Dirhodanatotetramminchromisalze.

Von

P. PFEIFFER und M. TILGNER.

Der eine von uns¹ hat vor kurzem gezeigt, daß sich das Chloroaquochlorid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$ über die Hydroxoverbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ in die Diaquotetramminsalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ überführen läßt und daß letztere wieder leicht ein Molekül Wasser abspalten unter Bildung der hauptsächlich von CLEVE² untersuchten Acidoaquosalze. Es erschien uns nun von Interesse, zu versuchen, auch die bisher noch unbekannten Diacidotetramminverbindungen des Chroms darzustellen, um so unsere Kenntnisse über die Tetramminreihe dieses Metalls zu vervollständigen.

Bisher ist es uns nicht gelungen, Dichloro- oder Dibromotetramminchromsalze zu gewinnen, was um so bemerkenswerter ist, als in der Tetraquo-, Diaquodiammin-, Diaquodipyridin-, Aquotriammin- und Diäthylendiaminreihe des Chroms die entsprechenden Körper leicht und bequem zu fassen sind.

Dagegen konnten wir relativ leicht durch Einwirkung von Rhodankalium auf das Chloroaquochlorid, die zu den Diacidotetramminverbindungen gehörigen, Dirhodanatosalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{X}$ darstellen und sie auch genau charakterisieren. Eingehender untersucht wurden das Chlorid, Bromid, Rhodanid, Nitrat und Sulfat der Reihe.³ Im ganzen kennt man nunmehr 6 Tetramminsalzreihen

¹ P. PFEIFFER, *Ber.* 1907, Heft 12.

² *Oefvers. A. S.* 1861, 165; *Akad. Sv.* 6, Nr. 4, S. 6, s. auch JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 20, 105; 42, 206.

³ Über ein von WERNER und HALBAN dargestelltes Dirhodanatochlorid siehe weiter unten.

des Chroms. Es sind dies die am längsten bekannten drei Acido-aquoreihen: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{X}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{X}_2$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{J}]\text{X}_2$; ferner die Diaquosalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$, die Dirhodanatosalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{X}$ und die Oxalatverbindungen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{X}$.¹ Nimmt man die Diaquosalze als Ausgangspunkt, so sieht man deutlich, wie für jedes verschwindende H_2O -Molekül ein negativer Rest seinen Ionencharakter einbüßt, ein Zeichen, wie wesentlich der Anteil des Wassers am konstitutionellen Aufbau der Verbindungen ist.

Über die Darstellung der einzelnen Dirhodanatosalze sei kurz folgendes mitgeteilt. Erwärmt man eine wässrige Lösung von Chloroaquotetramminchlorid mit überschüssigem Rhodankalium, oder läßt man sie einige Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Reagens stehen, so schlägt die Farbe von violettrot nach orangerot um, indem sich das Dirhodanatotetramminion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]^-$ bildet. Ist die Lösung sehr konzentriert, so krystallisiert bald das Rhodanid der Reihe aus; das entsprechende Chlorid und Bromid gewinnt man aus etwas verdünnteren Lösungen durch Zusatz von Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure; die entstandenen Fällungen müssen dann noch mehrfach umkrystallisiert werden. Verreibt man das Chlorid der Reihe mit Schwefelsäure, so bildet sich das Sulfat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]_2\text{SO}_4$, das entsprechende Nitrat entsteht aus dem Chlorid durch Umfällen mit Salpetersäure.

