

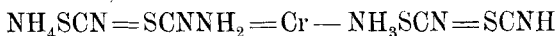
## Über die Rhodanide einiger ammoniakalischer Chromverbindungen.

Von

OTTO NORDENSKJÖLD.

MORLAND<sup>1</sup> hat erwiesen, daß man bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium eine rote krystallisierende Verbindung erhält, welche ihn zu den ammoniakalischen Chromverbindungen führte, und die seinen Analysen nach die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hatte.

REINECKE<sup>2</sup> zeigte später, daß die Formel eine andere war. Seiner Ansicht nach ist die Konstitutionsformel  $4(\text{SCN})\text{N}_2(\text{CrH}_5)\text{H} \cdot \text{NH}_4$ , welche etwa so gedeutet werden kann, daß diese Verbindung das Ammoniumsalz einer Säure ist, die eine Konstitution



besitzt. Durch Behandeln des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit Alkalien erhielt er die Alkali-Salze dieser Säure, durch Fällen mit Hg-, Cu- und Ag-Salzen entsprechende, in Wasser unlösliche Salze. Die freie Säure endlich glaubte er durch Behandeln des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten zu haben, hat sie aber nicht analysieren können. Weitere Angaben über diese Verbindungen finden sich in der Litteratur nicht; weil es aber von einigem Interesse schien, das Produkt dieser eigentümlichen Reaktion etwas näher zu studieren, so habe ich eine Untersuchung vorgenommen, deren Resultate ich hier mitteilen will.

Die empirische Zusammensetzung der aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , oder besser  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dargestellten und umkrystallisierten Verbindung ist, wie ich die Angaben REINECKES bestätigt gefunden habe,  $\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4$ . Die Verbindung tauscht bei Behandlung mit KOH eine  $\text{NH}_4$ -Gruppe gegen K aus; die Formel ist also  $\text{CrN}_6\text{H}_6\text{C}_4\text{S}_4(\text{NH}_4)$ . Daß es sich um Rhodanide handelt, kann man wohl als bewiesen annehmen, da die Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien die entsprechenden Alkalirhodanide ergibt, nicht aber, wie ich gefunden habe, Spuren von Thioharnstoff; man darf also die Formel  $\text{CrN}_2\text{H}_6(\text{SCN})_4\text{NH}_4$  annehmen. Nach dieser Zusammensetzung erschien es schon im voraus wahrscheinlich, daß der Körper eine sogen. ammoniakalische

<sup>1</sup> *Quarterl. Journ. Chem. soc.* **13**, 252; *ref. Chem. Cbl.* (1861), 543.

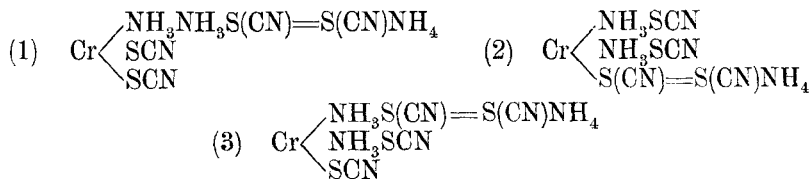
<sup>2</sup> *Ann. Chem.* **126**, 113.

Verbindung war, und diese Ansicht hat sich auch allgemein geltend gemacht, obwohl sie nicht in der Abhandlung REINECKES direkt ausgesprochen wird. So hat CLEVE<sup>1</sup> als wahrscheinlich die Konstitutionsformel  $\text{Cr}_2\text{4H}_3\text{N 6CNS} + 2\text{NH}_4\text{SCN}$  aufgestellt, eine Formel, die auch, wie ich unten zeigen werde, als richtig angenommen werden kann.

Die Ansicht, dafs eine ammoniakalische Verbindung vorliegt, findet nämlich in der Bildungsweise keine nähere Stütze, denn man kennt keine, oder nur sehr wenige ammoniakalische Verbindungen, die ohne direkte Einwirkung von Ammoniak gebildet werden; hinzu kommt, dafs die Reaktion hier sehr stürmisch ist und bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht, was die Möglichkeit von etwas größeren Umlagerungen denkbar macht. Ich habe deshalb versucht, die Verbindung durch direkte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  an  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu erhalten, und dies ist mir auch gelungen durch Zusatz von konzentrierter Ammonflüssigkeit zu einer geschmolzenen Mischung der beiden Rhodanide. Die Formel der Verbindung ist somit wirklich  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ .

Um völlig die obenerwähnte CLEVESCHE Formel zu beweisen, habe ich versucht, durch Behandlung mit einigen Reaktionsmitteln  $\text{NH}_4\text{SCN}$  wegzunehmen und die freie Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3$  darzustellen. Dies ist mir durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in der Weise gelungen, dafs ich eine wohl krystallisierende Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten habe, welche direkt durch Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  das ursprüngliche  $\text{NH}_4$ -Salz giebt. Und so kann es wohl kein Zweifel sein, dafs die Verbindung Chromodiaminrhodanid-Rhodan-ammonium ist und die Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  besitzt

Für eine solche Verbindung kann man sich folgende 3 Strukturformeln denken.



