Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.

Von

HERMANN GROSSMANN und FRITZ HÜNSELER.

Zur Weiterentwicklung der in der WERNERSchen Theorie liegenden strukturchemischen Ideen ist es von Wichtigkeit zu erforschen, in welchem Zusammenhange die Zusammensetzung der Additionsprodukte organischer Basen an anorganische Salze mit den Eigenschaften dieser Basen, vor allem mit dem Molekulargewichte derselben steht. Dafs hier feste Beziehungen bestehen, scheint sicher; denn Pyridin und Chinolin unterscheiden sich beispielsweise durch ihre verschiedene Anlagerungsfähigkeit. So scheint die Zahl 4 die Maximalzahl der Chinolinmoleküle zu sein, welche sich anlagern können, während 6 die Maximalzahl beim Pyridin ist. Auch scheint der Charakter der Säurereste ohne Zweifel einen bedingenden Einfluß auf die Anzahl der eintretenden Moleküle der organischen Basen auszuüben. Eine Darstellungsweise z. B., die bei den Chloriden von Kobalt und Nickel stets Tetrapyridinprodukte lieferte, gab bei den Sulfaten derselben Metalle Verbindungen der Zusammensetzung $2\text{MeSO}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹ Auch spricht hierfür das viermalige Auftreten von Hexapyridinverbindungen bei den Metallbromiden, denen nur je ein Fall beim Chlorid und Jodid gegenübersteht.

Um nun die vorliegenden Fragen auf eine gröfsere experimentelle Basis zu stellen, haben wir im Anschluß an die Arbeit des einen von uns² über die Einwirkung des Pyridins auf Rhodanide zweiwertiger Metalle eine Anzahl von Additionsprodukten und Doppel-

¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 261.

² GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559.

salzen organischer Basen mit Rhodaniden von zweiwertigen Schwermetallen dargestellt und untersucht. Aus diesen Untersuchungen waren eventuell Schlüsse auf folgende Fragen zu ziehen:

I. Trägt die WERNERSche Theorie allen diesen Verbindungen Rechnung?

II. Bestehen in der Tat Beziehungen zwischen den Molar-
gewichten der organischen Basen und dem Typus der Additions-
produkte und Doppelsalze?

III. Spielt der Rhodanrest in diesen Verbindungen eine ähnliche
Rolle wie die Halogene?

IV. Zeigt der Rhodanrest wie das Brom eine besondere Ten-
denz zur Bildung der Maximaltypen?

Der Rhodanrest „SCN“ ist ja analytisch der Gruppe der Halogenionen zuzurechnen, und es fragt sich nun, ob er in näherer Beziehung zu den Halogenen Chlor, Brom, Jod steht als das Fluor. Letzteres nimmt bekanntlich in mancher Beziehung eine Sonderstellung gegenüber den übrigen Halogenen ein. So ist vor allem die Schwerlöslichkeit der Erdalkalifluoride, sowie die leichte Löslichkeit des Silber- und Thalliumsalzes für das abweichende Verhalten des Fluorions charakteristisch. Dieselben Unterschiede zeigen sich bei dem gegen Wasser höchst unbeständigen Quecksilberfluorid im Gegensatz zu den äußerst beständigen Verbindungen der übrigen Halogene mit diesem Schwermetall.

Über die Tendenz des Rhodanions zur Komplexbildung und die Stabilität derartiger Verbindungen im Vergleich zu den betreffenden Haloidsalzen haben die Versuche von BERSCH,¹ BODLÄNDER² und GROSSMANN³ ergeben, daß Rhodanion weniger zur Komplexbildung als Jodion, dagegen stärker als Chlorion neigt.

Besonders nah stehen sich Brom und Rhodanion, wie aus dem Verhalten des Kaliumquecksilberrhodanids $K_2Hg(SCN)_4$ zum Bromid K_2HgBr_4 , welches bei gewöhnlicher Temperatur komplexer als letzteres ist, hervorgeht, während über 50° das Verhältnis umgekehrt ist.⁴ Auch die Isolierung mehrerer Reihen von Bromorhodaniden des Quecksilbers und des Kadmiums liefs auf eine besonders nahe Beziehung beider Ionen schließen. Im allgemeinen gilt die folgende Reihe für die Komplexbildung halogenhaltiger Anionen: Cl' , Br' ,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **8**, 383.

² *Z. anorg. Chem.* **33**, 197.

³ *Z. anorg. Chem.* **39**, 428.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **43**, 356.

SCN', J', welche vom Chlor zum Jod ansteigt. Dem Jodion schließt sich noch das Cyanion an, welches, als Einzelion sehr schwach, den Komplexverbindungen die größte Stabilität verleiht.

Ob zwischen den Doppelverbindungen der Metallrhodanide und der Haloide auch kristallographische Beziehungen beständen (bei den einfachen Rhodaniden ist es nicht der Fall), sollte eine inzwischen erschienene Arbeit von HUGO,¹ der im mineralogischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Professor BUSZ die von uns erhaltenen Verbindungen ausführlich untersucht hat, entscheiden. Wir werden auf diese Arbeit im experimentellen Teil zurückkommen.

Die Berechtigung der WERNERSchen Koordinationstheorie für die Systematik von Additionsprodukten und Doppelsalzen ist bisher hauptsächlich für die Halogenverbindungen erwiesen worden. WERNER² selbst hat in einer Arbeit über Chlorosalze, PFEIFFER³ in der daran anschließenden Arbeit über die Halogenosalze im allgemeinen gezeigt, daß, von wenigen Ausnahmen abgesehen, das WERNERSche System den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Für die Rhodanosalze, soweit sie das Rhodan im Anion enthielten, hat der eine von uns dies gleichfalls zeigen können.⁴

Wenn nun die Rhodanverbindungen inbezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung so große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Halogenverbindungen zeigten, so mußte man annehmen, daß auch für die Systematik dieser Verbindungen dieselben Prinzipien maßgebend seien, wie für die Halogenosalze, daß also auch sie sich dem WERNERSchen System ohne Schwierigkeit würden einfügen lassen. Diese Tatsache auch für die Rhodanverbindungen mit organischen Basen nachzuweisen, galt als eine der Aufgaben vorliegender Arbeit.

Dieselbe behandelt im wesentlichen die Additionsprodukte und Doppelsalze, welche die Rhodanide der zweiwertigen Schwermetalle: Kadmium, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink mit den vier organischen Basen: Pyridin, Chinolin, Anilin, Phenylhydrazin, aufweisen.

Die vier vorgenannten Basen wurden aus dem Grunde ausgewählt, um zu entscheiden, ob das Molekulargewicht tatsächlich, wie

¹ *Centrbl. f. Mineralogie* 1905, 289—308. 321—332.

² *Z. anorg. Chem.* 19, 158.

³ *Z. anorg. Chem.* 31, 191.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 37, 433.

es nach den Versuchen von REITZENSTEIN¹ beim Pyridin und Chinolin zu sein schien, bestimmend ist für die Bildung der Maximaltypen, oder ob konstitutive Einflüsse maßgebend sind.

Experimenteller Teil.

A. Verbindungen der Metallrhodanide und -haloide mit Pyridin.

Wenn bei der Bearbeitung vorliegenden Stoffes an erster Stelle die Verbindungen der Metallrhodanide mit Pyridin erledigt wurden, so geschah dies hauptsächlich aus dem Grunde, weil der größte Teil der Additionsprodukte, sowie einige Doppelsalze bereits von H. GROSSMANN² dargestellt und beschrieben worden sind, und es daher zweckmäßig erschien, zunächst durch Darstellung der noch fehlenden hierher gehörenden Verbindungen diese Reihe zu vervollständigen.

I. Quecksilberverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Quecksilberrhodanid-Pyridin.

Löst man Quecksilberrhodanid in heißem Pyridin und läßt die dickflüssige Masse einige Tage stehen, so erhält man die Monopyridinverbindung $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ in farblosen, schön ausgebildeten, durchsichtigen monoklinen Kristallen. Die Analyse ergab die Formel:

Berechnet: 50.64 % Hg, 16.21 % S, 3.55 % N.

Gefunden:³ 50.67 % Hg, 16.13 % S, 3.67 % N.

¹ Z. anorg. Chem. 18, 250.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 559.

³ Über die genauen Analysenresultate; vergl. HÜNSELER, Dissertation, (Leipzig-Borna), 1905.

Die Pyridinbestimmung wurde nach dem Verfahren von LANG, (Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1578), titrimetrisch ausgeführt, indem die Base durch Kochen mit Kalilauge ausgetrieben, in Normalsalzsäure aufgefangen und mit $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge bis zum Eintritt der Übergangsfarbe, unter Verwendung von Methylorange als Indikator, titriert wurde. Das Verfahren gibt durchaus befriedigende Resultate.

Die Rhodanbestimmungen wurden entweder durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und Bestimmung derselben als Baryumsulfat ausgeführt, oder wo dies möglich war, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitrat.

2. Pyridinium-Quecksilberrhodanid.¹

Das Additionsprodukt löst sich beim Erhitzen mit einer nicht zu verdünnenden Rhodanwasserstoffsäure² glatt auf, scheidet jedoch bald ein dickes Öl ab, das bei einigem Stehen in der Kälte zu einer weißen Masse von kristallinischem Gefüge erstarrt. Zu demselben Salze gelangt man beim Auflösen von Quecksilberrhodanid in einer wässerigen Lösung von Pyridiniumrhodanid.

Hierfür:

Berechnet: 44.05 % Hg, 21.15 % S, 3.08 % N.

Gefunden: 44.17 % Hg, 21.20 % S, 3.18 % N.

