 2'700 mg CO₂.
 4'175 mg Sbst. (Konz. 1): 0'863 cm³ N bei 19°, 748 mm Hg.
 10'568 mg Sbst. (Konz. 1/8): 1'876 mg H₂O, 5'766 mg CO₂.

²⁴ S. V. KOHLSCHÜTTER und C. BRITTEBANK, l. c. S. 246.

²⁵ S. Chlorersetzbarkeit S. 248.

3·440 mg Subst. (Konz. $\frac{1}{8}$): 0·713 cm^3 N bei 24°, 742 mm Hg.

$Cu_4FeC_{10}S_2N_{14}H_{22}O_3$. Ber. C 14·55, H 2·96, N 23·78.

Gef. C 14·85, 14·88, H 3·23, 1·98, N 23·78, 23·26.

Die durch rotes und gelbes Blutlaugensalz gefällten Substanzen enthalten in lufttrockenem Zustande nur Spuren von Chlor; da es sich aber um noch nicht bekannte Verbindungen handelt, wurden die Substanzen vor der Analyse sorgfältig mit Wasser gewaschen und abermals an der Luft getrocknet.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die wässrige Lösung des Trithioharnstoffeuprochlorides durch organische und anorganische Verbindungen mit einer größeren Dissoziationskonstante K als 10^{-3} „geflockt“ werden. Ausnahmen von dieser vermutlichen Regel werden erwähnt.

2. Es werden einige, bisher noch nicht bekannte Thioharnstoffmetallkomplexe auf verschiedenen Wegen hergestellt und beschrieben.

3. Es werden exakte Zahlen über die Flockungsschwellenwerte und die Zonenbreite bei der Fällung der wässrigen Lösung des Trithioharnstoffeuprochlorides durch ein-, zwei-, drei- und vierwertige Salze mitgeteilt.