

aber zur Feststellung dieser Identität ist noch eine strengere Vergleichung der beiden Säuren nöthig.

Die hier beschriebene Bildung der Leucinsäure aus Oxalsäure bietet offenbar eine Einsicht in die Molecular-Constitution derjenigen Klasse organischer Säuren, für welche die Milchsäure ein Typus ist. Ich stehe jedoch davon ab, eine Ansicht über einen Gegenstand auszusprechen, welcher schon so viele Hypothesen aufstellen liefs, bis ich die Untersuchung des hier besprochenen Vorgangs vervollständigt und sie auf andere homologe Körper ausgedehnt habe.

Ueber Rhodanchromammonium- Verbindungen ;

von *A. Reinecke.*

Im Chemical Society Quarterly Journal XIII, 252 wird von Morland angegeben, dafs er durch Zusammenschmelzen von Rhodanammonium mit doppelt-chromsaurem Kali eine neue, den Chrombasen Fremy's analoge Chromammonium-base von der Formel $\text{Cr}_2\text{Csy}_3, 2\text{NH}_4\text{O}$ erhalten habe. Ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. Wöhler diese Verbindung darzustellen versucht und habe einen Körper erhalten, welcher nach meiner Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{N}_7\text{H}_{10}\text{S}_4$ hat und der nach seinem, den Schwefelcyanverbindungen analogen Verhalten als $4(\text{CNS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{NH}_4$ zu betrachten sein dürfte, d. h. als die Ammoniumverbindung eines Körpers, der die Elemente von 4 Aequivalenten Schwefelcyan und von 2 Aeq. Ammonium, in welchem 3 der 8 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chrom vertreten sind, enthält und in welchem das Ammonium NH_4 durch andere Metalle

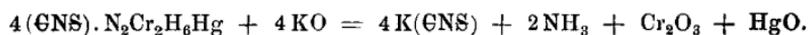
oder Wasserstoff ersetzt werden kann, während 1 Aeq. Wasserstoff nicht durch Metalle ersetzbar ist.

Zur Darstellung dieses eigenthümlichen Ammoniumsalzes trägt man in schmelzendes Rhodanammonium unter beständigem Umrühren so lange gepulvertes doppelt-chromsaurer Kali, bis die Masse fest geworden ist. Es tritt hierbei ein starkes Schäumen, von entweichendem Ammoniak herrührend, ein, daher der Zusatz vom Chromsalz nur in kleinen Portionen nach einander geschehen darf. Die Masse wird hierauf so lange mit heißem Wasser behandelt, bis der größte Theil derselben gelöst ist, und die Lösung dann abfiltrirt. Beim Erkalten der dunkelrubinrothen Lösung scheidet sich nebst kleinen Krystallen eine amorphe Masse aus, auf die ich später zurückkomme und die man durch Abfiltriren von der Lösung trennt.

Hatte man nur wenig Wasser angewandt, so scheidet sich auch die Ammoniumverbindung aus; sie ist aber dann schwer von den anderen Substanzen zu trennen. Durch feste Stücke Salmiak, welche man in die Lösung bringt, kann man den größten Theil dieser weiter unten näher beschriebenen Verbindung in kleinen glänzenden Schüppchen fällen; das Trocknen derselben bei erhöhter Temperatur darf aber erst nach dem Abpressen zwischen Fließpapier und nach dem Trocknen an der Luft geschehen.

Da sich jedoch dieses Salz zur Untersuchung der näheren Zusammensetzung der Verbindung nicht eignet, weil die Analyse nicht angiebt, wie viel Ammonium durch andere Metalle vertretbar ist, so wurde aus derselben durch Fällung der wässerigen Lösung desselben mit Quecksilberchlorid das *Quecksilbersalz* dargestellt. Dieses bildet einen rosenrothen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen zu einer festen Masse zusammenschrumpft. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich; beim Kochen mit Kalilauge zersetzt

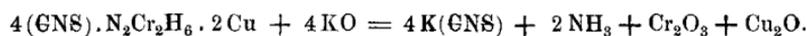
es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Quecksilberoxyd, da aber Quecksilberoxyd wie Silberoxyd das Chromoxyd beim Kochen mit Kalilauge in Chromsäure verwandeln, so tritt auch diese hier auf. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung :



Das Quecksilbersalz zersetzt sich noch nicht bei 150° ; beim stärkeren Erhitzen sublimirt neben anderen Producten Schwefelquecksilber, während Schwefelchrom zurückbleibt. Das bei 100° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $4(\text{ENS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5) \cdot \text{HHg}$.

	Berechnet		Gefunden	
4(ENS)	232	55,3	54,3	—
2 Cr	53,4	12,7	12,7	12,7
2 N	28	6,6	6,6	6,7
6 H	6	1,4	1,8	1,8
Hg	100	23,8	23,9	23,6
	419,4	99,8.		

Das *Kupfersalz* dieser Verbindung erhält man durch Fällung der wässerigen Lösung des durch Salmiak gefällten Ammoniumsalmes mit schwefliger Säure und Kupfervitriol. Es bildet einen sehr feinpulverigen gelben Niederschlag, welcher beim Trocknen zu einer festen Masse zusammenschrumpft; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge zerlegt es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Kupferoxydul, folgender Gleichung nach :



Beim Glühen hinterläßt es Schwefelchrom und Schwefelkupfer. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $4(\text{ENS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5)\text{HGu}$.