Die letzte unsymmetrische Formel ist wohl von diesen drei die am wenigsten wahrscheinliche. Zwischen den beiden ersten zu unterscheiden, ist dagegen nicht so leicht. Die einzige Eigenschaft, von der man hierbei ausgehen kann, ist die Stabilität der Verbindung

<sup>1</sup> *Lärobok i Kemi*. Stockholm (1877), 354.

gegen Mineralsäuren; man kann weder durch Behandlung mit HCl, noch mit konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein einziges Rhodanmolekül gegen Cl, oder SO<sub>4</sub> austauschen, und demzufolge betrachte ich die Formel (1) als die wahrscheinlichere, denn diese erklärt völlig die erwähnte Eigenschaft. Es ist jedoch zu bemerken, daß auch die Verbindung Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O kein Rhodanmolekül gegen negative Radikale austauscht; die Verbindung wird aber leichter zersetzt, als das NH<sub>4</sub>-Salz. Man muß sich also denken, daß das Rhodan in diesen Verbindungen sehr fest gebunden ist, und in dieser Hinsicht ist die folgende Reaktion von einigem Interesse. Ich habe nämlich durch freiwilliges Verdampfen einer Mischung von NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>SCN und NH<sub>4</sub>Cl mit CrCl<sub>2</sub>, nach der Methode CRISTENSENS<sup>1</sup> dargestellt, eine Verbindung erhalten, die ich nicht näher untersucht habe, die aber etwa dieselbe empirische Zusammensetzung wie das NH<sub>4</sub>SCN-Doppelsalz haben muß, obwohl sie mit diesem nicht identisch ist; Chlor muß also in diesem Falle von Rhodan ausgetrieben worden sein.

Aus dem NH<sub>4</sub>-Salze kann man andere Metallsalze durch Fällen mit den entsprechenden löslichen Salzen darstellen (auch diejenigen Rhodandoppelsalze, die in Wasser leicht löslich sind, sind nämlich in Salzlösungen schwerer löslich). Auch durch Fällen mit Salzen von organischen Basen erhält man entsprechende Salze, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Von diesen ist das Anilinsalz bemerkenswert, weil es bei Behandlung mit Anilin zwei Moleküle von demselben aufnimmt und so Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin, Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub> = SCN·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>, bildet. Eine entsprechende Verbindung habe ich aus Äthylendiamin, nicht aber aus Piperidin erhalten.

Mit Jod geben die Doppelsalze Additionsverbindungen, die auf ein Molekül Salz ein Atom Jod enthalten.

Als man aus dem Doppelsalze durch Oxydation NH<sub>4</sub>SCN weggenommen hatte, konnte man hoffen, das freie Chromodiaminrhodanid zu erhalten. Dieses war aber nicht der Fall, denn die erhaltene Verbindung Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O enthält wahrscheinlich die zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle chemisch gebunden. Es geht dieses nicht nur daraus hervor, daß man nicht ohne Zersetzung die Verbindung von Wasser befreien kann, sondern man kann auch durch Behandlung mit Aminen das eine, oder beide Wassermoleküle gegen diese austauschen. Es ist also wahrscheinlich, daß die Verbindung zu derjenigen Klasse

<sup>1</sup> Journ. prakt. chem., 131. 54.

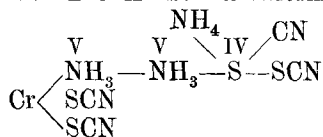
von Körpern zu rechnen ist, für welche JÖRGENSEN den Namen Oxine vorgeschlagen hat, und welche später PALMAER, um die nicht völlige Sicherheit in der Konstitutionsbestimmung anzudeuten, Aquoverbindungen genannt hat. Sie ist also Chromodiamindiaquorhodanid. Wenn man für das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz die Formel  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{S}(\text{CN}) = \text{S}(\text{CN})\text{NH}_4$  annimmt, so ist wohl die wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Trirhodanids



Behandelt man das Trirhodanid mit Anilin, so erhält man eine Verbindung, die aller Wahrscheinlichkeit nach Chromodiamindianilidorhodanid,  $(\text{SCN})_2\text{CrNH}_3\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{SCN}$ , ist. Bei Behandlung mit Piperidin, oder Äthylendiamin kann man dagegen nur das eine Wassermolekül austauschen; bei Pyridin und Methylanilin gelingt auch diese Reaktion nicht vollständig.

Die einzige bekannte ammoniakalische Verbindung, die eine dem  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalze ähnliche Konstitution besitzt, ist das ERDMANNSCHE Kobalttetraminnitrit-Ammoniumnitrit, dessen Formel  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_3 \cdot \text{NH}_4\text{ONO}$  geschrieben werden kann. Diese Verbindung ist freilich nicht näher untersucht; man kennt z. B. nicht ihr Verhalten gegen Mineralsäuren und somit nicht die nähere Konstitutionsformel. Aber die Reaktionen und Eigenschaften, welche bekannt sind, speziell die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, sind durchgehend dieselben, wie diejenigen der Chromodiaminrhodanid-doppelsalze, besonders sind hierbei die schwerlöslichen Salze mit organischen Basen hervorzuheben. Man kann daher annehmen, daß diese beiden Reihen von Salzen völlig analoge Konstitution besitzen.

Eine weitere Möglichkeit für die Konstitution der Doppelsalze darf ich jedoch hier nicht unerwähnt lassen. Wie oben gesagt, kann man in dem Chromodiamindiaquorhodanid die beiden Wassermoleküle durch Behandeln mit Anilin gegen zwei Anilinmoleküle austauschen; und das  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Doppelsalz wird direkt aus derselben Verbindung durch Austausch der Wassermoleküle gegen  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gebildet. Man sollte sich also denken können, daß in den Doppelsalzen das Rhodanid in derselben Weise gebunden sei, wie Anilin in den Anilidoverbindungen, d. h. an Stickstoff in Ammoniak und an Schwefel in Rhodan. Die Konstitutionsformel wäre also



Es würden mithin in dieser Gruppe von Metallen keine ammoniakalischen Verbindungen mit nur zwei Molekülen  $\text{NH}_3$  existieren, ohne daß die Verbindung eine weitere Ammoniak ersetzende Gruppe enthielte. Zu solchen Gruppen wären dann zu rechnen Amine,  $\text{H}_2\text{O}$  in Aquoverbindungen, Rhodanide in diesen Chromrhodaniddoppelsalzen, Nitrite in ERDMANN'S obenerwähnten Doppelsalzen, und endlich ein, oder mehrere Moleküle  $\text{HgS}$  in der später zu beschreibenden, von mir dargestellten Verbindung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{HgS}$ .

