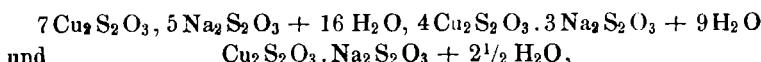


282. W. Muthmann und L. Stützel: Ueber Doppelthiosulfate von Kupfer und Kalium.

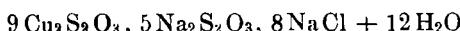
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Vor Kurzem erschien eine Mittheilung von Ch. und J. Bhaduri¹⁾ über Doppelthiosulfate von Kupfer und Natrium, in welcher dieselben vier neue Körper dieser Klasse beschreiben; drei davon sind reine Thiosulfate von den Formeln:



während der vierte, chlorhaltige die Zusammensetzung:



besitzen soll. Damit ist die Zahl dieser Körper von 13 auf 17 gestiegen, und es ist höchst auffallend, dass trotz der grossen Krystallisationsfähigkeit der in Rede stehenden Doppelsalze fast jeder Chemiker, welcher sich mit dem Gegenstande beschäftigt hat, eine andere Zusammensetzung gefunden und neue Formeln aufgestellt hat.

Der Eine von uns hat schon vor mehreren Jahren den Versuch gemacht, die Sache aufzuklären. Selbstverständlich ist, dass die ausserordentlich wechselnde Zusammensetzung der völlig einheitlich aussiehenden, in schönen gelben Prismen krystallisirenden Substanz einen besonderen Grund haben muss. Es stellte sich heraus, dass man das Verhältniss von Cu : Na durch Umkristallisiren der Doppelverbindung aus Natriumthiosulfatlösung ändern kann, und es zeigten jene Versuche, dass Mischkrystalle der Natrium- und Cupro-Verbindung vorlagen. Darin liegt nichts Auffallendes; die Isomorphie von Natrium und Silbersalzen ist an vielen Beispielen nachgewiesen worden; so sind die Sulfate, die Seleniate und die Dithionate der beiden Metalle isomorph, und es unterliegt kaum einem Zweifel, dass auch die Cuprosalze in diese Reihe gehören.

Die Arbeit wurde damals unterbrochen und soll jetzt zu Ende geführt werden; über Einzelheiten werden wir später berichten. Heute möchten wir nur einige Beobachtungen über Kupferkaliumthiosulfate mittheilen, da die Kaliumsalze ihrer grösseren Beständigkeit wegen eher als die Natriumsalze geeignet scheinen, über die Constitution dieser Körperklasse Aufschluss zu geben.

Das zu den Versuchen benutzte Kaliumthiosulfat war frei von anderen Salzen und durch Umsetzen von Baryumthiosulfat mit Kaliumsulfat gewonnen worden.

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 17, 1.

1. Kaliumcuprithiosulfat, $\text{Cu} \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{SO}_3 \text{K} \\ \text{S} \cdot \text{SO}_3 \text{K} \end{smallmatrix}$

Wir erhielten diesen Körper, indem wir die Lösungen von 80 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 20 g CuSO_4 vermischten, auf 1 L verdünnten und 10 Std. bei Zimmertemperatur stehen liessen. Die blaue Farbe des Kupfervitriols verschwindet sofort beim Vermischen der Lösungen, und die Flüssigkeit nimmt eine ganz schwach gelbliche Farbe an.

Das sich ausscheidende Doppelsalz besteht aus feinen, farblosen Nadelchen von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung. Die Substanz wurde abgesaugt und auf dem Thonteller im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuS}_2\text{O}_3$. Ber. Cu 17.37, S 35.02, K 21.34.
Gef. » 17.29, 17.31, » 35.18, 35.12, » 21.12, 21.28.

Der Körper ist in Wasser — auch in kaltem — ziemlich leicht löslich; die Lösung ist völlig farblos. An der Luft ist er ziemlich beständig; hat man ihn jedoch einige Tage aufbewahrt, so ist die Lösung von abgeschiedenem Schwefel etwas getrübt. Lässt man das Salz zwei bis drei Tage mit der Mutterlauge, aus der es sich ursprünglich ausgeschieden hatte, in Berührung, so tritt Bräunung unter Bildung von Schwefelkupfer ein.

Sicherlich ist das von uns analysirte Salz identisch mit einem Körper, der schon früher von Cohen¹⁾ erhalten und als wasserfreies Kaliumcuprothiosulfat beschrieben wurde. Cohen giebt die Formel: $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; er hat nur zwei Kupferbestimmungen ausgeführt, welche 20.65 und 20.02 pCt. Cu ergaben, während wir 17.30 pCt. fanden. Trotz dieser grossen Abweichung zweifeln wir nicht, dass die Substanzen identisch sind, da die Beschreibung Cohen's genau auf unseren Körper passt, und wir ein Salz von der Cohen'schen Formel auf dem angegebenen Wege nicht erhalten konnten.