Berechnet			Gefunden	
4(ENS)	232	60,6	59,0	58,3
2 Cr	53,4	13,9	14,0	—
2 N	28	7,3	7,2	—
6 H	6	1,6	1,6	—
2 Cu	63,4	16,5	16,7	16,8
	382,8	99,9.		

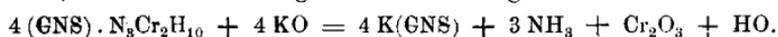
Das *Kaliumsalz* wird durch Digeriren des feuchten, durch Salmiak gefällten Ammoniumsalzes mit concentrirter Kalilauge, Abpressen der Krystallblättchen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus heißem Wasser dargestellt. Es bildet schöne, glänzende, rubinrothe Blättchen oder kleine Hexaëder; in Wasser, Weingeist und Aether ist es mit tieferer Farbe löslich. Die Farbe ist ungefähr der des Kobaltchlorids oder der ammoniakalischen Lösung von Chromoxyd gleich, nur viel intensiver als diese. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich schon; die Lösung wird violett, es bilden sich Rhodankalium, Rhodanammonium, und Rhodanchrom und etwas Chromoxyd wird ausgeschieden; beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgen die Zersetzungen sehr leicht. Das Salz kann bis zu 120° ohne Zersetzung erwärmt werden; bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $4(\text{ENS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5) \cdot \text{HK}$.

Berechnet			Gefunden
4(ENS)	232	64,7	64,0
2 Cr	53,4	14,9	14,8
2 N	28	7,8	8,8
6 H	6	1,6	—
K	39,2	10,8	10,8
	358,6	99,9.	

Das *Natriumsalz* wird wie das Kaliumsalz dargestellt; es bildet fettglänzende Schuppen und verhält sich ganz wie das Kaliumsalz. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $4(\text{ENS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5) \cdot \text{HNa}$.

	Berechnet		Gefunden
4 (GNS)	232	67,7	68,1
2 Cr	53,4	15,6	15,4
2 N	28	8,1	8,0
6 H	6	1,7	—
Na	23	6,7	6,6
	342,4	99,8	

Das *Ammoniumsalz*, dessen Darstellung oben angegeben ist, kann auch in Rhombendodekaëdern beim langsamen Auskrystallisiren aus Wasser erhalten werden; ich erhielt sie in der Gröfse von Stecknadelknöpfen, in Form und Farbe ganz ähnlich kleinen Granaten. In Wasser, Weingeist und Aether löst es sich ziemlich leicht; seine Lösungen haben eine vollkommen rubinrothe Farbe; beim längeren Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich, indem sich Rhodan ammonium, Rhodanchrom und etwas Chromoxyd bilden; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt die Zersetzung sehr leicht, letztere nach folgender Gleichung :



Die Bildung des Salzes geht nach folgender Gleichung vor sich :



Das Salz zersetzt sich erst über 120° ; beim Glühen bleibt Schwefelchrom nach. Es hat die Formel $4 (\text{GNS}) \cdot \text{N}_2(\text{CrH}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{NH}_4$.

	Berechnet		Gefunden	
4 (GNS)	232	68,8	68,7	67,9
2 Cr	53,4	15,8	15,7	16,0
3 N	42	12,4	12,2	13,0
10 H	10	2,9	—	—
	337,4	99,9		

Durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silber- oder Bleisalzen erhält man die letzteren Salze dieser Ver-

bindung. Das *Silbersalz* ist rosenroth, flockig, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich; das *Bleisalz* ist gelblich-roth, amorph, in kochendem Wasser löslich. Beide haben aber keine constante Zusammensetzung.

Durch Zersetzung des in Wasser zertheilten Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff bekommt man die freie *Säure*. Diese ist in Wasser mit tief rother Farbe gelöst, sie zersetzt sich aber schon beim Kochen. Man kann sie nur als amorphe rothe Masse erhalten, wenn man sie bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Syrupdicke verdunstet und dann über Vitriolöl trocknet. Bei gröfserer Concentration verflüchtigt sich ein Theil derselben noch weit unter 100° mit den Wasserdämpfen; sie riecht dabei sehr stechend und bildet Dämpfe mit Ammoniak. Durch Säuren und Alkalien wird die Säure wie ihre Salze zersetzt. Eisenchloridlösung färbt die Säure noch dunkler roth, die Färbung ist jener durch Rhodanmetalle sehr ähnlich. Die Säure reagirt auf Lackmuspapier sauer und treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus, jedoch sind die sauren Eigenschaften schwächer als die der Rhodanwasserstoffsäure.

Mit der näheren Untersuchung der oben erwähnten, bei der Darstellung des Ammoniumsalzes gleichzeitig entstehenden unlöslichen rothen Verbindung bin ich noch beschäftigt, so wie auch mit ganz analogen Verbindungen, die auf diese Weise mit Molybdän und Wolfram hervorgebracht werden können.

Laboratorium in Göttingen, Januar 1863.