## Experimenteller Teil.

### I. Die Salze der Chromdiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure und ihre Derivate.

Das Ammoniumsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4$  — wird nach einer der beiden folgenden Methoden hergestellt:

1. Zu 3 Teilen  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , das in einer offenen Schale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, setzt man nach und nach in kleinen Portionen 1 Teil gepulvertes Ammoniumbichromat. Unter stürmischer Ammoniakentwicklung erhält man dann eine feste rote Masse, die gepulvert und nachher einige Male mit Alkohol ausgekocht wird, um vom Überschusse an  $\text{NH}_4\text{SCN}$  befreit zu werden. Die etwas getrocknete Masse befreit man durch Waschen auf dem Filter mit kaltem Wasser von Chromat und krystallisiert nachher einmal, oder wiederholt aus Wasser, oder auch Alkohol um. Die Ausbeute ist nach dieser Methode ziemlich gut.

2. Man schmilzt zusammen  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Statt  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  zu verwenden, kann man auch in schmelzendes Rhodanammonium nicht zu scharf getrocknetes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  einführen. Zu der noch etwas flüssigen Masse setzt man Ammoniakflüssigkeit von etwa 25 % in einigem Überschusse; man erhält dabei eine rote glänzende, aus regulären Krystallen bestehende Masse, die aus Wasser umkrystallisiert wird. Diese Methode ist eigentlich nur von theoretischem Interesse, obwohl die Ausbeute nicht schlecht ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat die folgenden Resultate ergeben:

|    | Ber. für<br>CrN <sub>7</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> S <sub>4</sub> | Gefunden <sup>1</sup> |       |       |       |       |       |       |       |
|----|--|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    |  | I                     | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   | VIII  |
| Cr | 15.57  | 15.09                 | 15.01 | 15.09 | 15.33 | 15.54 | 15.17 | 15.76 | 15.63 |
| C  | 14.27  | 13.70                 | 14.66 | 15.15 | 14.29 | —     | —     | —     | 14.23 |
| H  | 2.97   | 3.48                  | 2.80  | 3.40  | 3.59  | —     | —     | —     | 3.35  |
| N  | 29.13  | —                     | 28.91 | —     | —     | 29.04 | —     | —     | 30.12 |
| S  | 38.05  | —                     | 37.50 | 38.26 | —     | —     | —     | —     | 37.99 |

Das Material für die Analyse I—VI ist nach der Methode 1, für die Analyse VII—VIII nach Methode 2 dargestellt.

Das Salz krystallisiert in kleinen roten, dem regulären Systeme zugehörigen Krystallen, oder auch in großen roten, silberglänzenden Schuppen, die sich jedoch leicht in reguläre Krystalle umwandeln. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslich, in Benzol völlig unlöslich. Von kochendem Wasser wird es, wenn es rein ist, sehr langsam zersetzt, und gegen verdünnte Säuren ist es fast ebenso beständig, wie gegen Wasser. Auch gegen konzentrierte Säuren ist es beständiger, als man nach den Angaben REINECKES glauben sollte. So kann man es aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren; die Lösung wird jedoch schon nach sehr kurzem Kochen zersetzt und grün. Ein Chlor enthaltendes Zwischenprodukt habe ich niemals erhalten. Auch mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann man es in der Kälte, oder sogar auf dem Wasserbade behandeln ohne völlige Zersetzung; auch hier habe ich kein ammoniakalisches Sulfat erhalten können. Von Alkalien, selbst Ba(OH)<sub>2</sub>, wird das Salz schon in der Kälte, wenn auch etwas langsam, sehr leicht aber beim Erwärmen zersetzt.

Bei Behandlung mit Brom in verdünnter Alkohollösung erhält man Krystalle von wechselndem Habitus; sie bestehen wahrscheinlich zum Teil aus unverändertem NH<sub>4</sub>-Salze, zum Teil aus derselben Verbindung — einem ammoniakalischen Trirhodanid —, die man mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält; Brom scheint sie aber nicht zu enthalten. Von Kaliumpermanganat wird das Salz völlig zu Chromat und Sulfat oxydiert. SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S wirken wahrscheinlich nicht ein. KONO und einige Tropfen HCl geben in einer Lösung des Salzes einen braunen,

<sup>1</sup> In den Analysen ist Cr durch direktes Glühen und Wägen des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt; S durch Oxydation mit KClO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; N nach DUMASScher Methode, und C und H durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in offener Röhre, zur Kontrolle auch in Bajettröhren.

krystallinischen, sehr leicht löslichen Niederschlag, den ich nicht näher untersucht habe.

Mit Lösungen von Hg-, Ag- und Cu-Salzen oder auch von Salzen der organischen Basen giebt das  $\text{NH}_4$ -Salz die entsprechenden schwer löslichen, oder unlöslichen Salze. Mit  $\text{SnCl}_2$  giebt es einen krystallisierenden rotgelben, schwer löslichen Niederschlag, mit  $\text{PtCl}_4$  einen gelben amorphen, unlöslichen Niederschlag. Aus sehr konzentrierten Lösungen des Salzes fallen auch andere Metallsalze die entsprechenden Salze, so z. B. K-, Ba-, Ca-, Fe- und Bi-Salze.

#### Einwirkung von Anilin auf das Ammonsalz.

Versetzt man eine Lösung des Salzes mit Anilin, oder kocht man es mit Anilin und Wasser, so erhält man eine krystallinische, aus prismatischen Nadeln bestehende, in Alkohol mehr als in Wasser lösliche Verbindung, deren Analyse die folgenden Resultate ergeben hat.

|    | Ber. für<br>$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ | Ber. für<br>$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | Gefunden |       |       |
|----|--|---|----------|-------|-------|
| Cr | 12.21  | 12.70   | 12.30    | 12.67 | 13.21 |
| C  | 27.94  | 29.09   | 28.39    | 29.10 | 27.40 |
| H  | 3.96   | 3.39  | 3.85     | 4.13  | 4.00  |
| N  | 26.08  | 23.77   | 25.73    | —     | 25.88 |
| S  | 29.81  | 31.04   | 30.02    | —     | 29.86 |

Die Verbindung kann möglicherweise als nicht völlig reines Anilinsalz betrachtet werden, und hierfür spricht auch der Umstand, daß Ba beim Behandeln des Ba-Salzes mit Anilin von Anilin teilweise substituiert zu werden scheint. Dann aber sollte sich wahrscheinlich, wenigstens zum Teil, die Anilinadditionsverbindung des Anilinsalzes gebildet haben, und auch die Analysen stimmen besser mit einem Additionsprodukt von 1 Mol. Rhodanid und 1 Mol. Anilin, als mit der zuerst angeführten Zusammensetzung überein.