Da Doppelverbindungen der Quecksilberhaloide mit Pyridiniumsalzen nur wenig bekannt sind, wurden dieselben zum Vergleich mit dem entsprechenden Rhodandoppelsalze dargestellt. In gleicher Weise wie dieses erhält man dieselben beim Auflösen der Additionsprodukte

¹ Die Nomenklatur der Additionsprodukte wurde durch Anhängung des Namens der organischen Base an den des anorganischen Salzes gebildet, während nach dem Vorschlage von GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559, für die Doppelverbindungen die Namen Pyridinium, Chinoliniums Salze usw. gewählt wurden. Leider ist in der HUGOSCHEN Arbeit die frühere, abweichende Nomenklatur benutzt worden.

² Darstellung der Rhodanwasserstoffsäure. Nach den Angaben von HERMES, *Journ. prakt. Chem.* **97**, 465, stellt man Rhodanwasserstoffsäure am besten durch Zerlegen von Quecksilberrhodanid mit Schwefelwasserstoff dar, indem man Quecksilberrhodanid in Wasser suspendiert und so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis die Flüssigkeit dauernd darnach riecht. Durch Einleiten von Kohlensäure vertreibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff. Die Darstellung der Säure durch Destillation von Rhodankalium mit Schwefelsäure, wie sie unter anderem BERZELIUS, *Schweigg. Journ.* **31**, 42, angibt, ist nach den Untersuchungen von HERMES nicht empfehlenswert, da die Ausbeute sehr schlecht und die erhaltene Säure unrein ist. Abweichend von diesen beiden Methoden stellten wir die Rhodanwasserstoffsäure stets durch Umsetzen molekularer Mengen von Baryumrhodanid mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt dar und erhielten je nach Anwendung verdünnter oder konzentrierter Lösungen der beiden Komponenten eine Säure von 5–12 %. Diese Darstellungsweise führt vor allem schnell zum Ziele und zeichnet sich außerdem gegen die vorhin genannten Methoden durch ihre größere Billigkeit und bessere Haltbarkeit der erhaltenen Säure aus; denn die 12 % ige Säure hielt sich stets einige Wochen und zersetzt sich auch dann nur in geringem Maße, wodurch übrigens die Brauchbarkeit derselben keineswegs beeinträchtigt wird.

in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren; aus der Lösung kristallisieren das Chlor- und Bromdoppelsalz in Gestalt lang prismatischer, durchsichtiger, trikliner Kristalle aus, während das Jodsalz in langen, feinen Nadeln von hellgelber, glänzender Farbe und äußerst feiner Struktur ausfällt. Bei der Darstellung hat man darauf zu achten, daß die Verbindungen aus möglichst verdünnten Lösungen langsam auskristallisieren, weil verschiedene Male die Beobachtung gemacht wurde, daß bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregeln das Additionsprodukt unzersetzt ausfiel.¹

b) Haloide.

1. Pyridinium-Merkurichlorid.

Hierfür:

Berechnet: 39.89 % Hg, 5.59 % N.

Gefunden: 39.70 % Hg, 5.37 % N.

2. Pyridinium-Merkuribromid.

Hierfür:

Berechnet: 29.45 % Hg, 4.12 % N.

Gefunden: 29.33 % Hg, 4.29 % N.

3. Pyridinium-Merkurijodid.

Hierfür:

Berechnet: 23.08 % Hg, 3.23 % N.

Gefunden: 23.28 % Hg, 3.37 % N.

Ferner wurde noch eine Anzahl von komplexen Pyridinium-Merkurisalzen mit gemischtem Anion dargestellt, die sich sicherlich noch leicht werden vermehren lassen. Sie entstehen leicht beim Lösen von Quecksilberhaloiden in den wässrigen Lösungen von Pyridiniumsalzen. Besonders bemerkenswert ist das Chlorojodid $2\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{Cl}$, welches bei der Einwirkung von Quecksilberjodid auf Pyridiniumchlorid entsteht; die warme Lösung trübt sich schnell

¹ Über die kristallographischen Messungen, s. Hugo l. c.

beim Abkühlen, da das Chlorojodid sich als Öl ausscheidet, welches bald kristallinisch erstarrt. Vierseitige monokline Prismen, die zu einer Kristalldruse zusammengewachsen waren. Während man Alkaliquecksilber-Bromochloride und -Jodobromide u.s.w. wohl kennt, gelingt es nicht, mit Ausnahme der Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CsCl}^1$ ein Chlorojodid eines anderen Alkalimetalles in festem Zustande zu isolieren. Man sieht auch hier wieder aus der leichten Bildungsweise der Pyridiniumverbindung die besondere Wirkung des Pyridiniumrestes für die Isolierung von Komplexen.

4. Pyridinium-Merkurichlorobromid.

Farblose, langprismatische, monokline Kristalle in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Hierfür:

Berechnet: 42.10 % Hg, 2.95 % N.

Gefunden: 41.77, 41.98 % Hg, 2.79 % N.

5. Pyridinium-Merkuribromojodid.

Gelbe, nicht sehr deutliche Kristalle, in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser scheidet HgJ_2 ab.

Berechnet: 25.93 % Hg, 3.62 % N.

Gefunden: 26.64 % Hg, 3.45 % N.

6. Pyridinium-Merkurichlorojodid.²

Berechnet: 32.01 % Hg, 3.35 % N.

Gefunden: 33.30 % Hg, 32.84 % Hg, 3.20 % N, 3.44 % N.

7. Pyridinium-Merkurichlorocyanid.

Langprismatische, kleine monokline Kristalle, dem Bromochlorid im Verhalten ähnlich.

¹ WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 402.

² Die aus jodhaltigen Quecksilberlösungen erhaltenen Werte waren, wie stets zu hoch; vergl. WELLS l. c.

Berechnet: 60.81 % Hg, 2.85 % N.
 Gefunden: 60.27 %, 60.58 % Hg, 2.96 % N.

Wie bereits erwähnt, stellen diese Verbindungen nicht die allein möglichen Kombinationen vor. Eine Vollständigkeit war hier auch keineswegs beabsichtigt. Gemischte Pyridiniumrhodanomerkurisalze zu erhalten, gelang bisher nicht. Zwar löst sich $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in Pyridiniumchlorid und -bromid, die Lösungen ergeben jedoch keine gut kristallinen Verbindungen. Dagegen ist bereits früher ein Pyridiniumrhodanocyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}^1$ beschrieben worden, welches sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften den Alkaliverbindungen anschließt.

II. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid - Tetrapyridin.

SAND² hat diese Verbindung dargestellt und beschrieben. Man erhält sie beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Kobaltrhodanid mit der molekularen Menge Pyridin. Unter starker Wärmeentwicklung fällt sofort ein hellrosagefärbtes Salz aus, das, aus heißem Pyridin umkristallisiert, in einheitlichen, zart rosagefärbten Nadeln erhalten wird.

Die Analyse bestätigte die Formel von SAND: $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Kobaltrhodanid erhielten wir durch Umsetzen molekularer Mengen von Kobaltsulfat mit Baryumrhodanid. Die anfangs hellrote Lösung wird beim Eindampfen allmählich dunkelblau, und nach einigem Stehen im Vakuum scheiden sich glänzende, weinrote Kristalle des rhombischen Systems ab, denen gemäß Analyse die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zukommt.

Berechnet: 23.88 % Co, 25.91 % S, 29.12 % H_2O .
 Gefunden: 24.00 % Co, 25.88 % S, 28.84 % H_2O .

Läßt man die Kristalle einige Zeit an der Luft liegen, so werden sie allmählich schmutzigbraun und undurchsichtig. ROSENHEIM und COHN³ erhielten bei der Darstellung des Kobaltrhodanids

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1258.

² Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 1443.

³ Z. anorg. Chem. **27**, 284.

stets tiefdunkel violette Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Tripyridinium - Kobaltrhodanid.

Man erhält dieses Doppelsalz in regelmässig ausgebildeten, dunkelblauen Kristallen des monoklinen Systems, wenn man die wässerigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Pyridiniumrhodanid zusammenbringt. Die Resultate der kristallographischen Untersuchung des Salzes sind folgende:

$$\text{Achsenverhältnis} = a : b : c = 0.8747 : 1 : 0.8590$$

$$\beta^1 = 45^\circ 5' 9''$$

Die Verbindung zeigt deutlich Pleochroismus (violettblau).

Berechnet: 10.00 % Co, 27.19 % S, 7.14 % N.

Gefunden: 10.08 % Co, 26.90 % S, 6.95 % N.

Merkwürdig ist die Zusammensetzung dieses Pyridiniumsalzes, welches von den Alkalisalzen vom Typus $\text{R}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 + \text{aq.}$ abweicht. Es gelingt übrigens, auch eine in blauen Nadeln kristallisierende Dipyridiniumverbindung zu erhalten. Im Verhalten gegen Wasser zeigen alle komplexen Kobaltrhodaniddoppelsalze das gleiche Verhalten. In konzentrierter wässriger und in alkoholischer Lösung blau gefärbt, werden sie durch viel Wasser in die Komponenten gespalten, wobei die rosa Färbung des Kobaltoions auftritt.

III. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid - Tetrapyridin.

Das Additionsprodukt des Nickelrhodanids mit Pyridin erhielt GROSSMANN³ beim Versetzen der wässerigen Lösung von Nickel-

¹ Mit „ β “ ist der Neigungswinkel bezeichnet, den die a -Achse mit der Hauptachse = c bildet und zwar ist immer der spitze Winkel angegeben. Die kristallographischen Angaben entnehmen wir der Arbeit von Hugo; vergl. dort die einzelnen Messungen.