Dass der Körper eine Cupri- und nicht, wie Cohen angibt, eine Cupro-Verbindung ist, dafür spricht sein Verhalten gegen Reagentien. Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so bleibt sie klar und farblos oder trübt sich doch nur ganz schwach, während sämmtliche Cuprodoppelthiosulfate von Natronlauge unter Bildung eines dichten Niederschlages von Kupferoxydul zersetzt wurden. Wurde der Körper in festem Zustande mit concentrirter Natronlauge digerirt, so bildete sich nach kurzer Zeit schwarzes Kupferoxyd, während die Cuprosalze unter derselben Bedingung natürlich Oxydul geben. Beweisend jedoch ist das Verhalten des Körpers gegen Ferrocyanalkalium. Er reagirt damit genau wie Cuprisalze; der Niederschlag ist das bekannte rothbraune Ferrocyan kupfer. Die analogen Cuproverbindun-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. [1887], 51, 38.

gen geben einen hellrosa gefärbten Niederschlag von Cuproferrocyanid, der mit Salzsäure nach einiger Zeit weiss wird und mit der Cupri-verbindung garnicht zu verwechseln ist. Diese Reaction spricht mehr, als alle anderen für die Richtigkeit unserer Analysen, die übrigens unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln ausgeführt würden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung unter Bildung von colloidalen Schwefelkupfer, das manchmal lange mit tiefbrauner Farbe in Lösung bleibt; Zusatz von Säuren und indifferenten Salzen bewirkt Ausscheidung.

Merkwürdig ist das Verhalten gegen Natronlauge; wie schon oben bemerkt, verursacht dieselbe in der Lösung keine Fällung von Kupferoxyd. Auch Ammoniak ruft zunächst nicht die bekannte Blaufärbung hervor, welche Cuprisalze geben; erst nach minutenlangem Schütteln tritt dieselbe sehr schwach auf. Wir schliessen daraus, dass kein eigentliches Doppelsalz vorliegt — welches natürlich alle Reactionen der Cuprisalze geben müsste — sondern das Kaliumsalz einer complexen Säure, der Cuprithioschwefelsäure, welcher die Formel $\text{Cu} < \text{S} \cdot \text{SO}_3 \text{H} \text{ S} \cdot \text{SO}_3 \text{H}$ zukommen würde.

2. Kaliumcuprothiosulfat.

Vermischt man Lösungen von 10 g Kupfersulfat und 15—20 g -Kaliunthiosulfat und verdünnt auf ca. 200 ccm, so nimmt die Lösung eine ziemlich intensiv gelbe Farbe an, und es scheidet sich sehr bald ein in schönen gelben Prismen krystallisiertes Doppelsalz aus, welches das Kupfer in der Cuproform enthält und die Zusammensetzung $\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$, $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die Analyse ergab:

2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 19.40, K 23.81, S 29.31, H_2O 5.49.
Gef. » 19.35, » 23.75, » 29.36, » 5.42.

Die Wasserbestimmung wurde direct durch Verglühen der Substanz mit Bleichromat im Verbrennungsrohr ausgeführt.

Dieses Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; der aus reinem Wasser ausfallende Körper besitzt indessen andere Krystallform und anderen Wassergehalt als die aus der Thiosulfatlösung sich bildenden Niederschläge; er ist ein Tetrahydrat. Man erhält nicht die regelmässig ausgebildeten Prismen, sondern Körnchen, deren Verhalten im polarisirten Lichte beweist, dass sie aus feinen, radial zusammengewachsenen Nadelchen bestehen. Die Analyse dieser Verbindung ergab Folgendes:

2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 18.38, K 22.57, S 27.79, H_2O 10.42.
Gef. » 18.39, » 22.60, » 27.85, » 10.38.

Die beiden Hydrate geben natürlich identische Lösungen, und zwar sind die Flüssigkeiten ziemlich intensiv gelb gefärbt. Sie geben alle Reactionen der Cuprosalze, mit Natronlauge Oxydul und mit Blutlaugensalz weisses Cuproferrocyanid, sind wirkliche Doppelsalze und chemisch völlig verschieden von dem beschriebenen Cuprisalz. Cohen hielt dies für das Anhydrid der Cuprosalze, was auch schon deshalb nicht möglich ist, weil dann die Lösung des weissen Anhydrids gelb sein müsste und beim Krystallisiren das Tetrahydrat liefern müsste.

Dies Cuprosalz hat Cohen ebenfalls beschrieben, indessen wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Hydrate analysirt; er giebt die Formel $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

In der That erhält man ein Gemenge von Tetra- und Di-Hydrat, wenn der Körper aus etwas verdünnteren Thiosulfatlösungen hergestellt wird, als oben angegeben. Ein drittes Cuprosalz haben wir nie erhalten, trotzdem eine ganze Reihe von Krystallisationsversuchen ange stellt wurde. Uebrigens stimmen die Analysen von Cohen auch nicht besonders gut mit seiner Formel; er fand nämlich ca. 1 pCt Cu mehr und 1 pCt. S weniger, als berechnet.

Rammelsberg will zwei Salze von der Formel $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben; das erstere soll gelb, das zweite weiss sein. Das ist schon an sich recht unwahrscheinlich; wir haben Salze dieser Zusammensetzung niemals beobachtet, sondern in Uebereinstimmung mit Cohen nur solche Cuproverbindungen herstellen können, die Kalium und Kupfer im Verhältniss 2:1 enthielten.

Beim Kalium liegen die Verhältnisse also sehr einfach: Wir haben ein weisses Cupri- und ein gelbes Cupro-Salz, von letzterem zwei Hydrate. Hier können also keine Mischkrystalle entstehen, und dies steht im Einklange mit den sonstigen Erfahrungen: Kaliumsalze sind nicht isomorph mit Cupro- und Silber-Salzen. Wohl aber die Natriunisalze, und daher der Wechsel in der Zusammensetzung bei den Natriumeuprodoppelsalzen, die Constanze bei den Kaliumsalzen.