Jodid des Ammonsalzes.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNNH}_4\text{J}$ .

Fällt man eine Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit einer Alkohollösung von Jod, oder auch mit einer Lösung von Jod in HJ, oder  $\text{NH}_4\text{J}$ , so erhält man eine schwer lösliche, gelbe bis braune, in kleinen Hexaedern krystallisierende, jodhaltige Verbindung, welche von anhaftendem Jod durch Waschen mit Benzol befreit wird, die aber nicht umkrystallisiert werden kann, weil sie dann unter Jodabspaltung wenigstens zum Teil zersetzt wird. Diese Unbeständigkeit macht auch die Analyse ziemlich schwierig, und die Jodbestimmungen

haben etwas wechselnde Resultate ergeben; es geht jedoch aus denselben zur Genüge hervor, daß die Zusammensetzung die oben angeführte ist.

Analyse:

|    | Ber. für<br>$\text{CrN}_7\text{H}_{10}\text{C}_4\text{S}_4\text{J}$ | Gefunden |       |
|----|---|----------|-------|
| Cr | 11.31   | 11.80    | —     |
| C  | 10.36   | 11.14    | —     |
| H  | 2.15  | 2.60     | —     |
| N  | 21.15   | 23.75    | 22.63 |
| S  | 27.62   | —        | —     |
| J  | 27.39   | —        | —     |

Das Jod muß an die  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Gruppe gebunden sein, weil das Triirhodanid  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  keine entsprechende Verbindung giebt. Es muß auch erwähnt werden, daß Jod in  $\text{NH}_4\text{SCN}$ - und  $\text{KSCN}$ -Lösungen ebensoleicht löslich ist, wie in  $\text{KJ}$ , was vielleicht auf die Bildung einer Verbindung des Jods mit den Rhodaniden hindeutet.

#### Kaliumsalz. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{KSCN}$ .

Verwendet man bei der Darstellung der Rhodanide statt  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Kaliumbichromat, so erhält man nebst dem Ammonsalze auch K-Salz. Am besten stellt man dieses Salz dar, indem man in eine konz. Lösung von überschüssigem  $\text{KCl}$  eine warme konzentrierte Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes hineinfltriert und das ausgeschiedene Produkt umkrystallisiert. Das Salz kann in glänzenden Schuppen erhalten werden; gewöhnlich erhält man es aber in kleinen Hexaedern von etwas hellerer Farbe als das  $\text{NH}_4$ -Salz. In den Eigenschaften gleicht es dem Ammonsalze; von Alkalien wird es auch in der Kälte unter Ammoniakabspaltung zersetzt. Die Analyse von bei  $100^\circ$  getrocknetem Salz hat ergeben:

|    | Berechnet: |       | Gefunden: |       |       |
|----|------------|-------|-----------|-------|-------|
| Cr | 14.56      | 13.98 | —         | —     | —     |
| C  | 13.44      | —     | —         | 14.44 | 14.60 |
| H  | 1.68       | —     | —         | 2.47  | 2.55  |
| N  | 23.52      | 23.73 | —         | 23.36 | —     |
| S  | 35.88      | 35.12 | 35.43     | 35.60 | —     |
| K  | 10.92      | 10.65 | 10.58     | —     | —     |

Der Jodid des Salzes. —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 = \text{KSCN} \cdot \text{J}$  — wird durch Fällen mit in  $\text{KJ}$  oder  $\text{KSCN}$  gelöstem Jod erhalten und gleicht völlig der entsprechenden Ammoniumverbindung.



Analyse:

|    | Ber.  | Gef.  |
|----|-------|-------|
| Cr | 10.82 | 10.57 |
| K  | 8.05  | 7.54  |
| C  | 9.91  | 10.91 |
| H  | 1.24  | 1.76  |
| N  | 17.34 | 18.95 |
| S  | 26.42 | 26.07 |

Das Baryumsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_{3/2}(\text{SCN})_2]_2\text{Ba}$  — wird durch Fällen einer warmen konz. Lösung des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit  $\text{BaCl}_2$  als grofse, rote, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Schuppen erhalten.

|     | Ber.: | Gefunden: |       |       |
|-----|-------|-----------|-------|-------|
| Ba. | 17.72 | 16.88     | 16.95 | 17.11 |

Auf ähnliche Weise kann man auch das Calciumsalz darstellen.

Das Eisenoxydsalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_{3/2}(\text{SCN})_2]_3\text{Fe}$  — wird durch Fällen mit  $\text{FeCl}_3$  als prachtvolle, goldglänzende Blättchen erhalten, die beim Trocknen schwarz werden. Wird von  $\text{NH}_3$  schon in der Kälte zersetzt.

|    | Ber. | Gef. |
|----|------|------|
| Fe | 5.54 | 5.92 |

Das Quecksilbersalz —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_{3/2}(\text{SCN})_2]_2\text{Hg}$  — wird als hellroter, amorpher, unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung mit einer berechneten Menge von  $\text{HgCl}_2$

Analyse:

|    | Ber.  | Gefunden. |       |
|----|-------|-----------|-------|
| Cr | 12.52 | 12.10     | 12.13 |
| Hg | 23.90 | 23.36     |       |
| C  | 11.47 | 11.42     |       |
| H  | 1.44  | 2.13      |       |
| N  | 20.08 | 19.41     | 19.28 |
| S  | 30.59 | 31.59     |       |

Das Silbersalz ist dem Hg-Salze ähnlich; einige gute Analysen zu erhalten, ist mir ebenso wie MORLAND und REINECKE nicht gelungen, obwohl ich das  $\text{NH}_4$ -Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{AgNO}_3$  gefällt habe. Das Salz scheint von  $\text{HCl}$  nicht zersetzt zu werden; am Licht wird es nur sehr langsam geschwärzt.