² Die Metalle der einzelnen Verbindungen wurden mit Ausnahme von Quecksilber, Eisen und Zink als Metallsulfate bestimmt. Man erreicht dies durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, Zerstören der organischen Substanz durch Glühen und nochmaliges Abrauchen. Diese Bestimmungsmethode liefert recht befriedigende Werte.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37, 559.

rhodanid mit überschüssigem Pyridin als hellblauen, kristallinen Niederschlag, der aus Alkohol oder Pyridin umkristallisiert, in glänzenden, monoklinen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten wird.

2. Dipyridinium - Nickelrhodanid.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit der molekularen Menge Pyridiniumrhodanid und engt die dunkelgrüne Lösung auf dem Wasserbade ziemlich stark ein, so scheidet sich beim Erkalten ein hellgrüngefärbtes Aggregat von halbkugelig gewölbten Kristallen ab; in Wasser und Alkohol sind diese leicht löslich und daraus unzersetzt umkristallisierbar.

Berechnet: 12.05 % Ni, 26.32 % S, 5.76 % N.

Gefunden: 11.88 % Ni, 26.29 % S, 5.71 % N.

IV. Ferroverbindungen.

1. Ferrorhodanid - Tetrapyridin.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten beim Versetzen einer heißen, ziemlich konzentrierten Ferrorhodanidlösung —, die sich nach CLAUS¹ durch Lösen von Eisendraht oder Eisennägeln in Rhodanwasserstoffsäure leicht darstellen läßt — mit überschüssigem Pyridin; es scheidet sich sofort ein gelbgrüner Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen, prismatischen Nadeln besteht, die sich an der Luft in kurzer Zeit unter Oxydation braun färben. Wegen dieser sehr leichten Oxydierbarkeit und der fortwährenden Pyridinabgabe war es anfangs nicht möglich, übereinstimmende Analysenresultate zu erhalten. Nachdem jedoch das Salz aus heißem Pyridin umkristallisiert und nach scharfem Absaugen im Vakuum über Pyridin getrocknet worden war, bildeten sich hellgelbgefärbte, glitzernde Kristalle von prismatischer Gestalt, die sich auch längere Zeit unzersetzt aufbewahren ließen.

Berechnet: 11.44 % Fe, 13.13 % S, 11.50 % N.

Gefunden: 11.34 % Fe, 13.12 % S, 11.17 % N.

¹ Ann. 99, 48.

2. Tripyridinium - Ferrorhodanid.

Das Eisendoppelsalz erhält man in ähnlicher Weise wie die übrigen Doppelverbindungen in regelmäßigen, meßbaren Kristallen des monoklinen Systems, wenn man eine Lösung von Ferrorhodanid mit Pyridiniumrhodanid versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich gelbgefärbte Kristalle ab, die bei längerem Liegen an der Luft infolge oberflächlicher Oxydation eine rote Farbe annehmen. Die kristallographische Messung hatte folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned}\text{Achsenverhältnis} &= a : b : c = 0.8865 : 1 : 0.8655 \\ \beta &= 44^{\circ} 41' 50''\end{aligned}$$

Aus diesen Werten geht hervor, daß das Eisendoppelsalz isomorph ist mit dem vorher beschriebenen Kobaltdoppelsalz.

Berechnet: 9.52 % Fe, 27.33 % S, 7.18 % N.

Gefunden: 9.38 % Fe, 27.13 % S, 7.28 % N.

Von den Alkaliferrorhodaniden ROSENHEIMS und COHNS¹ unterscheidet sich diese Verbindung durch ihre Zusammensetzung, geringere Löslichkeit und gröfsere Beständigkeit sehr erheblich.

V. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid - Tetrapyridin.

2. Manganrhodanid - Dipyridin.

Beide Verbindungen wurden von GROSSMANN² beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Manganrhodanid mit der molekularen Menge Pyridin in Gestalt glänzender, monokliner Prismen erhalten. Gemäfs Analyse kommt ihnen die Zusammensetzung: $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zu.

3. Tripyridinium - Manganrhodanid.

Was die Darstellungsweise dieses Doppelsalzes angeht, so entspricht sie in jeder Hinsicht der beim Kobalt-Nickel- und Eisendoppelsalz. Auch hier erhält man regelmäfsig ausgebildete, farb-

¹ Z. anorg. Chem. 27, 284.

„ „

lose Kristalle des monoklinen Systems. Die kristallographische Messung derselben ergab folgende Resultate:

$$\begin{aligned} \text{Achsenverhältnis } a : b : c &= 0.8751 : 1 : 0.8671 \\ \beta &= 45^\circ 39' 5''. \end{aligned}$$

Auch dieses Doppelsalz zeigt Isomorphismus mit den Doppelverbindungen, welche Kobalt- und Ferrorhodanid mit Pyridin bilden.

Berechnet: 9.39 % Mn, 27.37 % S, 7.19 % N.
Gefunden: 9.44 % Mn, 27.24 % S, 6.96 % N.

VI. Pyridiniumzinkjodid.

Zur Vervollständigung der Reihe der Zinkpyridiniumsalze $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$ und $\text{Zn(SCN)}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ wurde obiges Doppeljodid neu dargestellt. Man erhält dasselbe durch Auflösen des Additionsproduktes $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ in Jodwasserstoffsäure. Nach starkem Eindampfen fallen allmählich bei kurzem Stehen im Eisschrank gelbgefärbte Kristalle in Gestalt monokliner Säulchen aus.

Berechnet: 8.92 % Zn, 3.83 % N.
Gefunden: 8.81 % Zn, 3.70 % N.

VII. Pyridiniumrhodanid.

In ähnlicher Weise wie die Verbindungen des Pyridins mit den Halogenwasserstoffsäuren, erhält man auch dieses Salz beim Eindampfen molekularer Mengen von Pyridin und Rhodanwasserstoffsäure; bei starkem Einengen auf dem Wasserbade bildet sich allmählich eine sirupartige Masse, aus der sich bei mehrtägigem Stehen im Vakuum glashelle, geruchlose, sehr hygroskopische Kristalle abscheiden, die plattenförmig zusammengewachsen sind. In Wasser sind sie unter bedeutender Temperaturniedrigung sehr leicht löslich.

Berechnet: 23.21 % S, 10.16 % N.
Gefunden: 22.93 % S, 9.68 % N.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Pyridin.

I. Additionsprodukte.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^1$ $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^5$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^2$	$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^3$ $\text{CdBr}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^6$	$\text{CdJ}_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^4$ $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^7$ $\text{CdJ}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^8$
Quecksilber	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	$\text{HgCl}_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^9$	$\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{10}$	$\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{11}$
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{12}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{13}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{14}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{15}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{16}$	$\text{CoBr}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{23}$	
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{17}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{18}$	$\text{NiBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{19}$ $\text{NiBr}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{20}$	
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	$\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2 \text{H}_2\text{O}^{21}$		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{22}$ $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{25}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{23}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{26}$	$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{24}$ $\text{MnBr}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{27}$	
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{28}$ $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{32}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{29}$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{30}$	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{31}$

¹ ⁵ ⁹ ²² ²⁵ ²⁷ ²⁸ ³⁰ ³² GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559. — ² ⁴ ⁹ ²⁹ LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1578. — ³ ¹⁹ VARET, *Compt. rend.* **112**, 390. — ⁶ ²⁰ Ebend. **124**, 1156. — ⁸ Ebend. **115**, 469. — ³¹ Ebend. **112**, 622. — ¹³ ¹⁴ ¹⁵ ¹⁶ ²¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253. — ¹⁰ ¹¹ GROSS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 205. — ¹² SAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 443. — ²³ ²⁶ PINKUSOHN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 388. — ²⁴ MEYER, *Z. anorg. Chem.* **22**, 183. — ³³ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1253. — * Verfasser.

II. Doppelsalze.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$[\text{Cd}(\text{SCN})_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^1$	$[\text{CdCl}_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^2$	$[\text{Cd} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3^3$	
Quecksilber	$[\text{Hg}(\text{SCN})_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^*$	$[\text{HgCl}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^*$	$[\text{HgBr}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^*$	$[\text{HgJ}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^*$
Kobalt	$[\text{Co}(\text{SCN})_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3^*$	$[\text{CoCl}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^5$	$[\text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix} \right\rangle](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{11}$	
Nickel	$[\text{Ni} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ (\text{SCN})_4 \end{smallmatrix} \right\rangle](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^*$	$[\text{NiCl}_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^4$ $[\text{NiCl}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{51}$		
Eisen	$[\text{Fe}(\text{SCN})_5](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3^*$			
Mangan	$[\text{Mn}(\text{SCN})_5](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3^*$	$[\text{MnCl}_3]\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^6$ $[\text{MnCl}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{71}$		
Zink	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^8$	$[\text{ZnCl}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^9$	$[\text{ZnBr}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{10}$	$[\text{ZnJ}_4](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^*$

¹ ² ³ ⁸ ¹⁰ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 559. — ⁴ ⁵ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **11**, 254 u. **18**, 253. — ⁶ ⁷ PINKUSOHN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 388. — ⁹ LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1578. — ¹¹ GROSSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1253. — * Verfasser.

Wie vorstehende Tabellen zeigen, bietet das WERNERSche System zur Klassifizierung nicht nur der Additionsprodukte, sondern auch der Doppelsalze ein vorzügliches Mittel. Bei letzteren ist der Pyridiniumrest „C₅H₅N“ direkt vergleichbar den Kationen K, NH₄, während man sich den Säurerest „SCN“ direkt mit dem Metallatom verbunden denkt, ähnlich wie in den Verbindungen: [Co(NO₂)₆]K₃ oder [Fe(CN)₆]K₄. Bei zweiwertigen Metallen ist also der Maximaltypus erreicht bei Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung: [MeX₆]R₄, in der X den Säurerest, R die organische Base bezeichnet.

Während bei den Additionsprodukten die Zahl 4 das Maximum der Pyridinmoleküle bedeutet, die sich an zweiwertige Metallrhodanide anlagern, wird bei den Doppelsalzen die Zahl 5 häufig erreicht.

B. Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Chinolin.

Die Verbindungen der Metallrhodanide mit Chinolin, die schon durch ihre höchst mannigfache, molekulare Zusammensetzung Interesse erregen, wurden ganz besonders aus dem Grunde wertvoll, weil die gut kristallisierten Doppelsalze durch Vergleichung mit den gleichfalls meßbaren, analogen Doppelverbindungen der Metallhaloide mit Chinoliniumhaloiden gestatteten, wichtige Schlüsse aus der Kristallform der beiderseitigen Salze zu ziehen. Es zeigte sich nämlich, daß sowohl die einzelnen Vertreter der Rhodan- wie der Halogenverbindungen unter sich vollkommen isomorph sind, daß aber auch die Rhodan- und Halogenverbindungen gegenseitig isomorphe Struktur zeigen. Infolge dieses Verhaltens kann die große Ähnlichkeit zwischen den Rhodan- und Halogendoppelsalzen auch kristallographisch als erwiesen betrachtet werden. Da die Doppelverbindungen der Metallhaloide mit Chinoliniumhaloiden nur wenig untersucht sind, wurden dieselben zum Vergleich mit den entsprechenden Rhodandoppelsalzen, von den vier Metallen Kadmium, Quecksilber, Zink und Kobalt dargestellt.

I. Kadmiumverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Kadmiumrhodanid - Dichinolin.

2. Kadmiumrhodanid - Trichinolin.

Die den Haloidsalzen entsprechenden Chinolinadditionsprodukte des Kadmiumrhodanids (vergl. die am Ende dieses Abschnittes fol-

gende Literaturübersicht) erhält man beim Versetzen molekularer Mengen von Kadmiumrhodanid in wässriger Lösung mit einer alkoholischen Chinolinlösung; beim Umrühren scheidet sich sofort ein weißlich-gelber, kristallinischer Stoff ab, der aus mikroskopisch kleinen, prismatischen Säulchen besteht. Es existieren nur die beiden oben genannten Verbindungen, da es niemals gelang, ein Mono- oder Tetrasalz zu erhalten. Beide Verbindungen sind in Alkohol und Äther auch beim Erhitzen nahezu unlöslich, während sie sich in verdünnten Säuren ziemlich leicht lösen.

Berechnet: 23.22 % Cd, 13.17 % S.

Gefunden: 23.30 % Cd, 13.25 % S.

Berechnet: 18.25 % Cd, 10.41 % S.

Gefunden: 18.30 % Cd, 10.51 % S.

3. Dichinolinium - Kadmiumrhodanid.

4. Tetrachinolinium - Kadmiumrhodanid.

Wie die Pyridiniumverbindungen erhält man auch die Chinolindoppelsalze der Metallrhodanide am einfachsten beim Zusammenbringen molekularer Mengen Chinoliniumrhodanid und Metallrhodanid, beide in wässriger Lösung. Im vorliegenden Falle bildet sich zuerst ein gelblichgefärbtes Öl, das jedoch nach kurzem Stehen in der Kälte zu einer weißen, undurchsichtigen Kristallmasse erstarrt. Diese läßt sich leicht aus Alkohol umkristallisieren, und es bilden sich dann durchsichtige, monokline Kristalle, die sich an der Luft sofort weißlich trüben. In Wasser und Alkohol sind die beiden Salze, die sich in bezug auf Darstellung und Verhalten vollkommen gleichen, beim Erhitzen leicht löslich, während sie in Äther nahezu unlöslich sind.

Berechnet: 18.58 % Cd; 21.20 % S.

Gefunden: 18.53 % Cd; 20.89 % S.

Berechnet: 11.45 % Cd; 19.60 % S.

Gefunden: 11.74 % Cd; 19.57 % S.

b) Haloide.

1. Dichinolinium-Kadmiumbromid.

Bisher war nur das Monochinoliniumkadmiumchlorid $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NCl}$ + H_2O ¹ bekannt. Die Zusammensetzung der neu dargestellten Doppelbromide und Jodide entspricht derjenigen des ersten Doppelrhodanids.

Das Additionsprodukt, welches Kadmiumbromid mit Chinolin bildet und die Zusammensetzung $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ hat, löst sich beim Erwärmen glatt in verdünnter Bromwasserstoffsäure; nach kurzem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Doppelsalz in Gestalt durchsichtiger, farbloser Kristalle des monoklinen Systems ab. In sehr regelmässig ausgebildeter Form erhält man dieses sowie die übrigen von mir dargestellten Halogendoppelsalze, wenn man den ersten Ansatz, der sich bildet, abfiltriert und die Mutterlauge sodann ein wenig einengt. Das Resultat der kristallographischen Messung ist folgendes:

Kristallsystem = monoklin

$$a : b : c = 1.2160 : 1 : 2.0298.$$

$$\beta = 65^\circ 50' 43''$$

Berechnet: 16.23 % Cd; 46.20 % Br.

Gefunden: 16.03 % Cd; 46.02 % Br.

2. Dichinolinium-Kadmiumjodid.

Auch dieses Doppelsalz erhält man beim Auflösen des Additionsproduktes, welches Kadmiumjodid mit Chinolin bildet und die Zusammensetzung $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ hat, in Jodwasserstoffsäure. Aus der Lösung scheidet sich ein schwefelgelber, kristallinischer Niederschlag ab, der auch beim Umkristallisieren aus Alkohol keine meßbaren Kristalle liefert; ebensowenig erhält man solche beim Einengen der Mutterlauge.

Berechnet: 12.77 % Cd; 57.67 % J.

Gefunden: 12.43 % Cd; 57.69 % J.

¹ WILLIAMS, *J.* 1855. 521.

II. Quecksilberverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Quecksilberrhodanid-Chinolin.

Quecksilberrhodanid löst sich in einer alkoholischen Lösung von Chinolin glatt auf. Beim Erkalten scheiden sich allmählich farblose Kristalle von regelmäßiger Gestalt ab.

Berechnet: 44.96 % Hg, 14.39 % S.

Gefunden: 44.71 % Hg, 14.22 % S.

2. Dichinolinium-Quecksilberrhodanid.

In einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Chinoliniumrhodanid löst sich Quecksilberrhodanid beim Erhitzen auf. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen über Eis zu einem Kristallbrei erstarrt, der aus mikroskopisch kleinen Prismen besteht. Außerdem bilden sich aus der über dem Öl stehenden wässrigen Lösung weißse, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln; meßbare Kristalle vermochten wir jedoch nicht zu erhalten. In Alkohol löst sich das Doppelsalz glatt auf, ebenso in Wasser und Äther beim Erwärmen.

Berechnet: 28.91 % Hg, 18.51 % S.

Gefunden: 29.25 % Hg, 18.29 % S.

3. Tetrachinolinium-Quecksilberrhodanid.

In bezug auf Darstellung, Aussehen und Verhalten ist dieses Doppelsalz vollkommen analog der im vorhergehenden beschriebenen Di-Verbindung, so daß auf diese verwiesen werden kann. Auf ein Molekül Quecksilberrhodanid nimmt man hier vier Moleküle Chinoliniumrhodanid.

Berechnet: 18.73 % Hg, 17.99 % S.

Gefunden: 18.51 % Hg, 18.23 % S.

b) Haloide.

Von den Hallogenverbindungen war bisher nur das von BORSBACH¹ dargestellte Salz $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{NCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt. Das Brom- und Joddoppelsalz wurden neu dargestellt.

1. Dichinolinium-Quecksilberbromid.

In ähnlicher Weise, wie die Doppelsalze der Kadmiumhaloide mit Chinolin, erhält man auch vorstehende Doppelverbindung beim Auflösen des Additionsproduktes, welches Quecksilberbromid mit Chinolin bildet, in Bromwasserstoffsäure. Auch bei diesem Bromdoppelsalz scheiden sich sehr schöne Kristalle von fächeriger Struktur ab; man erhält dieselben in meßbarer Form von äußerst zierlicher und empfindlicher Struktur, wenn man die vom ersten Anschufs abfiltrierte Mutterlauge ein wenig einengt.

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.2138:1:1.1943$

$\beta = 49^\circ 8' 4''$

Berechnet: 25.67 % Hg, 41.00 % Br.

Gefunden: 25.38 % Hg, 40.87 % Br.

2. Dichinolinium-Quecksilberjodid.

Das Additionsprodukt, welches Quecksilberjodid mit Chinolin bildet und das die Zusammensetzung $\text{CdJ}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ hat, löst sich ziemlich schwer in Jodwasserstoffsäure; nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung ein schwefelgelber, kristallisierter Niederschlag aus, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und aus dem, analog wie bei dem entsprechenden Kadmiumdoppelsalz, auch durch mehrmaliges Umkristallisieren keine meßbaren Formen erhalten werden konnten.

Berechnet: 20.69 % Hg, 52.43 % J.

Gefunden: 20.87 % Hg, 52.11 % J.

¹ Ber. deutsch chem. Ges. 23, 431.

III. Kobaltverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Kobaltrhodanid-Dichinolin + 2H₂O.

Bringt man alkoholische Lösungen von Kobaltrhodanid und Chinolin unter Erhitzen zusammen, so bildet sich eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten des Alkohols allmählich das Additionsprodukt in Gestalt regelmässig ausgebildeter, dunkelblauer, glänzender Kristalle ausscheidet, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Berechnet: 12.57 % Co, 13.66 % S.

Gefunden: 12.36 % Co, 13.49 % S.

