

20. Herrmann Itzig: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Kupferrhodanür.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Academie Münster i./W.]

(Eingegangen am 21. December 1901.)

Von complexen Doppelverbindungen von Kupfercyanür und Kaliumcyanid sind bisher folgende vier bekannt:

- | | |
|---|--|
| I. KCy, Cu ₂ Cy ₂ + H ₂ O. | II. 4 KCy, 3 Cu ₂ Cy ₂ . |
| III. 2 KCy, Cu ₂ Cy ₂ . | IV. 6 KCy, Cu ₂ Cy ₂ . |

Die beiden letztgenannten Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf Kaliumcyanid-Lösung; sie sind besonders sorgfältig, auch in krystallographischer Hinsicht, von Rammelsberg¹⁾ untersucht worden. Die erste Verbindung haben Schiff und Beechi²⁾ zufällig erhalten.

Sie fanden dieselbe in einer »alkalischen« Kupfercyanür-Lösung in überschüssigem Cyankalium. Aus dieser Lösung hatte sich bei mehrjährigem Stehen der genannte Körper, sowie ein violettes, ammoniakalisches Kupfercyanürcyanid abgeschieden.

Der zweite Körper ist von Rammelsberg³⁾ in geringer Menge bei der Einwirkung von Kalilange auf geschmolzenes Kupfercyanür erhalten worden. Er stellt ein krystallinisches Pulver dar. Seiner procentischen Zusammensetzung nach steht er dem Salz von Schiff so nahe, dass man ihn wohl besser als Additionsproduct von 1 Mol. Kaliumcyanid an 3 Mol. Kaliumcuprocyanid, KCy + 3(KCy, Cu₂Cy₂), auffasst, wodurch die Zahl der Typen auf drei reducirt wird. Die Löslichkeit der Kaliumkupfercyanüre nimmt zu mit dem Gehalt an Kaliumcyanid. Der Schiff'sche Körper ist unlöslich in Wasser, die Verbindung III in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem unter Zersetzung löslich, der letzte Körper dagegen ist durch grosse Löslichkeit auch in kaltem Wasser ausgezeichnet. Dass hier complexe Verbindungen vorliegen, zeigt das chemische Verhalten derselben, das Ausbleiben einer Anzahl von Fällungsreactionen, unter welchen die Nichtfallbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff analytisch besonders wichtig ist.

Kupferrhodanür dagegen zeigt nur eine sehr geringe Neigung, Doppelverbindungen zu bilden. So hat Thurnauer⁴⁾ durch Lösen von Kupferrhodanür in einer sehr concentrirten Kaliumrhodanid-Lösung

¹⁾ Rammelsberg, Poggend. Ann. 42, 120—130; 106, 491—494.

²⁾ Schiff und Beechi, Ann. d. Chem. 138, 25—35.

³⁾ Rammelsberg, Poggend. Ann. 73, 117.

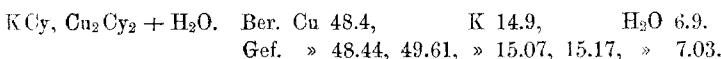
⁴⁾ Thurnauer, diese Berichte 23, 770 [1890].

eine Verbindung CuCNS , 12KCNS dargestellt. Dieser Körper wird aber bereits durch Wasser in die Componenten gespalten.

Rhodancyanide des einwerthigen Kupfers sind bisher nicht bekannt. Die vorliegende Mittheilung ist der erste Theil einer grösseren Arbeit, die wesentlich von dem Gesichtspunkt aus unternommen wurde, durch die Darstellung von Rhodancyaniden und Selenocyancyaniden Beiträge zur Kenntniss der Stabilität complexer Anionen zu liefern.

Um zu Rhodancyaniden des einwerthigen Kupfers zu gelangen, kochte ich eine Lösung von Kaliumcyanid (ca. 10-procentig) mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Kupferrhodanür. Es löste sich eine beträchtliche Menge Rhodanür auf. Aus der vom überschüssigen Rhodanür durch Filtration in der Siedehitze befreiten Lösung, schied sich beim Abkühlen ein farbloses, krystallinisches Salz ab. Nach eintägigem Stehen hatte sich die Menge desselben noch vermehrt. Die Krystalle wurden abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Die Analyse ergab die Abwesenheit von Rhodanschwefel und führte zu dem Resultat, dass hier die von Schiff und Becchi¹⁾ zufällig erhaltene Verbindung KCy , $\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vorlag.



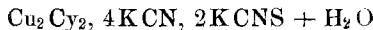
Die Analyse wurde derart ausgeführt, dass die Substanz zuerst mit rauchender Salpetersäure behandelt wurde. Dadurch wurde die Cyanverbindung völlig zerstört. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure wurde die Salpetersäure vertrieben; hierauf wurde das Kupfer aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Kupfersulfür gewogen. Im Filtrat wurde Kalium auf die übliche Weise als Sulfat bestimmt. Die Wasserbestimmung wurde im Luftbade ausgeführt. Das Krystallwasser entwich erst bei 130° .

Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen im Wesentlichen den Schiff'schen Angaben. Die Substanz ist unlöslich in Wasser. Salzsäure zersetzt sie, indem Kupfercyanür ausfällt. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht ein violettes, ammoniakalisches Kupfercyanür-cyanid. Das Verhalten bei höherer Temperatur fand ich abweichend von den bisherigen Angaben. Der Körper schmilzt nicht unzersetzt, sondern unter Ausscheidung von metallischem Kupfer. Schiff und Becchi fanden, dass der Körper in 4—5 mm breiten, monoklinen Domänen krystallisiert. Eine mikroskopische Untersuchung, für deren Ansführung ich dem Assistenten am biesigen mineralogischen Institut Hrn. Dr. Begkirch, zu besonderem Danke verpflichtet bin, ergab folgende Resultate:

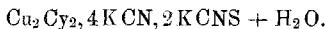
¹⁾ Schiff und Becchi, loc. cit.

Die Substanz krystallisiert in langen, nach der b-Achse gestreckten und nach 0P tafelförmigen Kryställchen, 1—1.5 mm lang, im Durchschnitt 0.4 mm dick, anscheinend monoklin. Ausser den von Schiff beobachteten Flächen 0P, ∞ P, ∞ P $\bar{\infty}$ tritt noch ∞ P ∞ auf. Ausserdem scheinen noch Klino- und Ortho-Domen aufzutreten, welche sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop bemerkbar machen. Eine Messung im Goniometer war bei der Kleinheit der Krystalle nicht ausführbar. Die Auslösungsschiefe zur langen Kante beträgt $40^{\circ} 37'$.

Das beschriebene Kaliumkupfercyanür scheidet sich auch bei Anwendung von verdünnterer Kaliumcyanidlösung quantitativ aus. Wird die filtrirte Lösung weiter concentrirt, so scheidet sich allmählich eine zweite Verbindung bei ruhigem Stehen über Schwefelsäure in grossen monoklinen Krystallen ab. Dieser Körper erwies sich nach der Analyse als fast reines Kaliumkupfercyanür, $2\text{KCy, Cu}_2\text{Cy}_2$. Er enthielt Schwefel nur in minimaler Menge. Eine quantitative Bestimmung ergab einen Schwefelgehalt von 0.48 pCt. Das chemische Verhalten entsprach vollkommen den Rammelsberg'schen Angaben. Kaltes Wasser wirkt zersetzend ein, die glänzenden Krystalle werden trübe, amorphes Kupfercyanür scheidet sich aus. Heisses Wasser bewirkt Lösung. Auch die krystallographische Bestimmung, die Hr. Dr. Begkirch ausführte, ergab eine gute Uebereinstimmung mit den Angaben von Rammelsberg¹⁾. Es wurden sämmtliche angegebene Flächen, speciell diejenigen der Figur V auf der betreffenden Tafel in Poggendorff's Annalen, beobachtet. Die Winkelmessung stimmte bis auf Werthe von 20 — 40° mit den Rammelsberg'schen Angaben überein. Die Verbindung wurde in nicht sehr grosser Menge erhalten. Die filtrirte Lösung erstarrte in der Wärme bei weiterer Concentration auf dem Wasserbade zu einer krystallinischen Masse, die noch warm auf Thon gepresst, getrocknet und analysirt wurde. Die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigt sehr feine, kleine Nadelchen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser spielend leicht löslich. Die Analyse ergab, dass hier ein Rhodanocyanid von der Formel



vorlag.



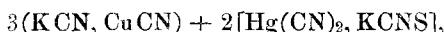
Ber. Cu 19.45, K 37.06, S 9.82, H_2O 2.76.

Gef. » 18.72, 18.49, » 37.53, 37.56, » 10.07, » 1.96.

Der Zusammensetzung nach, entspricht das vorliegende Kaliumcuprorhodanocyanid dem Kaliumkupfercyanür von der Formel $\text{Cu}_2\text{Cy}_2, 6\text{KCy}$, nur sind in der vorliegenden Verbindung 2 Moleküle KCy durch 2 Moleküle KCNS ersetzt. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Schwermetallsalzen Niederschläge. Charakteristisch ist das

¹⁾ Rammelsberg, Poggendorff's Annalen 106, 491—494.

Verhalten gegen Kupfersulfatlösung. Es fällt bei vorsichtigem Zusatz des Kupfersalzes zuerst ein hellgelber Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat sich vermehrt und durch braun in blauschwarz übergeht; Quecksilberchlorid bringt, in kleinen Mengen hinzugefügt, eine krystallinische, in warmem Wasser leicht lösliche Fällung hervor, auf Zusatz eines Ueberschusses von Quecksilberchlorid fiel ein hellgelber, amorpher, in Wasser nicht löslicher Niederschlag aus. Der krystallinische Niederschlag wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert. Eine vorläufige Analyse ergab die Formel



also eine eigenthümliche Doppelverbindung von Kaliumkupfercyanür mit Kaliumquecksilberrhodanocyanid.