Das Anilinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  — ist ein sehr fein krystallinischer Niederschlag, der bei Zusatz von Anilinchlorhydrat zum  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten wird. In Wasser wenig, in Alkohol mehr löslich.

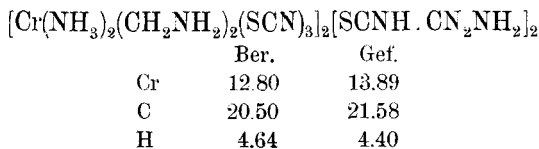
|    | Ber.  | Gef.  |
|----|-------|-------|
| Cr | 12.70 | 12.97 |
| C  | 29.09 | 28.79 |
| H  | 3.39  | 3.54  |

Chromodiamindianilidorhodanid-Rhodananilin.

Versetzt man das fein gepulverte Anilinsalz mit nicht zu viel Anilin, so erhält man eine Lösung, die beim Zusatz von Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche aus Alkohol, oder auch aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden kann und die Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{SCN})_3 = \text{SCNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  hat. Die Analyse hat ergeben:

|    | Ber.  | Gef.  |       |
|----|-------|-------|-------|
| Cr | 8.76  | 9.11  | 9.20  |
| C  | 44.12 | 44.32 | 43.73 |
| H  | 4.68  | 4.80  | 5.01  |

Behandelt man das Anilinsalz mit Piperidin, so erhält man keine entsprechende Piperidinverbindung; Anilin wird aber substituiert, und man erhält Piperidinsalz, dessen Analyse unten unter I angeführt ist. Eine der Dianilidoverbindung entsprechende Verbindung habe ich dagegen durch Einwirkung von Äthylendiamin auf  $\text{NH}_4$ -Salze erhalten; die Formel ist wahrscheinlich



Das Piperidinsalz —  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}$  — wird mit Piperidinchlorhydrat erhalten, gleicht dem  $\text{NH}_4$ -Salze, ist aber schwerer löslich sowohl in Wasser, als in Alkohol. Es giebt weder mit Anilin noch mit Piperidin Additionsverbindungen; die Analyse II ist von einem mit Anilin, Analyse III von einem mit Piperidin behandelten Material ausgeführt.

|    | Ber.  | Gef.  |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|
|    |       | I     | II    | III   |
| Cr | 12.97 | 13.34 | 13.37 | 13.36 |
| C  | 26.71 | 27.14 | 26.85 | 27.59 |
| H  | 4.45  | 4.50  | 4.56  | 4.57  |

Die freie Säure und die Quecksilbersulfidverbindung des Chromodiamintrirhodanides.

REINECKE giebt an, dafs er die diesen Salzen entsprechende freie Säure durch Behandlung des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten habe,

hat sie aber nicht analysieren können. Ich habe versucht, sie in derselben Weise herzustellen, habe aber dabei gefunden, daß die Reaktion keineswegs so einfach ist. Statt Schwefelquecksilber erhält man nämlich eine rötlich gelbe, amorphe, weder durch Kochen mit Säuren, noch mit Alkalien zersetzbare Verbindung, die selbst nicht nach mehrtägigem Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser und  $\text{H}_2\text{S}$  ihre Zusammensetzung verändert. Die Analysen zeigen, daß das Molekulargewicht sehr hoch ist; am nächsten stimmen sie mit der Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$  überein:

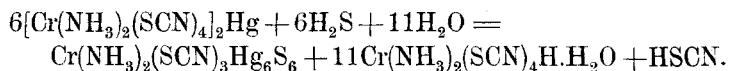
|    | Berechnet | Gefunden |       |
|----|-----------|----------|-------|
| Cr | 3.17      | 3.36     | 2.89  |
| Hg | 72.62     | —        | 71.37 |
| C  | 2.18      | 2.57     | 2.41  |
| H  | 0.36      | 0.71     | 0.80  |
| N  | 4.24      | —        | 4.65  |
| S  | 17.44     | 17.87    | —     |

Außer dieser Quecksilberverbindung erhält man bei der Reaktion eine rote, stark saure Lösung, bei deren Verdampfen in der Kälte sich Rhodanwasserstoffsäure verflüchtigt und eine rote Verbindung sich ausscheidet. Diese kann man durch Umkrystallisieren aus Wasser als feine glänzende Blättchen, die schon bei  $80^\circ$  sich zu zersetzen beginnen, erhalten. Die Verbindung hat nicht saure Reaktion; weil sie aber mit KOH eine dem K-Salze völlig ähnliche Verbindung giebt, ist es wohl wahrscheinlich, daß sie Chromodiaminrhodanid-Rhodanwasserstoffsäure ist. Die Analyse zeigt aber, daß sie noch ein, oder vielleicht zwei Moleküle Wasser enthält, daß also die Konstitution  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist.

Dieselbe Verbindung kann auch durch Ausfällen des Baryums im Ba-Salz mit einer berechneten Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdampfen des Filtrates erhalten werden. Die Analyse III ist mit solchem Material ausgeführt.

|    | Berechnet für   | Gefunden |       |       |
|----|---|----------|-------|-------|
|    | $\text{CrN}_6\text{H}_9\text{C}_4\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$ | I        | II    | III   |
| Cr | 15.53   | 15.72    | 16.14 | 16.06 |
| C  | 14.22   | 13.68    | 13.45 | 13.82 |
| H  | 2.67  | 3.21     | 3.19  | 3.72  |
| N  | 24.89   | 26.49    | —     | 25.94 |
| S  | 37.95   | —        | 36.18 | —     |

Die Reaktionsformel bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Hg-Salze ist wahrscheinlich:



## II. Die Trirhodanide und ihre Derivate.

### Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Doppelrhodanide.