2. Dichinolinium-Kobaltrhodanid

Man erhält dieses Doppelsalz auf analoge Weise wie die entsprechenden Kadmiumdoppolverbindungen beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Chinoliniumrhodanid. Die anfangs dunkelblaue, klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit, und bald scheiden sich dann dunkelblaue, glänzende Kristalle von prismatischer Gestalt ab, die nach der c-Achse gestreckt sind. In Wasser lösen sie sich beim Erhitzen glatt mit rosa Farbe, in Alkohol sofort mit dunkelblauer Farbe. Die kristallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 0.7458:1:0.7560$

$\beta = 48^\circ 55' 54''$

Berechnet: 10.70 % Co, 23.25 % S.

Gefunden: 10.60 % Co, 23.02 % S.

b) Haloide.

1. Dichinolinium-Kobaltchlorid + 2H₂O.

Wie die übrigen Halogen-Doppolverbindungen stellt man auch dieses Doppelsalz am einfachsten durch Lösen des Additionsproduktes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ in verdünnter Salzsäure dar. Die zuerst hellrosa

gefärbte Lösung wird bei starkem Einengen auf dem Wasserbade dunkelblau, und nach kurzem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt grasgrüner, tafeliger Kristalle ab, die, obgleich sie in ihrem äußeren Habitus vollständig verschieden sind von den analogen Doppelverbindungen des Kadmiums und Quecksilbers, doch mit diesen isomorphe Struktur zeigen. Auch sie lösen sich sofort in Wasser mit hellrosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe. Die kristallographische Messung ergab folgendes Resultat:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a : b : c = 1.1924 : 1 : 1.2011$

$\beta = 49^\circ 49' 30''$.

Berechnet: 11.87 % Co, 28.54 % Cl.

Gefunden: 11.79 % Co, 28.30 % Cl.

2. Kobaltbromid-Dichinolin.

Man erhält das Salz beim Versetzen einer alkoholischen Lösung vom Kobaltbromid mit Chinolin unter Erhitzen. Aus der sich bildenden, dunkelblauen Flüssigkeit scheidet es sich beim Verdunsten des Alkohols allmählich in Gestalt regelmäfsig ausgebildeter, dunkelblauer Kristalle ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Berechnet: 12.37 % Co.

Gefunden: 12.66 % Co.

3. Dichinolinium-Kobaltbromid + 2H₂O.

Kobaltbromid bildet mit Chinolin das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Dasselbe löst sich in verdünnter Bromwasserstoffsäure sofort mit hellrosa Farbe auf; engt man die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade stark ein, so wird sie dunkelblau, und nach kurzem Stehen scheiden sich aus ihr dunkelblaue, glänzende Kristalle ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Bei der kristallographischen Untersuchung derselben wurden folgende Werte gefunden:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a : b : c = 1.2218 : 1 : 1.2241$

$\beta = 49^\circ 5' 46''$

Berechnet: 8.74 % Co, 47.38 % Br.

Gefunden: 8.45 % Co, 47.14 % Br.

IV. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid-Tetrachinolin.

Zur Bildung dieses Additionsproduktes versetzt man eine wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit einer alkoholischen Chinolinlösung. Aus der dunkelgrünen Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung nach einiger Zeit in Gestalt eines grünen kristallinischen Niederschlages ab. In Wasser und Alkohol löst sich das Produkt beim Erwärmen glatt auf. Eine Verbindung mit weniger als 4 Molekülen Chinolin ist bis jetzt nicht bekannt. Ebenso bestehen nach den Untersuchungen von BORSBACH und REITZENSTEIN keine Additionsverbindungen der Nickelhaloide mit Chinolin.

Berechnet: 8.49 % Ni, 9.27 % S.

Gefunden: 8.48 % Ni, 9.11 % S.

2. Tetrachinolinium-Nickelrhodanid.

Beim Zusammenbringen wässriger Lösungen von Nickelrhodanid und Chinoliniumrhodanid bildet sich zuerst eine vollkommen klare, dunkelgrüne Flüssigkeit, die sich jedoch bald milchig trübt. Nach kurzer Zeit scheiden sich grün gefärbte, zu dichten Büscheln vereinigte Kristalle von fächeriger Struktur ab. In Wasser und Alkohol lösen sie sich beim Erwärmen leicht auf. Die kristallographische Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.1107:1:1.1418$.

$\beta = 50^\circ 6' 44''$

Berechnet: 6.36 % Ni, 20.71 % S.

Gefunden: 6.46 % Ni, 20.60 % S.

Auch hier existiert keine Verbindung mehr von anderer Zusammensetzung.

V. Ferroverbindungen.

1. Ferrorhodanid-Tetrachinolin.

Eine mit Chinolin versetzte Ferrorhodanidlösung scheidet bei längerem Stehen im Vakuum allmählich glitzernde, farblose Kristalle

in Gestalt prismatischer Nadeln ab, die sich an der Luft infolge oberflächlicher Oxydation schnell rot färben. In Wasser, Alkohol und Äther sind sie beim Erhitzen leicht löslich. Eine analoge Verbindung der Ferrohaloide mit Chinolin ist in der Literatur nicht beschrieben.

Berechnet: 8.12 % Fe, 9.31 % S.

Gefunden: 8.29 % Fe, 9.47 % S.

2. Tetrachinolinium-Ferrorhodanid.

Was die Darstellung angeht, so gleicht dieses Doppelsalz vollkommen der oben beschriebenen Nickeldoppelverbindung. Auch hier trübt sich die beim Zusammenbringen von Ferrorhodanid und Chinoliniumrhodanid erhaltene, schwach rot gefärbte Lösung bald milchig und scheidet nach kurzer Zeit länglich prismatische, glänzende, weinrote Kristalle ab. An der Luft färben sich dieselben nach einiger Zeit schwarzbraun, werden allmählich undurchsichtig, und es erfolgt ein schneller Zerfall der äußeren Kristallform.

Berechnet: 6.04 % Fe, 20.80 % S.

Gefunden: 5.89 % Fe, 20.60 % S.

Aus der kristallographischen Untersuchung ergaben sich folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

Achsenverhältnis = $a:b:c = 1.1080:1:1.1303$.

$\beta = 50^\circ 21' 33''$.

Wie diese Messungen zeigen, ist das Doppelsalz isomorph mit dem Tetrachinolinium-Nickelrhodanid, sowie den untersuchten und im Vorhergehenden beschriebenen Haloiddoppelsalzen von Kadmium, Quecksilber und Kobalt, während es nicht isomorph ist mit dem Dichinolinium-Kobaltrhodanid. Dieser Unterschied beruht selbstverständlich auf der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen.

Auch das im Folgenden beschriebene Dichinolinium-Zinkrhodanid ist nicht isomorph mit den Tetrachinoliniumrhodaniden, dagegen wohl mit dem Kobaltsalz. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann vielleicht in folgendem gefunden werden. Bei den Haloiddoppelsalzen ist mit der Verbindung $(\text{MX}_4)\text{R}_2$, wo M das Metall,

X den Haloidrest und R = Chinolinium ist, der Maximaltypus erreicht, gemäß des bei zweiwertigen Metallen häufigen Unvermögens, Verbindungen vom Maximaltypus $(MX_6)R_4$ zu bilden.¹ Die Gegenwart des Rhodanrestes hingegen erleichtert dies Vermögen, wie aus den Versuchen hervorgeht, und es besteht Isomorphismus zwischen den Maximaltypen der Haloide und der Rhodanide, die selbst voneinander verschieden sind.

VI Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Tetrachinolin.

Manganrhodanid löst sich leicht in einer heißen, alkoholischen Chinolinlösung auf; nach längerem Stehen, am besten in der Kälte, scheiden sich allmählich gelblich-weiße, regelmäßig ausgebildete Kristalle von flach plattenförmiger Gestalt ab. In Wasser, Alkohol und Äther sind dieselben leicht löslich.

Berechnet: 9.32 % S, 8.00 % Mn.

Gefunden: 9.25 % S, 7.62 % Mn.

2. Tetrachinolinium-Manganrhodanid.

Dieses Doppelsalz wird genau so dargestellt, wie die im Vorhergehenden beschriebenen, so daß auf diese verwiesen werden kann. Die fleischroten, sehr beständigen Kristalle, welche nach kurzer Zeit ausfallen, sind von länglich spießiger Gestalt und nach der *c*-Achse gestreckt. In Wasser, Alkohol und Äther lösen sie sich leicht. Die kristallographische Messung der Kristalle hatte folgendes Ergebnis:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 1.1025 : 1 : 1.1448$$

$$\beta = 49^\circ 57'$$

Von diesem Doppelsalz gilt in kristallographischer Hinsicht genau dasselbe, was im Vorhergehenden von dem Eisensalz gesagt wurde.

Berechnet: 5.96 % Mn, 20.82 % S.

Gefunden: 6.16 % Mn, 20.63 % S.

¹ WERNER, *Z. anorg. Chem.* **3**, 267.

VII. Zinkverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Zinkrhodanid-Dichinolin.

Das den Haloidverbindungen entsprechende Zinkrhodanid-chinolin Additionsprodukt entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Zinkrhodanidlösung mit Chinolin. Nach einiger Zeit scheidet es sich in Gestalt einheitlicher, mikroskopischer Nadeln aus. Es löst sich in verdünnten Säuren und Alkohol beim Erhitzen leicht auf, während es sich in Wasser und Äther als nahezu unlöslich erweist.

Berechnet: 14.87 % Zn, 14.58 % S.

Gefunden: 14.70 % Zn, 14.31 % S.