Es entstehen also bei der Einwirkung von Kupferrhodanür auf Kaliumcyanidlösung die drei Verbindungen: I. $\text{KCy}, \text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$, II. $2\text{KCy}, \text{Cu}_2\text{Cy}_2$, III. $4\text{KCy}, 2\text{KCNS}, \text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Besonders bemerkenswerth ist die Entstehung der ersten Verbindung, die jetzt leicht darstellbar ist, während sie aus Kaliumcyanid und Kupfercyanür nicht erhalten wurde, ferner die Bildung des Rhodanocyanids, welches als das Kaliumsalz der complexen Cuprorhodanocyanwasserstoffsäure aufgefasst werden muss. Da über die Dissoziationsverhältnisse bei den Alkalicoprocyaniden kaum etwas bekannt ist, so habe ich die Formeln dieser Verbindungen als Doppelverbindungen von Cuprocyanid und Kaliumcyanid geschrieben, ohne damit etwas über die Constitution dieser Verbindungen ausdrücken zu wollen. Aufklärung hierüber dürften physikalische Messungen sowie das Studium derjenigen Verbindungen bringen, welche bei der Umsetzung von Alkalicoprocyaniden mit löslichen Salzen der Schwermetalle entstehen.

N a c h t r a g.

Quecksilberrhodanocyanide.

Boekmann¹⁾ und später Cleve²⁾ haben Rhodanocyanide des zweiwerthigen Quecksilbers dargestellt, indem sie Quecksilbercyanidlösung mit der wässrigen Lösung eines Rhodanids zusammenbrachten, wodurch meist sofort Krystallisation und Bildung des Rhodanocyanids eintrat. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist $\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{RCNS}$, worin R ein einwerthiges Metall bedeutet. Dass es sich hier um komplexe Salze handelt, geht besonders aus den Beobachtungen Cleve's hervor, der durch Umsetzung von Kaliumquecksilberrhodanocyanid mit Schwermetallsalzen Verbindungen darstellte, in welchen

¹⁾ Boekmann, Ann. d. Chem. 22, 239.

²⁾ Cleve, Bull. de la soc. chim. [2] 23, 71.

der Rest $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CNS}'$ die Rolle eines einwerthigen Anion zeigte, wo also nur Kalium seinen Platz mit dem Schwermetall vertauschte. Ich versuchte nun durch Einwirkung von Quecksilberrhodanid auf Kaliumcyanidlösung zu Rhodancyanideu eines anderen Typus zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde Quecksilberrhodanid mit wässrigem Cyankalium gekocht, in welchem es sich sehr leicht löste. Die siedend heiss vom überschüssigen Rhodanid abfiltrirte Lösung gab beim Erkalten einen Krystallbrei. Dieser wurde aus warmem Wasser umkristallisiert, wobei das Rhodancyanid in prächtigen, langen, glänzenden Nadeln anschoss. Die Analyse ergab, dass hier das Salz von Boekmann und Cleve vorlag.

$\text{Hg}(\text{CN})_2\text{CNS}$. Ber. Hg 57.31, K 11.18, S 9.17.

Gef. » 57.18, » 10.99, » 9.41.

Es setzt sich also das Quecksilberrhodanid mit Kaliumcyanid in der Weise um, dass Quecksilbercyanid (1 Mol.) und Kaliumrhodanid (2 Mol.) entstehen. Das Cyanid vereinigt sich aber nur mit 1 Mol. Rhodanid zum complexen Kaliumquecksilberrhodanocyanid, das man besser wie folgt formulirt: $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{CNS}^+$. Es gelang auf diesem Wege demnach nur, zu einem Rhodancyanid von bekanntem Typus zu kommen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

21. Br. Pawlewski: Ueber die Acetylierung aromatischer Amine.

(Eingegangen am 17. December 1901.)

Vor drei Jahren habe ich gezeigt¹⁾, dass die Thioessigsäure die aromatischen Amine und einige Aminoverbindungen leicht acetyliert. Später bemerkte A. Eibner²⁾ in zwei Fällen, dass hierbei ausser einer Acetylierung der Aminoverbindung auch eine Addirung der Gruppe SH an der entsprechenden Stelle im Molekül stattfindet. In Folge obiger Thatsache habe ich es für angebracht befunden, meine Untersuchungen über die Acetylierung von Aminoverbindungen mittels Thioessigsäure weiter zu verfolgen.

Acet-o-toluidid. Das rohe Orthotoluidin erwärmt sich mit Thioessigsäure von selbst fast bis zum Sieden der Masse. Das Reactionsproduct stellt eine ölige Masse vor, welche aus Alkohol ziemlich schwierig und erst nach einiger Zeit krystallisiert. Der feste Körper wurde noch zwei Mal aus siedendem Wasser umkristallisiert; es

¹⁾ Diese Berichte 31, 661 [1898].

²⁾ Diese Berichte 34, 657 [1901].