Die Dirhodanatosalze stellen sämtlich ziegelrote bis orangerote krystallinische Pulver dar, die in Wasser mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löslich sind. Speziell für das Chlorid wurde die Löslichkeit zu etwa 2 g pro 100 ccm Lösung bestimmt. Sie geben, mit Ausnahme des Rhodanids der Reihe, in wässriger Lösung primär keine Rhodanionenreaktion, ein Beweis, daß die Rhodanreste komplex gebunden sind; erst beim Kochen mit Eisenchlorid tritt Blutrotfärbung auf. Die Zugehörigkeit der untersuchten Salze zur Tetramminchromreihe läßt sich am schönsten durch den Abbau mit Chlor beweisen. Leitet man in die wässrige Aufschlammung derselben einen starken Chlorstrom ein, so werden die Rhodanreste zerstört und es bilden sich die in salzsaurer Lösung stabilen Chloroaquotetramminsalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{X}_2$. Isoliert wurde das Chloroaquotetramminradikal in Form des charakteristischen, gut krystallisierten Sulfats, dessen Analysendaten auf die erwartete Formel

¹ PFEIFFER und BASCI, *Ber.* **38** (1905), 3592.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$ stimmten. Da nun die Dirhodanatosalze nach obigem aus dem Chlorid der Chloroaquatetramminreihe durch Einwirkung von Rhodankalium entstehen, so haben wir zwischen den Chloroaquo- und den Dirhodanatosalzen der Tetramminchromreihe durchaus reversible Beziehungen:

Ganz analoge Zusammenhänge bestehen nun aber, wie ich schon früher mitgeteilt habe, zwischen den Oxalatosalzen und den Chloroaquosalzen, ferner auch zwischen den Diaquosalzen und den letzteren, so daß wir nunmehr für die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Salzreihen des Tetramminchroms folgendes Gesamtbild erhalten:

Sie sind mithin sämtlich mit den Oxalatosalzen eindeutig verknüpft. Letztere sind nun aber, da in ihnen der ringförmige Komplex

vorhanden ist, als Cisverbindungen aufzufassen, so daß es naheliegt, auch die übrigen bisher bekannten Tetramminverbindungen des Chroms zur Cisreihe zu rechnen.

Die Dirhodanatetetramminsalze bilden das dritte Glied in der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen und den Hexarhodanatosalzen des Chroms. Mit dieser Stellung harmoniert vor allem sehr gut ihre Farbe. Die Hexamminsalze sind bekanntlich gelb gefärbt, die vor kurzem von WERNER und HALBAN¹ beschriebenen Monorhodanatopentamminsalze besitzen eine orangegelbe Farbe. Ihnen schlossen sich die orangeroten Dirhodanatetetramminsalze an, denen das rote Trirhodanatotriamminchrom folgt. Die Tetra- rhodanatodiamminchromiate sind violettstichigrot und schließlich die Hexarhodanatochromiate violett gefärbt. Wir haben hier also eine ähnliche systematische Farbenvertiefung, wie sie in der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen und den Hexaquosalzen, ebenfalls von gelb nach violett, eintritt. Daß hier eine allgemeine Gesetz-

¹ WERNER und HALBAN, *Ber.* **39** (1906), 2663.

mäßigkeit vorhanden ist, zeigt deutlich die Tatsache, daß sich den gelben Hexamminsalzen ferner noch die orangeroten Oxalato-tetramminsalze, die violettroten Dioxalatoäthylendiaminchromiate und die blauen Trioxalatosalze anschließen:

Aus dieser kleinen Tabelle ersieht man, daß die Farbvertiefung nicht etwa durch eine systematische Änderung der Wertigkeit des komplexen Radikals bedingt wird, indem dieser Wechsel zwar bei den Rhodanato- und Oxalatosalzen erfolgt, bei den Aquosalzen aber fehlt. Für die Größe und Richtung der Farbenänderung in einer bestimmten Salzreihe ist vielmehr der Substitutionsgrad im komplexen Radikal der maßgebende Faktor, wobei besonders bemerkenswert ist, daß der Ersatz von Ammoniakmolekülen durch nullwertige Wassermoleküle ganz analoge Effekte hervorruft, wie der Ersatz derselben durch einwertige Rhodanreste. Diese so einfachen Beziehungen zwischen den Farben der einzelnen Salze weisen entschieden auf einen analogen strukturellen und sterischen Aufbau all dieser Verbindungen hin; sie zeigen also aufs neue die Zweckmäßigkeit der WERNERSchen Koordinationslehre, nach der zum Beispiel Wassermoleküle und Rhodanreste koordinativ durchaus gleichwertig sind.