2. Dichinolinium-Zinkrhodanid.

Beim Zusammenbringen der beiden wässerigen, heißen Lösungen von Zinkrhodanid und Chinoliniumrhodanid bleibt die Mischung anfangs klar; schon nach kurzer Zeit beginnt sie sich zu trüben, und bald scheidet sich das Doppelsalz in Gestalt milchig-weißer, prismatischer Nadeln mit deutlicher Endigung ab. Das Prisma ist einfach vierseitig ausgebildet mit der Basis P als Endigung. Das Salz löst sich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkohol glatt auf. Die kristallographische Untersuchung führte zu folgenden Resultaten:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 0.7445 : 1 : ?$$

$$\beta = ?$$

Der Wert der c -Achse war nicht zu bestimmen, da nur die Basis OP und das Prisma ∞P auftreten.

Berechnet: 11.72 % Zn, 22.98 % S.

Gefunden: 11.83 % Zn, 22.60 % S.

b) Haloide.

1. Dichinolinium-Zinkchlorid.

In ähnlicher Weise, wie die Haliddoppelsalze, welche Kadmium, Quecksilber und Kobalt mit Chinolin bilden, erhält man auch die Zinkhaloid-Doppelverbindungen am einfachsten durch Lösen der

Additionsprodukte in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren. So entsteht das Dichinolinium-Zinkchlorid beim Auflösen des Additionsproduktes von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ in verdünnter Salzsäure; nach einigem Stehen scheiden sich aus der Lösung durchsichtige, meßbare Kristalle von länglich prismatischem, spiefsigem Habitus ab. Die kristallographische Untersuchung derselben ergab folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 1.1894 : 1 : 1.1943.$$

$$\beta = 49^\circ 33' 17''$$

Berechnet: 13.99 % Zn, 30.12 % Cl.

Gefunden: 13.60 % Zn, 30.09 % Cl.

2. Dichinolinium-Zinkbromid.

Löst man das Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ in verdünnter Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich aus der Lösung analog wie bei Dichinolinium-Zinkchlorid, das Doppelsalz nach kurzer Zeit in regelmäßigen Kristallen ab, die in Farbe und Gestalt vollkommen dem oben beschriebenen Chlordoppelsalz gleichen. Bei der kristallographischen Untersuchung wurden folgende Werte gefunden:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 1.2224 : 1 : 1.2252.$$

$$\beta = 48^\circ 45' 13''$$

Berechnet: 10.12 % Zn, 49.57 % Br.

Gefunden: 9.91 % Zn, 49.94 % Br.

3. Dichinolinium-Zinkjodid.

Was Darstellung und Aussehen dieses Doppelsalzes angeht, so verhält es sich vollkommen analog den vorhin beschriebenen Verbindungen. Auch hier fallen aus der Lösung des Additionsproduktes von der Zusammensetzung $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ in Jodwasserstoffsäure, meßbare, durchsichtige Kristalle von monokliner Form aus.

Kristallsystem = monoklin.

$$\text{Axenverhältnis: } a : b : c = 1.2288 : 1 : 1.2925.$$

$$\beta = 49^\circ 51' 2''.$$

Berechnet: 7.85 % Zn, 60.92 % J.

Gefunden: 7.76 % Zn, 60.66 % J.

VIII. Silberverbindungen.

1. Silberrhodanid - Dichinolin.

Zur Darstellung dieser Rhodanverbindung erhitzt man trocknes Silberrhodanid vorsichtig mit Chinolin. Die Auflösung und Reaktion ist ziemlich heftig. Noch in der Hitze erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei, der aus prachtvoll glitzernden, regelmäßigen, milchigweißen Prismen besteht. Erhitzen mit Wasser bewirkt Zersetzung unter Chinolinabscheidung. Versuche, das Doppelsalz darzustellen, scheiterten an der vollständigen Unlöslichkeit des Produktes auch in sehr konzentrierter Rhodanwasserstoffsäure. Ebenso ist Silberrhodanid unlöslich in Chinoliniumrhodanid. In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Additionsprodukt erst nach mehrtägigem Erhitzen am Rückflusskühler. Genaue Silberbestimmungen wurden nach der viel zu wenig bekannten Methode von H. SALKOWSKI¹ erhalten durch anfangs vorsichtiges Erhitzen der Substanz im Tiegel und darauffolgendes Glühen über dem Gebläse. Man erhält das Silber auf diese Weise in Gestalt reiner Silberkügelchen, die man als solche zur Wägung bringt.

Berechnet: 25.47 % Ag, 7.54 % S.

Gefunden: 25.42 % Ag, 6.94 % S.

IX. Kupferverbindungen.

Kupferrhodanürdichinolin, $\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, wurde nach den Angaben LITTERSCHEIDS² dargestellt und in glänzenden, gelbroten Prismen beim Umkristallisieren aus alkoholischer Chinolinlösung erhalten. Auch Kupferchlorür und Bromür lösen sich in siedendem Chinolin. Beim Abkühlen kristallisieren gelbgefärbte Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{CuCl} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ und $\text{CuBr} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ aus, die der Rhodanverbindung sehr ähnlich sind.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2497 (Ann. 2).

² Dieser Verbindung entsprechen die von VARET, Bl. [2] 26, 86 dargestellten Salze AgCl , $(\text{AgBr}, \text{AgJ}, \text{AgCN}) \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

³ Archiv der Pharm. 240, 386.

Chinoliniumrhodanid.

Ähnlich wie Pyridiniumrhodanid entsteht auch vorstehende Verbindung beim Eindampfen molekularer Mengen von Chinolin und Rhodanwasserstoffsäure. Engt man ziemlich stark ein, so erstarrt die ganze Lösung beim Abkühlen zu einer gelblichweißen kristallinen Masse, die sich von der Pyridiniumverbindung vor allem durch ihre große Beständigkeit und ihr ausgeprägtes Kristallisationsvermögen unterscheidet. Aus einer verdünnten Lösung von Chinolin in Rhodanwasserstoffsäure kristallisieren nämlich nach kurzem Stehen regelmäßig ausgebildete, glashelle Kristalle aus. Bei der kristallographischen Untersuchung derselben ergaben sich folgende Werte:

Kristallsystem = monoklin.

$$a : b : c = 2.5087 : 1 : 2.6880.$$

$$\beta = 64^{\circ} 20' 52''.$$

Berechnet: 17.05 % S.

Gefunden: 16.97 % S.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Chinolin.

I. Additionsprodukte

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$ $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^1$	$\text{CdBr}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^2$ $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^8$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^4$
Quecksilber	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{HgCl}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^5$ $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^6$	$\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^7$	$\text{HgJ}_2 \cdot 1\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^8$
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^9$ $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{10}$	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$			
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$			
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{11}$		
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{12}$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{13}$	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{14}$
Silber	$\text{AgSCN} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{AgCl} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{15}$	$\text{AgBr} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{15}$	$\text{AgJ} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^{15}$
Kupfer	$\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{CuCl} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	$\text{CuBr} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^*$	

¹ ² ⁷ ⁸ ⁹ ¹³ ¹⁴ BORSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 431. — ³ ⁴ ¹¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 253. — ¹⁰ REITZENSTEIN, *Ann.* **282**, 277. — ⁵ HOFMANN, *Ann.* **47**, 83. — ⁶ PESCI, *Gazz. chim.* **25**, 299. — ¹² SCHIFF, *Ann.* **131**, 112. — ¹⁵ VARET, *Bl.* [2] **26**, 82. — * Verfasser.

II. Doppelsalze.

Nachstehende Doppelverbindungen sind sämtlich im Sinne der WERNERSchen Theorie geschrieben.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$[\text{Cd}(\text{SCN})_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$ $[\text{Cd}(\text{SCN})_6](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{Cd} < \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix}](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^1$	$[\text{CdBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{CdJ}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$
Quecksilber	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$ $[\text{Hg}(\text{SCN})_6](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_4$	$[\text{Hg} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix}](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2^2$	$[\text{HgBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{HgJ}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$
Kobalt	$[\text{Co}(\text{SCN})_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Cl}_4 \end{smallmatrix}](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{H}_2\text{O})_2 \\ \text{Br}_4 \end{smallmatrix}](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	
Nickel	$[\text{Ni}(\text{SCN})_6](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_4$			
Eisen	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_4$			
Mangan	$[\text{Mn}(\text{SCN})_6](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_4$	$[\text{MnCl}_3](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^3$		
Zink	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{ZnCl}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{ZnBr}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$	$[\text{ZnJ}_4](\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$

¹ WILLIAMS, *J.* 1855, 521. — ^{2 3} BORSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23, 431. Die übrigen Chinoliniumsalze sind neu dargestellt.

Wie vorliegende Tabellen zeigen, lassen sich auch bei den Chinolinverbindungen Additionsprodukte, wie Doppelsalze ohne Schwierigkeit dem WERNERSchen System einfügen. Außerdem zeigen die genannten Verbindungen in Darstellungsweise und molekularer Zusammensetzung sehr viel Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Metallhaloide mit Chinolin, Beziehungen, die ja auch, wie einleitend bemerkt wurde, in der Übereinstimmung der Kristallgestalt zum Ausdruck kommen. Während bei den Additionsprodukten, welche die Metallrhodanide mit Chinolin bilden, die Koordinationszahl „4“ das Maximum der Anlagerungsfähigkeit der organischen Base bedeutet, wird bei den Doppelsalzen die Zahl „6“, ähnlich wie bei den Pyridiniumverbindungen, häufig erreicht.

Der Isomorphismus der in nachstehender Tabelle angeführten Rhodan- und Halogendoppelsalze tritt bei einem Vergleich der beiderseitigen Verbindungen offensichtlich zutage. Nur Dichinolinium-Kobaltrhodanid und Dichinolinium-Zinkrhodanid bilden eine Ausnahme. Eine Erklärung für ihr abweichendes Verhalten wurde bereits bei der Abhandlung der betreffenden Verbindungen zu geben versucht. Auffallend mag erscheinen, daß der Winkel β bei den Halogendoppelsalzen um ein Geringes verschieden ist von dem der Rhodandoppelverbindungen. Vielleicht ist diese Abweichung dem Rhodanrest SCN, der aus drei Elementen besteht, gegenüber den elementaren Halogenen, zuzuschreiben; auch in chemischer Beziehung

Übersicht über die kristallographischen Beziehungen der Rhodan- und Halogendoppelsalze mit Chinolin.