#### Chromodiamindiaquorhodanid.

Die oben erwähnten Verbindungen sind, wie gesagt, als Doppelverbindungen zwischen Chromodiaminrhodanid und Rhodaniden aufzufassen. Es ist mir indessen gelungen, aus dem  $\text{NH}_4$ -Salze  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu entfernen, und zwar auf folgende Weise:

Ziemlich reines  $\text{NH}_4$ -Salz wurde mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht von 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zum Kochen erwärmt; zu der Lösung kann man noch eine geringe Menge  $\text{HCl}$  setzen. Unter starker  $\text{HCN}$ -Entwickelung vollzieht sich hierbei eine Oxydation. Man darf die Lösung nicht zu lange, höchstens einige Minuten im Kochen erhalten, sonst erhält man beim Eindampfen nur eine etwas zähe, leicht lösliche Masse. Beim Erkalten scheidet sich immer etwas unveränderte Substanz aus, welche man abfiltriert, und das Filtrat wird dem freiwilligen Verdampfen in der Kälte überlassen. Sollte sich hierbei zu viel unverändertes  $\text{NH}_4$ -Salz ausscheiden, so kann man noch einmal mit ein wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  erwärmen. Man erhält dann ziemlich grose purpurfarbige, sechsseitige Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Auch in Alkohol, nicht aber in Benzol, sind sie löslich.

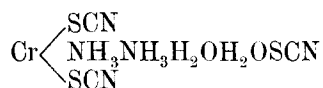
Versucht man die Krystalle zu trocknen, so findet man, dafs sie schon bei  $50^\circ$  bis  $60^\circ$  beginnen, an Gewicht langsam abzunehmen, und dieser Gewichtsverlust schreitet bei erhöhter Temperatur fort, ohne dafs man jemals konstantes Gewicht erhält. Die Farbe der Verbindung wird nach und nach dunkler, und man kann sehen, dafs sie zersetzt wird. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material haben ergeben:

|    | Berechnet für<br>$\text{CrN}_5\text{H}_{10}\text{S}_3\text{C}_3\text{O}_2$ |       | Gefunden |       |       |
|----|--|-------|----------|-------|-------|
| Cr | 17.67  | 17.94 | 16.85    | 17.17 | —     |
| C  | 12.15  | 11.83 | —        | 12.30 | —     |
| H  | 3.38   | 3.68  | —        | 3.72  | —     |
| N  | 23.62  | 23.84 | 24.16    | 24.30 | —     |
| S  | 32.39  | —     | —        | 32.23 | 33.21 |
| O  | 10.80  | —     | —        | —     | —     |

Das aus K-Salz hergestellte Material war kaliumfrei.

Die Analysen stimmen also auf eine Formel  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , d. h., statt  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sind zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  eingetreten. Wie

ich schon früher erwähnt habe, muß man wohl annehmen, daß das Wasser in die Konstitution hineingeht, und daß die Formel der Verbindung ist



d. h., sie ist Chromodiamindiaquorhodanid.

Diese Verbindung ist demnach im Gegensatz zu den Doppelrhodaniden eine wirkliche ammoniakalische Verbindung. Man sollte also erwarten, daß beim Behandeln mit Säuren ein oder mehrere Gruppen von Rhodan sich gegen negative Radikale austauschen lassen. Dieses ist aber nicht der Fall, denn man kann die Verbindung aus ihrer Lösung unverändert mit konzentrierter HCl ausfällen, und auch gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist sie ziemlich beständig, und ich habe niemals ein mit  $\text{BaCl}_2$  fällbares Sulfat erhalten.

Gegen Alkalien ist die Verbindung weniger beständig als die Doppelrhodanide; schon bei Zusatz von einigen Tropfen konzentriertem Alkali wird die Lösung zersetzt, und es schlägt sich grünes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nieder. Mit  $\text{HgCl}_2$  giebt der Rhodanid eine dem  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Doppelsalze sehr ähnliche, aber etwas mehrlösliche Verbindung, in deren Konstitution aber Chlor eingeht. Auch mit  $\text{AgNO}_3$  erhält man einen rötlichen, mit Cu-Salzen langsam einen gelblichen Niederschlag. Mit konz. Lösungen von KCN und KONO giebt die Verbindung Niederschläge, die aber vom Überschufs des Fällungsmittels sehr leicht zersetzt werden. Mit alkoholischer Jodlösung erhält man keinen Niederschlag.

Erwärmt man ein wenig einer konz. Lösung des Trirhodanides mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  oder  $\text{KSCN}$ , so erhält man beim Erkalten die ursprünglichen Doppelsalze in ihren leicht erkennbaren Formen wieder. Die Analysen haben ergeben:

beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$ :

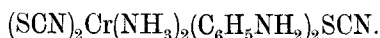
|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cr | 15.57     | 14.50    |
| C  | 14.27     | 15.17    |
| H  | 2.97      | 3.03     |
| N  | 29.13     | —        |
| S  | 38.05     | 38.73    |

beim  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{K}$ :

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| K | 10.91     | 10.17    |
| S | 35.88     | 35.15    |

Einwirkung von Aminen auf Trirhodanide.

Chromodiamindianilidorhodanid.