Vor einiger Zeit haben WERNER und HALBAN¹ kurz ein Dirhodanatotetramminchlorid beschrieben, welches sie durch Einwirkung von Salzsäure auf das Erhitzungsprodukt von Rhodanatopentamminrhodanid erhielten. Ob dasselbe identisch mit dem Chlorid unserer Dirhodanatoreihe ist, oder aber ein zu demselben isomeres Salz darstellt, wird sich erst durch eine genauere Untersuchung des WERNER-HALBANSchen Körpers entscheiden lassen.

¹ WERNER und HALBAN, *Ber.* 39 (1906), 2668.

Experimentelles.

1. Chlorid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Cl}$.

Man löst Chloroaquotetramminchromchlorid in der 20fachen Menge Wasser, gibt die $3\frac{1}{2}$ -fache Menge Rhodankalium hinzu, versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure und erhitzt sie eine kurze Zeitlang bis zum eben beginnenden Sieden. Sobald der Farbumschlag von rotviolett nach orangerot eingetreten ist, läßt man die Lösung erkalten und versetzt sie mit konzentrierter Salzsäure. Es fällt dann das rohe Dirhodanatochlorid als ziegelrotes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an demselben entspricht etwa der Menge des angewandten Chloroaquochlorids. Das Chlorid durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure völlig zu reinigen, gelingt nicht. Dagegen wird eine analysenreine Substanz erhalten, wenn das Rohprodukt zunächst zweimal mit Salzsäure umgefällt und dann aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert wird.

Das Dirhodanatochlorid stellt ein ziegelrotes bis orangerotes krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16° : 1.96 g bis 1.98 g pro 100 ccm Lösung. Die frisch bereitete wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion; erst beim Erhitzen tritt Blutrotfärbung ein, indem sich das Dirhodanatochlorid zersetzt. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodkalium werden reichliche, orangerote Fällungen erhalten; mit einer 10%igen H_2PtCl_6 -Lösung entsteht in quantitativer Menge ein braunoranger Niederschlag. Durch Zusatz von Salpetersäure zur gesättigten wässrigen Lösung des Chlorids wird das Nitrat der Reihe ausgefällt; läßt man das Ganze einige Stunden lang stehen, so ist der Niederschlag wieder verschwunden und es hat sich eine rotviolette Lösung gebildet. Natriumdithionat gibt keine Fällungsreaktion.

Analyse. Die Analysen beziehen sich auf die bei 90° getrocknete Substanz; der beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auftretende Gewichtsverlust betrug etwa 1.8%. — Die Rhodan- und Halogenbestimmungen wurden bei dieser und den folgenden Substanzen so ausgeführt, daß zunächst mit Silbernitrat aus der heißen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ein Gemenge von Rhodansilber und Halogensilber ausgefällt wurde. Dasselbe wurde kalt filtriert, kalt gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Darauf wurde

das Gemenge im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt und aus der Gewichtsabnahme der Gehalt an Rhodan und Halogen berechnet.

1. 0.1101 g Substanz gaben 0.0310 g Cr_2O_3 .
2. 0.1058 g Substanz gaben 0.0299 g Cr_2O_3 .
3. 0.1240 g Substanz gaben 35.05 ccm N (725 mm, 18°).
4. 0.1134 g Substanz gaben 32.21 ccm N (721 mm, 20°).
5. 0.1108 g Substanz gaben einen Niederschlag von 0.1950 g $\text{AgCl} + \text{AgSCN}$; 0.1406 g dieses Gemenges zeigten beim Überleiten von Chlor eine Gewichtsabnahme von 0.0132 g.
6. 0.1202 g Substanz gaben eine Fällung von 0.2106 g $\text{AgCl} + \text{AgSCN}$; 0.1464 g dieses Gemenges zeigten beim Überleiten von Chlor eine Gewichtsabnahme von 0.0137 g.

