

## Über Cupri-cupro-natrium-thiosulfat-ammoniak.

Von ALFRED BENRATH.

BHADURI<sup>1</sup> beschreibt ein blaues Salz, das er erhielt, als er zu ammoniakalischer Cuprihydroxydlösung Natriumthiosulfat hinzufügte, und dem er die Zusammensetzung eines Cupro-natrium-trithionat-ammoniaks zuschrieb. Da es mir nicht wahrscheinlich schien, daß ein Cuprosalz tiefblaue Farbe besitzen könne, untersuchte ich gemeinsam mit HANNA BENRATH dieses Salz aufs neue. Dabei stellte sich heraus, daß das BHADURISCHE Salz schon häufig nach verschiedenen Methoden dargestellt und analysiert worden ist, daß aber die verschiedenen Forscher in der Deutung ihrer Versuchsergebnisse stark voneinander abweichen.

Als erster stellte SCHÜTTE<sup>2</sup> die Verbindung dar, und zwar nach drei Methoden. Die ergiebigste bestand darin, daß er eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat zu einer ammoniakalischen Cuprilösung hinzufügte. Die beiden anderen, nach denen er entweder zu einer Lösung von Natriumthiosulfat und Kupfersulfat Ammoniak oder zu einer ammoniakalischen Cuprochloridlösung Natriumthiosulfat hinzugab, lieferten das Salz nur langsam und in geringer Ausbeute, weil zu dessen Entstehung der Sauerstoff der Luft notwendig ist.

Mit großer Sorgfalt untersuchte PELTZER<sup>3</sup> die nach SCHÜTTES Angaben hergestellte Verbindung.

In neuerer Zeit erhielt SHINN<sup>4</sup> dasselbe Salz, als er die Lösung von Cuprooxyd in Ammoniak mit einer Lösung von Natriumthiosulfat über Nacht in einer verschlossenen Flasche stehen ließ, und PUDSCHIES<sup>5</sup> stellte es wieder nach SCHÜTTES Vorschrift dar.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **78** (1912) 327.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **42** (1856), 1267.

<sup>3</sup> *Ann. d. Chem.* **126** 352; **128** (1863), 187.

<sup>4</sup> *Journ. Am. chem. Soc.* **26** (1904), 947.

<sup>5</sup> Zur Kenntnis der Kupfer-ammoniaksalze. *Diss.* Straßburg.

Wir bedienten uns bei der Herstellung der Verbindung aller der angeführten Methoden und erhielten Produkte, die ihrem Aussehen und ihrer Zusammensetzung nach miteinander identisch waren. Die Eigenschaften des Salzes sind von PELTZER mustergültig beschrieben worden. Als Irrtum stellte sich die Angabe heraus, daß beim Kochen mit Wasser Kupfersulfid entstehen soll. Tatsächlich bildet sich dabei ein schwarzer Niederschlag, der aber in verdünnten Säuren leicht löslich ist und aus Oxyd besteht.

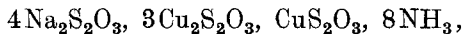
Die Analyse wurde folgendermaßen ausgeführt. Kupfer wurde aus der salpetersauren Lösung elektrolytisch ausgefällt, und in der abgeheberten Lösung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. Ammoniak wurde mit Natronlauge ausgetrieben und mit Schwefelsäure titriert, und der Schwefel wurde nach dem Behandeln des Salzes mit Königswasser und auch nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda als Bariumsulfat gefällt. Folgende Resultate wurden dabei erzielt:

Cu:	I. 1.0532 g	Substanz	gaben	0.2458 g	Cu.	Cu = 23.34%
	II. 1.1887 „	„	„	0.2767 „	Cu.	Cu = 23.28%
S:	I. 0.4679 „	„	„	1.0536 „	BaSO <sub>4</sub> .	S = 30.92%
	II. 0.4176 „	„	„	0.9501 „	BaSO <sub>4</sub> .	S = 31.24%
Na:	I. 1.0532 „	„	„	0.3702 „	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Na = 11.40%
	II. 1.1887 „	„	„	0.4184 „	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Na = 11.41%
NH <sub>3</sub> :	I. 1.9394 „	„	verbrauchten	22.82 ccm	0.5-nH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	NH <sub>3</sub> = 9.99%
	II. 1.4198 „	„	„	17.57	0.5-nH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	NH <sub>3</sub> = 10.52%

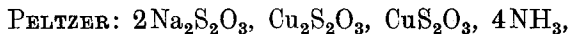
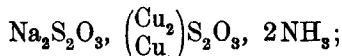
Zum Vergleich seien die von den übrigen Autoren ermittelten Werte angeführt:

	SCHÜTTE	PELTZER	PUDSCHIES	SHINN	BHADURI	BENRATH
Cu	22.47	23.48	22.58	23.55	23.68	23.31
S	31.80	31.13	30.86	31.79	31.3	31.08
Na	11.70	11.69	11.38	11.50	5.8 (!)	11.40
NH <sub>3</sub>	9.90	9.71	8.36	8.66	9.6	10.25

Aus diesen Zahlen berechnete SCHÜTTE die Formel



oder, da nach seinen Untersuchungen das Verhältnis von Cu<sup>+</sup> zu Cu<sup>+</sup> schwankt, als Notbehelf:



unter der willkürlichen Annahme, daß das Verhältnis von Cu<sup>+</sup> zu Cu<sup>+</sup> 2:1 betrage;

PUDSCHIES:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{NH}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  
in Anlehnung an PELTZERS Formel, ohne das Wasser direkt zu be-  
stimmen oder auch nur nachzuweisen;

SHINN:  $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{NH}_3$ ,  
weil in der angesäuerten Lösung kein Cuprion nachweisbar ist;

BHADURI:  $3\text{Cu}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ,  $9\text{NH}_3$ ,  
ohne das Vorhandensein von Trithionat zu beweisen; vermutlich  
infolge eines Analysenfehlers hat er nur halb so viel Natrium ge-  
funden wie die anderen Autoren.

Da das Salz dunkelblaue Farbe besitzt, so enthält es zweifellos  
Kupfer in der Cupriform. Die Formeln von SHINN und BHADURI  
scheiden also aus. Es war nun nötig, eine Methode aufzufinden, um  
die Menge des zweiwertigen Kupfers festzustellen. Es zeigte sich,  
daß das zweiwertige Kupfer in rein wässriger oder saurer Lösung  
sofort reduziert wird, während es in ammoniakalischer erhalten  
bleibt. Andererseits muß man von der ammoniakalischen Lösung  
den Sauerstoff der Luft fernhalten, damit etwa vorhandenes Cupro-  
salz nicht oxydiert wird. Die Farbe der so mit aller Vorsicht her-  
gestellten Lösung wurde dann kolorimetrisch mit derjenigen einer  
geeichten Lösung im AUTENRIETHSchen Kolorimeter verglichen.

1.1026 g Sbst. gaben 0.08812 g  $\text{Cu}^{++}$ .  $\text{Cu}^{++} = 7.95\%$ .

Da die Gesamtmenge des Kupfers zu 23.3% gefunden wurde, so be-  
trägt demnach das Verhältnis von Cupro- zu Cupriverbindung 2 : 1,  
wie PELTZER richtig vermutete.

Von großer Wichtigkeit war nun der Nachweis, daß sich der  
gesamte Schwefel als Thiosulfatkomplex in der Verbindung be-  
findet. Es gelang, ihn folgendermaßen zu führen. Die Verbindung  
wurde in Ammoniak aufgelöst, das Kupfer mit Ammoniumsulfid in  
geringem Überschuß ausgefällt und abfiltriert, und das Filtrat abge-  
dampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, dann nach  
Zugabe von wenig Natronlauge nochmals eingedampft und schließ-  
lich mit Salzsäure genau neutralisiert. Dann wurde mit Jodlösung  
titriert, wobei die Lösung neutral blieb.

0.4282 g Sbst. verbrauchten 22.0 ccm 0.1-n. Jodlösung.

$\text{S} = 33.5\%$ .

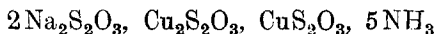
Der gesamte Schwefel ist also in dem Thiosulfatkomplex enthalten.  
Richtig sind also in der PELTZERSchen Formel die Stücke

$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuS}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , unwahrscheinlich aber ist der Gehalt von 4 Molekülen Ammoniak.

Aus der Formel  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{NH}_3$  berechnen sich nämlich die Zahlen:

$$\begin{aligned}\text{Cu} &= 23.86, \\ \text{Na} &= 11.53, \\ \text{S} &= 32.08, \\ \text{NH}_3 &= 8.51,\end{aligned}$$

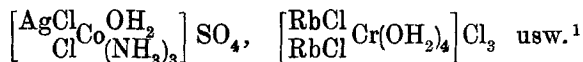
während alle Autoren, mit Ausnahme von PUDSCHIES, den Ammoniakgehalt bedeutend höher finden: SCHÜTTE 9.90, PELTZER 9.71, SHINN 8.66, BHADURI 9.6, BENRATH 10.25. PELTZER hilft sich über diese Schwierigkeit mit der Annahme hinweg, daß überschüssiges Ammoniak von dem Salze festgehalten werde, und hält die Tatsache, daß das Salz stark nach Ammoniak riecht, für einen Beweis der Richtigkeit dieser Vermutung. Meiner Ansicht nach muß man umgekehrt schließen, daß der Ammoniakgeruch beweist, daß die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur einen hohen Ammoniakdampfdruck besitzt, daß man also eher etwas zu wenig als zu viel Ammoniak finden wird. Daher ist die Formel