	Rhodanide	Chloride	Bromide
Kadmium			$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$ $a : b : c = 1.2160 : 1 : 1.2241$ $\beta = 49^\circ 9' 13''$
Quecksilber		$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $a : b : c = 1.1910 : 1 : 1.2021$ $\beta = 49^\circ 21' 30''$	$\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$ $a : b : c = 1.2188 : 1 : 1.2196$ $\beta = 49^\circ 8' 4''$
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ $a : b : c = 0.7458 : 1 : 0.7560$ $\beta = 48^\circ 55' 54''$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $a : b : c = 1.1924 : 1 : 1.2011$ $\beta = 49^\circ 49' 30''$	$\text{CoBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $a : b : c = 1.2218 : 1 : 1.2241$ $\beta = 49^\circ 5' 36''$
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ $a : b : c = 1.1107 : 1 : 1.1418$ $\beta = 50^\circ 6' 44''$		
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ $a : b : c = 1.1089 : 1 : 1.1303$ $\beta = 50^\circ 21' 33''$		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ $a : b : c = 1.1025 : 1 : 1.1448$ $\beta = 49^\circ 57'$		
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$ $a : b : c = 0.7445 : 1 : ?$ β nicht zu bestimmen	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl}$ $a : b : c = 1.1894 : 1 : 1.1948$ $\beta = 49^\circ 33' 7''$	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Br}$ $a : b : c = 1.2224 : 1 : 1.2252$ $\beta = 48^\circ 45' 13''$

kann ja an eine vollkommene Übereinstimmung der Rhodan- und Halogenverbindungen nicht gedacht werden.

C. Verbindungen der Metallrhodanide mit Anilin.

Das charakteristische Merkmal für die ganze Reihe der Anilinverbindungen besteht vor allem in der völligen Übereinstimmung ihrer Zusammensetzung nach dem allgemeinen Typus $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ resp. $\text{Me}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SCN}$; trotz zahlreicher Versuche gelang es nie, weder eine Verbindung zu erhalten, bei der sich mehr, noch eine, bei der sich weniger als zwei Moleküle Anilin angelagert hätten. Auch bei den in der Literatur verzeichneten Verbindungen der Haloide zweiwertiger Metalle mit Anilin existiert keine, bei der sich eine höhere Anlagerungsfähigkeit als von zwei Molekülen Anilin zeigte. Ausgezeichnet sind die Verbindungen der Metallrhodanide mit Anilin vor allem durch ihre sehr große Beständigkeit und ihre einfache Darstellungsweise, Merkmale, die in gleicher Weise bei den Verbindungen der Metallhaloide mit Anilin beobachtet wurden.

I. Kadmiumverbindungen.

1. Kadmiumrhodanid-Dianilin.

Die Verbindung des Kadmiumrhodanids mit Anilin fällt sofort als weißer, kristallisierter Niederschlag in Gestalt einheitlicher, prismatischer Nadeln aus, wenn man eine heiße, wässrige Lösung von Kadmiumrhodanid mit Anilin versetzt. In verdünnten Säuren, Wasser und Alkohol ist das entstandene Produkt beim Erhitzen löslich, in Äther auch in der Kälte. Schmelzpunkt 220°.

Berechnet: 27.11 % Cd, 15.36 % S.

Gefunden (Mittel): 27.06 % Cd, 15.45 % S.

2. Dianilinium-Kadmiumrhodanid.

Diese Doppelverbindung wurde wie sämtliche Anilindoppelsalze durch Lösen des Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure und starkes Eindampfen der Lösung erhalten; nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle in Gestalt farbloser, glitzernder Säulchen ab, die in verdünnten Säuren und Alkohol beim Erhitzen löslich, in Wasser und Äther jedoch nahezu unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Berechnet: 21.09 % Cd, 24.05 % S.

Gefunden: 21.13 % Cd, 24.21 % S.

II. Quecksilberverbindungen.

1. Quecksilberrhodanid-Dianilin.

Das Additionsprodukt von Quecksilberrhodanid mit Anilin entsteht sehr leicht, wenn man Quecksilberrhodanid allmählich in eine alkoholische Lösung von Anilin hineinbringt und vorsichtig erhitzt. Beim Erkalten scheidet es sich in Gestalt eines kristallinischen Niederschlages ab, der aus farblosen Säulchen besteht. Bei zu starkem Erhitzen schwärzt sich die Lösung leicht unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. In verdünnten Säuren ist das Salz beim Erhitzen löslich, in Alkohol löst es sich mit milchiger Trübung, in Äther ist es vollständig unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Berechnet: 39.86 % Hg, 12.75 % S.

Gefunden: 40.14 % Hg, 12.88 % S.

2. Dianilinium-Quecksilberrhodanid.

Aus der Lösung des vorhin beschriebenen Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure scheidet sich dieses Doppelsalz in Gestalt weißer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 100—105°.

Berechnet: 32.27 % Hg, 20.64 % S.

Gefunden: 32.33 % Hg, 20.88 % S.

III. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid-Dianilin.

Versetzt man eine heifse, wässrige Lösung von Kobaltrhodanid mit Anilin, so scheidet sich sofort ein reichlicher, kristallinischer Niederschlag ab, der aus einheitlichen, prismatischen Nadeln von grauvioletter Farbe besteht. In Wasser ist das Produkt mit hellrosa, in Alkohol mit blauer Farbe löslich; auch in Anilin löst sich das Produkt beim Erhitzen unter Blaufärbung. Dasselbe Salz hat SAND¹ ziemlich umständlich dargestellt, indem er eine amyalkoholische Lösung von Kobaltammoniumrhodanid mit Anilin im Wasserstoffstrome am Rückflusskühler kochte und den abgeschiedenen Schlamm aus Methylalkohol umkristallisierte.

Berechnet: 16.33 % Co, 17.74 % S.

Gefunden: 16.29 % Co, 17.61 % S.

2. Dianilinium-Kobaltrhodanid.

Löst man das Additionsprodukt unter Erwärmen in Rhodanwasserstoffsäure, so geht die hellrosa Farbe in eine dunkelblaue über, ein Zeichen dafür, daß ein undissoziiertes Doppelsalz entstanden ist. Nach starkem Eindampfen und längerem Stehen im Vakuum scheiden sich allmählich dunkelblaue, glänzende Kristalle

¹ SAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 II, 1446.

in Gestalt mikroskopisch kleiner, regelmässiger Säulchen ab, die in Wasser mit hellrosa, in Alkohol mit dunkelblauer Farbe leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Berechnet: 12.30 % Co, 26.73 % S.

Gefunden: 12.49 % Co, 26.89 % S.

IV. Nickelverbindungen.

1. Nickelrhodanid-Dianilin.

In Darstellungsweise und Verhalten zeigt sich die Verbindung des Nickelrhodanids mit Anilin vollkommen analog dem oben beschriebenen Kobaltsalz; auch hier entsteht, wenn man eine heisse, wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit einer alkoholischen Anilinelösung versetzt, beim Umrühren ein reichlicher, hellblauer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Kristallnadelchen besteht. In Wasser ist das Produkt nahezu unlöslich, während es sich in verdünnten Säuren, Alkohol und Äther beim Erhitzen löst. Bei 220° findet Zersetzung statt.

Berechnet: 16.26 % Ni, 17.76 % S.

Gefunden: 16.60 % Ni, 17.66 % S.

2. Dianilinium-Nickelrhodanid.

Das hellgrüne Additionsprodukt löst sich in Rhodanwasserstoffsäure beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf. Dampft man die erhaltene Lösung stark ein und läßt sie dann längere Zeit im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich ein hellgrünes, kristallinisches Pulver ab, das in verdünnten Säuren und Alkohol leicht löslich ist.

Berechnet: 12.25 % Ni, 26.74 % S.

Gefunden: 12.45 % Ni, 26.86 % S.

V. Ferroverbindungen.

1. Ferrorhodanid-Dianilin.

Die Rhodanverbindung erhält man beim Versetzen einer Eisenrhodanürlösung mit Anilin. Nach kurzer Zeit scheiden sich prachtvoll glitzernde, gelblichweisse Kristallnadeln ab, die sich bei längerem

Liegen an der Luft infolge Oxydation etwas bräunen. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Salz beim Erhitzen löslich. Bei 220° tritt Zersetzung ein.

Berechnet: 15.60 % Fe, 17.89 % S.

Gefunden: 15.54 % Fe, 17.67 % S.

2. Dianilinium-Ferrorhodanid.

Das Additionsprodukt löst sich leicht in Rhodanwasserstoffsäure. Bei starkem Eindampfen färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot und läßt man diese nun sehr lange im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich eine ziemlich unbeständige rotgefärbte, kristallinische Verbindung ab, die sofort auf Ton abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden muß, da sie bei Nichtbeobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln sehr leicht zerfließt. In Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren ist die Verbindung löslich.

Berechnet: 11.52 % Fe, 26.89 % S.

Gefunden: 11.68 % Fe, 27.01 % S.

VI. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Dianilin.

Die analoge Manganrhodanidverbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Manganrhodanid mit Anilin. Bei langsamem Eindunsten scheiden sich allmählich glänzende Kristalle in Gestalt regelmäfsig sechsseitiger Säulchen ab, die sich in Alkohol und Wasser sofort lösen, während sie in Äther nahezu unlöslich sind. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 270—275°.

Berechnet: 15.39 % Mn, 17.91 % S.