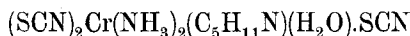


Setzt man zu etwa 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirhodanid in Wasser, so beginnen nach einiger Zeit sich in den Anilintropfen kleine Krystalle abzuscheiden, und nach einigen Stunden ist die ganze Lösung zu einem Brei von feinen hellroten, prismatischen Krystallen erstarrt. Diese werden abfiltriert, ausgepresst und mit ein wenig Benzol gewaschen, um den Überschufs von Anilin zu entfernen. Sie werden von kochendem Wasser unter Abscheidung von Anilin zersetzt; aus Alkohol können sie dagegen unkrystallisiert werden, wenigstens wenn man ein wenig Anilin zusetzt. Von Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, man erhält Anilinchlorhydrat. Die Analysen von exsiccatorgetrocknetem Material — die Verbindung kann nicht völlig unzersetzt bei 100° getrocknet werden — haben das folgende Resultat ergeben:

|    | Berechn. für<br>$\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3$ | Berechn. für<br>$\text{CrN}_7\text{H}_{20}\text{C}_{15}\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden<br>Mittel | Gefunden |       |       |       |       |  |
|----|--|---|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|--|
| Cr | 11.74  | 11.28   | 11.71              | 11.57    | 12.36 | —     | 11.67 | 11.25 |  |
| C  | 40.31  | 38.76   | 37.86              | 37.20    | 38.02 | 36.50 | 38.11 | 39.48 |  |
| H  | 4.48   | 4.74  | 4.79               | 4.49     | 4.80  | 5.02  | 4.93  | 4.72  |  |
| N  | 21.98  | 21.10   | 22.10              | 22.10    | —     | —     | —     | —     |  |
| S  | 21.50  | 20.67   | 22.51              | 22.83    | 22.64 | 23.35 | 22.45 | 21.30 |  |
| O  | —  | 3.44  | 1.03               | —        | —     | —     | —     | —     |  |

Wie es scheint, sind die Analysen nicht völlig befriedigend; am leichtesten sind die Abweichungen jedoch damit zu erklären, daß der letzte Teil des Wassers vom Anilin nicht völlig substituiert ist, analog wie man sich dieses in den Verbindungen mit Pyridin und Methylanilin denken muß.

Chromodiaminopiperidoaquorhodanid



Diese Verbindung kann etwa in derselben Weise wie die Anilidoverbindung dargestellt werden, nur muß man mit Hinsicht auf die stark basischen Eigenschaften des Piperidins, um Zersetzung zu vermeiden, in der Kälte und etwas rasch arbeiten. Man kann auch eine Alkohollösung des Trirhodanides mit Piperidin versetzen und abkühlen; nach einiger Zeit hat sich die Verbindung krystallinisch abgesetzt. Sie wird mit ein wenig Benzol, auch mit einigen Tropfen von Wasser, in dem sie sich etwas leichter löst als die Anilido-

verbindung, gewaschen. In Alkohol leicht lösliche, hellrote, sehr fein krystallinische Verbindung.

Analyse:

|    | Ber.  | Gefunden. |       |
|----|-------|-----------|-------|
| Cr | 14.42 | 13.86     | 14.08 |
| C  | 26.42 | 26.32     | 26.45 |
| H  | 5.22  | 5.21      | 5.15  |
| N  | 23.11 | —         | 23.02 |
| S  | 26.42 | —         | 26.82 |
| O  | 4.40  | —         | —     |

Chromodiaminsemiäthylendiaminaquorhodanid



Ist der Piperidoverbindung ähnlich und wird auf entsprechende Weise dargestellt.

Analyse:

|    | Ber.  | Gef.  |
|----|-------|-------|
| Cr | 16.99 | 16.58 |
| C  | 15.56 | 15.95 |
| H  | 3.89  | 3.98  |
| S  | 31.13 | 32.05 |

Die Versuche, entsprechende Verbindungen aus Methylanilin und Pyridin darzustellen, haben noch kein anderes Resultat ergeben, als daß nur ein Teil des einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküles von den Aminen substituiert wird.

Ich habe auch versucht,  $\text{N}_2\text{O}$  mit Methylsulfid zu substituieren; dieses ist mir aber nicht gelungen.

Obwohl die Untersuchungen noch nicht vollendet sind, muß ich hier noch einige Verbindungen erwähnen.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, habe ich durch freiwilliges Eindampfen einer Lösung von  $\text{CrCl}_2, \text{NH}_3, \text{NH}_4\text{SCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kleine purpurrote, prachtvoll dichroitische Krystalle in geringer Menge erhalten, die aus Alkohol oder Wasser, in dem sie aber äußerst löslich sind, umkrystallisiert werden können. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Produktes hat ergeben:

|    |       |
|----|-------|
| Cr | 14.56 |
| C  | 14.66 |
| H  | 3.19  |
| N  | 27.28 |
| S  | 37.20 |
| Cl | 1.66  |

Mit  $\text{HgCl}_2$  erhält man einen grauvioletten Niederschlag. Die Analyse von nicht reinem Material ergab:

|    |        |
|----|--------|
| Cr | 11.44% |
| C  | 9.23   |
| H  | 0.73   |
| Hg | 37.17  |

Ich habe auch versucht, eine von diesen Chromverbindungen entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten. Zu diesem Zwecke führte ich in schmelzendes  $\text{NH}_4\text{SCN}$  Kobalhydrat ein und versetzte mit  $\text{NH}_3$ . Nach einigem Stehen erhält man eine aus mehreren Verbindungen bestehende Masse, aus der man durch Umkrystallisieren rote, einheitliche Krystalle erhalten kann. Sie sind jedoch der Cr-Verbindung nicht analog; durch Fällung der Lösung mit Salzsäure wird ein Teil des Rhodans gegen Cl ausgetauscht; auch ist der Co-Gehalt höher, als berechnet, aber die nähere Zusammensetzung kenne ich noch nicht.

Als diese Mitteilung in der obigen Form schon fertig vorlag, habe ich eine Abhandlung von ODIN T. CHRISTENSEN empfangen über „Rhodanchromammoniakforbindelser“<sup>1</sup> und will hier, obwohl ich Gelegenheit zum genaueren Studium derselben noch nicht gehabt habe, zu derselben kurz einige Bemerkungen beifügen.