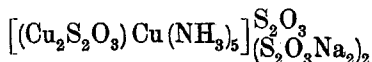
viel wahrscheinlicher:

Ber.	Gef. BENRATH
Cu = 23.37	23.31
Na = 11.29	11.40
S = 31.41	31.08
NH <sub>3</sub> = 10.41	10.25

Als man die WERNERSche Theorie noch nicht kannte, mußte eine solche Formel als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Sie gewinnt aber an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß Ammoniak koordinativ durch andere Verbindungen, ja sogar durch Salze ersetzt werden kann. Verbindungen folgender Konstitution sind dargestellt worden:



Da nun unser Kupfersalz dunkelblau gefärbt ist, so ist das zweiwertige Kupferatom als Zentralatom anzunehmen, und man könnte die Verbindung folgendermaßen formulieren:



<sup>1</sup> WERNER, Neuere Anschauungen. 3. Aufl. S. 304ff.

In der Absicht, Analoga zu dieser Verbindung darzustellen, ließ ich zunächst Kaliumthiosulfat auf ammoniakalische Kupferlösung einwirken. Die blaue Farbe der Lösung blieb erhalten, aber es bildete sich kein Niederschlag. Als ich heiß gesättigte Kaliumthiosulfatlösung zu konzentrierter ammoniakalischer Kupferlösung hinzufließen ließ, schied sich unverändertes Thiosulfat beim Erkalten aus. Die gesuchte komplexe Verbindung konnte ich nicht erhalten.

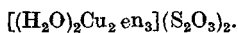
Nach diesem Mißerfolg suchte ich das Ammoniak durch andere Amine zu ersetzen.

Gibt man zu einer mit Äthylamin oder mit Pyridin versetzten Kupferlösung Natriumthiosulfat, so wird das Cuprisalz völlig reduziert. Aus der Äthylendiamin enthaltenden Lösung aber schieden sich dunkelblaue Kristallnadeln aus. Wenn man die Kristallisation stört, so bildet sich ein violettes Pulver. Wenn diese Verbindung auch äußerlich dem Cupri-cupro-natrium-thiosulfat-ammoniak ähnlich ist, so ist es doch ganz anders zusammengesetzt.

Die Analyse wurde in der oben angegebenen Weise durchgeführt, nur wurde der Stickstoff nach der DUMASSCHEN Methode bestimmt.

Cu:	0.3360 g	Substanz gaben	0.0748 g	Cu.	Cu = 22.26%
S:	I. 0.2611 „	„	„	0.4094 „	BaSO <sub>4</sub> . S = 21.53%
	II. 0.2627 „	„	„	0.4115 „	BaSO <sub>4</sub> . S = 21.57%
N:	I. 0.3465 „	„	„	44.8 cem N <sub>2</sub> bei 21° u. 756 mm	N = 14.62%
	II. 0.1805 „	„	„	23.7 „ N <sub>2</sub> bei 21° u. 756 mm	N = 14.87%

Natrium war nicht in der Verbindung vorhanden. Da die Atome von Kupfer, Schwefel und Stickstoff sich ihrer Zahl nach wie 1 : 2 : 3 verhalten, so ist die einfachste Formel folgende:  $2\text{CuS}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , oder wenn man für Äthylendiamin das Symbol en benutzt.



Berechnet:	Gefunden:
Cu = 22.54	22.56
S = 22.54	21.55
N = 14.79	14.69

Daß wirklich alles Kupfer in der Cupriform vorhanden ist, wurde kolorimetrisch festgestellt:

0.1851 g gaben 0.0376 g Cu\*. Cu = 20.3%.

Dieser Wert muß in Anbetracht der geringen Genauigkeit der kolorimetrischen Methoden als genügend angesehen werden.

Äthylendiamin vermag also die Reduktion des Cuprithiosulfats zu verhindern. Die komplexe Verbindung ist sehr beständig, sie löst sich leicht in kaltem Wasser, und die Lösung bleibt auch beim Kochen unverändert. Mit Natronlauge entsteht keine Fällung. Bindet man das Äthylendiamin durch Zugeben einer Säure, so wird die Lösung sofort entfärbt. Erhitzt man das trockene Salz auf 100°, so bleibt es unverändert, während es sich bei 120° unter Verlust von Wasser, Äthylendiamin und schwefliger Säure schwärzt. Der schwarze Rückstand besteht aus Kupfersulfid.

Das Cupri-cupro-natrium-thiosulfat-ammoniak scheint also ohne Analogon dazustehen. Kaliumthiosulfat liefert keinen Komplex, einzelne Amine, wie Äthylamin und Pyridin, verhindern die Reduktion des Cuprithiosulfats nicht, in Gegenwart von Äthylendiamin tritt Natriumthiosulfat nicht in den Komplex ein.

**Bonn,** *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1916.

---