Ber.: Cr 19.15 N 30.97 SCN 42.72 Cl 13.04
 Gef.: „ 19.28; 19.35 „ 31.10; 30.78 „ 42.73; 42.33 „ 13.39; 13.41

Einwirkung von Äthylendiamin auf das Dirhodanatochlorid.

Diese Reaktion wurde in der Absicht ausgeführt, die vier im Dirhodanatochlorid vorhandenen Ammoniakmoleküle durch zwei Äthylendiaminmoleküle zu ersetzen, um so zu einer der beiden bekannten Dirhodanatodiäthylendiaminchromreihen $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{X}$ zu gelangen. Jedoch entstand sofort Triäthylendiaminchromsalz $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$. — 1 g Dirhodanatochlorid wurde mit 2 g Äthylendiaminmonohydrat so lange in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Kölbchen erwärmt, bis die ganze Masse gelb geworden war. Das Reaktionsprodukt wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt. Es fiel dann das Luteojodid $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in schönen, gelben Krystallen aus.

Analyse der lufttrockenen Substanz: 0.1788 g Substanz gaben 0.1990 g AgJ .

Berechnet: J 60.37. Gefunden: J 60.16.

2. Bromid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{Br}$.

Zur Darstellung des Bromids der Reihe löst man das Chloro-aquotetramminchlorid in der etwa 20fachen Gewichtsmenge Wasser, gibt die $2\frac{1}{2}$ fache Menge Rhodankalium hinzu, säuert mit Essigsäure an und erwärmt dann das Ganze so lange, bis der Farbumschlag von violettrot nach orangerot eingetreten ist; Überhitzung muß

absolut vermieden werden, da dann weitgehende Zersetzung erfolgt. Nun läßt man die Lösung erkalten und versetzt sie mit Bromwasserstoffsäure. Man erhält so ein ziegelrotes bis orangerotes Pulver, dessen Menge etwa das $1\frac{1}{2}$ fache vom angewandten Chloroaquochlorid beträgt. Das Bromid nur durch Umfällen zu reinigen, gelingt ebensowenig wie beim Chlorid der Reihe. Wird aber das zweimal aus wässriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure umgefällte Rohprodukt noch zweimal aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert, so hat man ein völlig analysenreines Salz. Natürlich ist mit diesen Reinigungsprozessen ein erheblicher Substanzverlust verbunden.

Das Bromid gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig dem Chlorid. Seine Löslichkeit in Wasser ist von derselben Größenordnung wie die des Chlorids und Rhodanids der Reihe. Die wässrige Lösung ist orangerot gefärbt; sie reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion. Mit Bromwasserstoffsäure gibt sie eine orangerote pulverige Fällung; ebenso entstehen reichliche Niederschläge mit Jodkalium (orangerot) und Quecksilberbromid (rosarot). Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung werden auch durch Salzsäure und Salpetersäure allmählich orangerote Salze ausgefällt; dagegen sind Rhodankalium, Kaliumoxalat und Ammoniumsulfat ohne fällende Wirkung.

Analysen (der bei 90° getrockneten Substanz).

0.0986 g Substanz gaben	0.0237 g Cr_2O_3 .		
0.1279 g Substanz gaben	0.0296 g Cr_2O_3 .		
0.1028 g Substanz gaben	25.6 ccm N (22° , 720 mm).		
0.1074 g Substanz gaben	26.7 ccm N (21° , 720 mm).		
0.1358 g Substanz gaben	0.2224 g $\text{AgBr} + \text{AgSCN}$; 0.1603 g dieses Gemenges gaben im Chlorstrom 0.1327 g AgCl .		
0.1356 g Substanz gaben	0.2241 g $\text{AgBr} + \text{AgSCN}$; 0.2130 g dieses Gemenges gaben im Chlorstrom 0.1764 g AgCl .		
Ber.: Cr 16.46	N 26.72	SCN 36.71	Br 25.26
Gef.: „ 16.47; 15.85	„ 26.61; 26.76	„ 36.72; 36.98	„ 24.97; 25.36