Der Verfasser nimmt a priori an, daß MORLAND und REINECKE verschiedene Verbindungen analysiert haben, und er hat auch durch genaues Einhalten der von den zwei Verfassern gegebenen Vorschriften die beiden Verbindungen isolieren können, die MORLANDSche jedoch nicht in reinem Zustande. Seine Analysen von dieser Verbindung stimmen indessen nicht mit denjenigen von MORLAND, sondern deuten seiner Ansicht nach auf eine Formel



Diese von ihm ausgesprochene Ansicht giebt mir Veranlassung, die Resultate meiner ersten Versuche über die Einwirkung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf  $\text{NH}_4\text{SCN}$  etwas näher zu beschreiben.

Laugt man die gewonnene Reaktionsmasse mehrmals mit Wasser aus, bis sie sich größtenteils gelöst hat, so erhält man beim Erkalten eine Krystallmasse, die aus regulären Krystallen, Schuppen und prismatischen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisieren verschwinden die Krystalle, und man erhält nur Prismen und Schuppen, die schwer

<sup>1</sup> *Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Ser. 6, 7, 5 (1891).*



zu trennen sind. Analyse I ist von unter dem Mikroskop reinen Prismen, III von reinen Schuppen und II von einer Mischung der beiden ausgeführt.

|    | Ber. für     |        | von mir gefunden |       |       |
|----|--------------|--------|------------------|-------|-------|
|    | CHRISTENSENS | Formel | I                | II    | III   |
| Cr | 14.15        |        | 14.80            | 15.77 | 14.42 |
| C  | 12.96        |        | 16.36            | 16.10 | 16.18 |
| H  | 4.32         |        | 3.91             | 3.12  | 3.29  |
| N  | 34.02        |        | 31.89            | 31.95 | 32.51 |
| S  | 34.56        |        | 34.16            | 33.70 | 34.94 |

Wie es scheint, weichen meine Resultate bedeutend von den durch CHRISTENSENS Formel geforderten ab. Ich weiß nicht, ob die von mir untersuchte Substanz Kalium enthielt, aber ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eine nach dieser, oder nach der von CH. beschriebenen Methode dargestellte Substanz mehr oder weniger Kalium enthalten muß; daß ich keinen Verlust in der Analyse gefunden habe, beruht wohl darauf, daß Cr durch direktes Glühen bestimmt ist und also in diesem Falle zu hoch wird. -- Die Existenz der von CH. angenommenen Verbindung will ich aber nicht bestreiten; die Existenz des Chromdiamindianilidorhodanid-Rhodananilins macht sie ja sehr wahrscheinlich.

Aus dem REINECKESCHEN Salz hat CH. eine ganze Reihe von Salzen, zum Teil Metallsalze und Salze von ammoniakalischen Kobaltverbindungen, zum Teil Salze mit organischen stickstoffhaltigen Basen hergestellt. Von den meinigen unterscheiden sich seine Resultate darin, daß er in dem nur im Exsiccator getrockneten Ammonsalze noch ein Mol. Wasser gefunden hat; übrigens schreibt er die Formel  $\text{Cr}2\text{NH}_3(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  analog, wie ich sie geschrieben habe. Was die Konstitution der Verbindung betrifft, hat er auf Grund der Analogie der Farbe und Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung mit Chlorotetraminchromchlorid eine Ansicht ausgesprochen, die fast dieselbe ist wie diejenige, welche ich in der Einleitung aufgestellt habe. Er nimmt nämlich an, daß dem Salz-molekül  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ein Mol.  $\text{NH}_3$  entspricht, und daneben, daß das andere  $\text{NH}_3$ -Molekül durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt ist, stellt also als wahrscheinlich die Formel  $\text{Cr}[2\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{SCN})(\text{OH}_2)](\text{SCN})_3$  auf. Seine Formel unterscheidet sich von der meinen darin, daß ich von dem Wassermoleküle absehe und annehme, daß  $\text{NH}_4\text{SCN}$  den beiden Wassermolekülen in Chromdiamindiaquorhodanid entspreche. Diese Ansicht halte ich auch jetzt für die wahrscheinlichste. Denn erstens weiß ich nicht, wie man nach der von CH. aufgestellten Hypothese die Kon-

stitution der beiden von ihm hergestellten Salze mit Methylamin und Äthylamin erklären soll, von welchem das erste Wasser enthält, das zweite nicht, und weiter ist es wohl als im Widerstreit mit den jetzigen Ansichten anzusehen, daß ein so lose gebundenes Wassermolekül in die Konstitution eingeht. Auch ich habe gefunden, daß das Ammonsalz beim Trocknen bei 100° etwas Wasser verliert, aber da die Substanz etwas hygroskopisch ist, hielt ich dieses Wasser für nur unwesentlich. Meinerseits glaube ich indessen, daß es zwischen Konstitutions- und Krystall-Wasser keine scharfe Grenze giebt, und daß ebenso, wie man z. B. in den ammoniakalischen Nickel- und Kupferverbindungen dieselbe Bindungsweise des Ammoniaks annimmt, wie in den Cr- und Pt-Verbindungen, man auch in manchen Fällen in Bezug auf das Krystallwasser annehmen kann, daß es in derselben Weise gebunden ist, wie H<sub>2</sub>O in den Aquoverbindungen. Andererseits ist es ja möglich, daß man für viele andere Doppelsalze eine gleiche Bindungsweise annehmen kann, wie es nach CHRISTENSENS und meinen Untersuchungen in diesen Doppelnitriden der Fall ist, und daß man auf diesem Wege eine nähere Kenntnis der molekularen Verbindungen erlangen kann.

Indessen machen wohl das von CHRISTENSEN vorausgesagte Wassermolekül der freien Säure und die Existenz der „Additions“-verbindung des NH<sub>4</sub>-Salzes mit Anilin es möglich, daß das Wassermolekül zur Konstitution des Salzes in etwas näherem Verhältnis steht.

*Upsala, Universitetslaboratorium Dez. 1891.*

---