3. Rhodanid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{SCN}$.

Dieser Körper bildet sich, wenn man eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung von Chloroaquotetramminchlorid mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Rhodankalium bis zum Farbenumschlag nach orangerot erwärmt und die Lösung dann erkalten läßt, wobei man

zweckmäÙsig mit Eiswasser kühlt. Es scheiden sich bald kleine dunkel-orangerote Krystalle ab. Außerdem erhält man das Dirhodanatorhodanid, wenn man die konzentrierte wässerige Lösung des Chloroaquochlorids bei gewöhnlicher Temperatur mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Rhodankalium versetzt und nun die Flüssigkeit, ohne sie vorher zu erwärmen, ruhig stehen läÙt. Nach etwa 6—8 Tagen hat sich das Dirhodanatorhodanid in reichlicher Menge abgeschieden.

Das Rhodanid bildet ein krystallinisches rotoranges Pulver, dessen Nuance dunkler ist, als die des Chlorids, Bromids und Nitrats der Reihe. In Wasser löst es sich gut mit orangeroter Farbe; seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke Rhodanreaktion, mit konzentrierter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodkalium rotorange Niederschläge.

Analyse.

0.1322 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3 .
 0.1233 g Substanz gaben 0.0325 g Cr_2O_3 .
 0.1139 g Substanz gaben 35.0 ccm N (20° , 728 mm).
 0.1251 g Substanz gaben 38.3 ccm N (21° , 730 mm).
 0.2773 g Substanz gaben 0.4711 AgSCN.
 0.1481 g Substanz gaben 0.2518 g AgSCN.

Berechnet:	Cr 17.73	N 33.36	SCN 59.14
Gefunden:	„ 18.44; 18.05	„ 33.55; 33.60	„ 59.44; 59.49

4. Nitrat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]\text{NO}_3$.

Es wurden zunächst verschiedene Versuche angestellt, das Nitrat, analog dem Chlorid und Bromid der Reihe, direkt ausgehend von dem Chloroaquotetramminchlorid zu gewinnen; dieselben führten jedoch nicht zum Ziel. Es gelang dann, das Nitrat in reinem Zustand durch doppelten Umsatz des Chlorids der Reihe mit Salpetersäure darzustellen. — Eine bei 30° gesättigte, wässerige Lösung des Dirhodanatochlorids wurde mit konzentrierter Salpetersäure versetzt; das rohe Nitrat fiel bald als pulveriger Niederschlag aus, und zwar in einer Menge, die etwa 50 % vom Gewicht des Chlorids betrug. Zur Reinigung wurde das Nitrat in Wasser gelöst und wieder mit Salpetersäure ausgefällt. Dieser ProzeÙ wurde noch zweimal wiederholt.

Das Nitrat bildet ein dunkelziegelrotes, krystallinisches Pulver, welches aus ganz winzigen Nadelchen besteht; es ist in Wasser gut mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löslich. Die wässerige

Lösung gibt mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure orangerote Fällungen. Erhitzt man das Nitrat auf 90°, so tritt allmähliche Zersetzung ein, so daß die Substanz zur Analyse über Phosphor-pentoxyd getrocknet werden mußte.

Analyse.

0.1039 g Substanz gaben	0.0263 g Cr_2O_3 .
0.1122 g Substanz gaben	0.0288 g Cr_2O_3 .
0.1095 g Substanz gaben	33.6 ccm N (730 mm, 24°).
0.0890 g Substanz gaben	27.2 ccm N (720 mm, 22°).
0.1554 g Substanz gaben	0.1729 g AgSCN .
0.1557 g Substanz gaben	0.1741 g AgSCN .

Berechnet:	Cr 17.45	N 32.90	SCN 38.88
Gefunden:	„ 17.33; 17.57	„ 33.02; 32.73	„ 38.93; 39.12

5. Sulfat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]_2\text{SO}_4$.

Die Versuche, das Sulfat analog dem Chlorid und Bromid der Reihe, direkt ausgehend vom Chloroaquatetramminchlorid darzustellen, indem die Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure durch Schwefelsäure oder auch Ammoniumsulfat ersetzt wurde, führten nicht zum Ziel. Auf folgendem Wege läßt es sich aber das Sulfat leicht aus dem Chlorid der Dirhodanatoreihe gewinnen. Man verreibt das feste Dirhodanatochlorid mit konzentrierter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, und läßt die Masse dann etwa 2 Stunden lang stehen; während dieser Zeit findet lebhaftere Salzsäureentwicklung statt. Den entstandenen Salzbrei preßt man auf einer Tonplatte ab und wiederholt den ganzen Prozeß noch etwa 3—4mal, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Das schließlich erhaltene rohe Sulfat wird nun aus warmer verdünnter Schwefelsäure (1:3) umkrystallisiert. Hierbei muß sehr vorsichtig erwärmt werden, da leicht Zersetzung eintritt. Man erhält so das Sulfat in Form ziegelroter bis orangeroter Kryställchen, die in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe löslich sind.

Analyse.

0.1285 g Substanz gaben	0.0341 g Cr_2O_3 .
0.1374 g Substanz gaben	0.0362 g Cr_2O_3 .
0.1564 g Substanz gaben	0.1836 g AgSCN .
0.1127 g Substanz gaben	0.1329 g AgSCN .
0.1130 g Substanz gaben	0.0452 g BaSO_4 .

0.1691 g Substanz gaben 0.0674 g BaSO_4 .

0.1138 g Substanz gaben 30.9 ccm N (21° , 722 mm).

0.1251 g Substanz gaben 33.6 ccm N (19° , 726 mm).

Ber.: Cr 18.32 SCN 40.83 SO_4 16.88 N 29.60
 Gef.: „ 18.16; 18.04 „ 41.06; 41.26 „ 16.46; 16.40 „ 29.36; 29.47

6. Abbau des Dirhodanatetetramminchromchlorids.

Man schlämmt 3 g des Dirhodanatochlorids in wenig Wasser auf und leitet 2 Stunden lang einen guten Chlorstrom in die Flüssigkeit ein. Hierbei tritt unter starker Wärmeentwicklung ein Farbumschlag von orangerot nach rotviolett ein. Nach dem Erkalten ist das Reaktionsgefäß mit einem Magma angefüllt, welches neben etwas unverändertem Dirhodanatosalz in der Hauptsache violettrote Krystalle enthält. Man behandelt nun das abgesaugte Krystallgemenge mit so viel Wasser, daß gerade der violettrote Körper in Lösung geht, filtriert, und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten wässerigen Ammonsulfatlösung, und zwar in solchen Mengenverhältnissen, daß auf 4 ccm der violettroten Lösung etwa 1 ccm der Ammonsulfatlösung kommt. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus der Flüssigkeit in reichlicher Menge schöne dunkelviolettrote Krystalle ab, die gemäß ihren Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse aus reinem Chloroaquotetramminchromsulfat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$ bestehen.

Analyse.

0.1045 g Substanz gaben 0.0290 g Cr_2O_3 .

0.1225 g Substanz gaben 23.3 ccm N (22° , 728 mm).

0.1030 g Substanz gaben 0.0890 g BaSO_4 .

0.1076 g Substanz gaben 0.0556 g AgCl .

Berechnet: Cr 19.31 N 20.82 SO_4 35.61 Cl 13.13

Gefunden: „ 19.00 „ 20.61 „ 35.55 „ 12.78

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1907.