Gefunden: 15.46 % Mn, 18.05 % S.

2. Dianilinium-Manganrhodanid.

Dieses Mangandoppelsalz entsteht in gleicher Weise wie die Doppelverbindungen des Nickel- und Ferrorhodanids mit Anilin erst bei sehr starkem Eindampfen der rhodanwasserstoffsäuren Lösung des Additionsproduktes und längerem Stehen im Vakuum. Ganz

langsam scheidet sich ein gelbweißes kristallinisches Pulver ab, das sofort auf Ton abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden muß, da es sonst sehr leicht zerfließt; einmal getrocknet, zeigt es sich äußerst beständig. In Alkohol und Äther löst es sich leicht, in Wasser und verdünnten Säuren erst beim Erhitzen.

Berechnet: 11.57 % Mn, 26.92 % S.

Gefunden: 11.66 % Mn, 26.81 % S.

VII. Zinkverbindungen.

1. Zinkrhodanid-Dianilin.

Eine wässrige Lösung von Zinkrhodanid mit einer alkoholischen Anilinlösung versetzt und erhitzt, scheidet schon nach kurzer Zeit sehr regelmässig ausgebildete, glitzernde Kristalle in Gestalt prismatischer Säulchen ab, die sich an der Luft schnell rot färben. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Salz beim Erhitzen leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

Berechnet: 17.79 % Zn, 17.43 % S.

Gefunden: 17.94 % Zn, 17.65 % S.

2. Dianilinium-Zinkrhodanid.

Löst man das Additionsprodukt in Rhodanwasserstoffsäure und läßt die Lösung nach einigem Einengen kurze Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich allmählich glänzende, farblose Kristalle in Gestalt länglicher Prismen ab, die sich gleichfalls an der Luft oberflächlich röten. In Wasser, Alkohol und Äther löst sich das Salz bei schwachem Erwärmen glatt auf. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 115–120°.

Berechnet: 13.46 % Zn, 26.38 % S.

Gefunden: 13.57 % Zn, 26.51 % S.

Fasst man das Ergebnis vorstehender Untersuchungen über die Additionsprodukte und Doppelsalze der Metallrhodanide mit Anilin kurz zusammen, so zeigt ein Blick auf die folgende Übersichtstabelle die vollständige Analogie derselben mit den bestehenden

Halogenverbindungen in bezug auf Darstellung, molekulare Zusammensetzung und zum großen Teil auch in bezug auf Aussehen und Verhalten. Nirgendwo treten diese Gesetzmäßigkeiten so charakteristisch zutage, wie gerade bei den Verbindungen mit Anilin.

Ohne Schwierigkeit lassen sich sämtliche Salztypen dem WERNERSchen System einfügen; im Sinne der WERNERSchen Theorie würden die Additionsprodukte geschrieben:

die Doppelsalze:

Bei den Additionsprodukten bezeichnet somit die Zahl „2“ das Maximum von Anilinmolekülen, die mit einem Molekül des Rhodanids sich zum Komplex vereinigen können, während bei den Doppelsalzen die Koordinationszahl „4“ regelmässig erreicht wird.

Übersicht über die Verbindungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Anilin, sowie der Metall-Aniliniumrhodanide.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Cd}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹	$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ² $[\text{CdBr}_3]\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁷	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ³
Quecksilber	$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Hg}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁴	$\text{HgBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁵	$\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁶
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁷ $[\text{Co}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁸		
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Ni}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁹		
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Fe}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁰		
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Mn}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹¹	$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹²	$\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹³
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $[\text{Zn}(\text{SCN})_4](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁴	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁵	$\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ¹⁶

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 LEEDS, *J.* 1882, 500. — ⁵ ⁶ KLEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 835. — ¹⁴ LACHOWICZ u. BANDROWSKI, *M.* 9, 513. — ¹⁵ SAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 1446. — ¹⁷ HJORTDAHL, *J.* 1882, 512.

D. Verbindungen der Metallrhodanide mit Phenylhydrazin.

Die Verbindungen der Metallrhodanide mit Phenylhydrazin stehen in bezug auf molekulare Zusammensetzung und chemisches Verhalten im vollkommenen Gegensatze zu den vorhin besprochenen

Anilinverbindungen. Vor allem sind sie charakterisiert durch die grofse Mannigfaltigkeit ihrer molekularen Zusammensetzung, indem sich z. B. an dasselbe Metallrhodanid zuweilen 6, 4, 2 Moleküle Phenylhydrazin anlagern. Interessant ist hierbei das Auftreten der Maximaltypen im Sinne der WERNERSchen Theorie, also der Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl „6“ erreicht ist und die ja theoretisch besonders wichtig sind. Es gelang bei fast sämtlichen Rhodaniden, diese Maximalverbindungen zu isolieren. Eine höhere Anlagerung als 6 Moleküle der Base an das Metallrhodanid wurden trotz mehrfacher Versuche nie erhalten. Genau dasselbe gilt von den Doppelsalzen, die analog den Aniliniumverbindungen durch Lösen der Additionsprodukte in Rhodanwasserstoffsäure erhalten werden, wobei stets nur die Maximalverbindungen der Additionsprodukte als Ausgangsmaterial benutzt wurden. Hierbei hätte man vielleicht erwarten können, dafs sich das dem Additionsprodukt analoge Doppelsalz bilden würde, also z. B. aus $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ durch Lösen in einem Überschusse von Rhodanwasserstoffsäure die Doppelverbindung: $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{SCN}$, bei der dann also die Koordinationszahl „6“ überschritten wäre. Dies trifft jedoch nicht zu. Es scheidet sich vielmehr freies Phenylhydrazin ab, und bei keiner der Doppelverbindungen ist die Zahl „6“ überschritten. Die Nichtexistenz derartiger Verbindungen bildet eine glänzende Bestätigung der WERNERSchen Anschauungen.

I. Kadmiumverbindungen.

1. Kadmiumrhodanid-Pentaphenylhydrazin.

Die Mehrzahl der Metallhaloidverbindungen mit Phenylhydrazin sind von MOTTESSIER¹ beschrieben worden. Von den Kadmiumhalogenverbindungen stellte er die beiden Salze: $\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ dar.

Man erhält sie in Gestalt weifser, kristallinischer Niederschläge, die, aus Wasser umkristallisiert, in weifsen, quadratischen Formen ausfallen. Die Verbindung des Kadmiumrhodanids mit Phenylhydrazin von der Zusammensetzung: $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ bildet sich beim Versetzen einer heifsen, wässrigen Lösung von Kadmiumrhodanid mit überschüssigem Phenylhydrazin sofort als reichlicher, gelblichweifser, kristallinischer Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Aus der über dem Niederschlag stehenden

¹ *Compt. rend.* **124**, 1306. 1529.; **125**, 714.

verdünnten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit prachtvoll glitzernde, zentimeterlange, zu dichten Büscheln vereinigte Kristallnadeln ab. In Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren ist das Salz beim Erhitzen leicht löslich, unlöslich jedoch in Äther und Schwefelkohlenstoff.

Berechnet: 14.61 % Cd, 8.33 % S.

Gefunden: 14.45 % Cd, 8.34 % S.

2. Kadmiumrhodanid-Diphenylhydrazin.

In Darstellung, Aussehen und Verhalten ist dieses Additionsprodukt der Pentaverbindung vollkommen gleich. Man erhält dasselbe, wenn man auf ein Molekül Metallrhodanid zwei Moleküle Phenylhydrazin anwendet.

Berechnet: 25.27 % Cd, 14.42 % S.

Gefunden: 25.10 % Cd, 14.83 % S.

Bei dem Versuche, ein Monosalz darzustellen, bildete sich stets die vorstehend beschriebene Diverbindung.

3. Tetraphenylhydrazinium-Kadmiumrhodanid.

Löst man die Verbindung $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ in Rhodanwasserstoffsäure, engt stark ein und läßt sie hierauf einige Zeit im Vakuum stehen, so scheidet sich allmählich ein farbloser, schimmernder Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und sich in verdünnten Säuren, Wasser, Alkohol und Äther beim Erhitzen leicht löst. Bei 100—110° tritt Zersetzung ein ohne deutlichen Schmelzpunkt.

Berechnet: 12.58 % Cd, 21.53 % S.

Gefunden: 12.65 % Cd, 21.78 % S.

Verbindungen von Quecksilberrhodanid mit Phenylhydrazin waren nicht darstellbar, da Reduktion unter Quecksilberabscheidung eintrat.

II. Nickelverbindungen.

a) Rhodanide.

Versetzt man eine heifse, wässrige Lösung von Nickelrhodanid mit Phenylhydrazin, so scheidet sich augenblicklich ein hellblau gefärbter, kristallinischer Niederschlag ab, der, wie sämt-

liche Additionsprodukte der Metallrhodanide, mit Phenylhydrazin aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Beim Liegen an der Luft wandelt sich die blaue Farbe in schmutziggelb um, und bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Salz vollständig. In verdünnten Säuren und Wasser ist es beim Erhitzen löslich, während es sich in Alkohol und Äther als nahezu unlöslich erweist. Je nachdem man auf 1 Molekül Nickelrhodanid 6 oder 4 Moleküle Phenylhydrazin anwendet, erhält man die beiden Verbindungen: Nickelrhodanid-Hexaphenylhydrazin und Nickelrhodanid-Tetraphenylhydrazin. Beide Salze sind in Darstellungsweise, Aussehen und Verhalten vollkommen gleich; sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene molekulare Zusammensetzung und einen geringen Farbenunterschied.

1. Nickelrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Berechnet: 7.12 % Ni, 7.78 % S.

Gefunden: 6.93 % Ni, 7.89 % S.

2. Nickelrhodanid-Tetraphenylhydrazin.

Die Farbe dieser Tetraverbindung ist hellblau, und hierin allein unterscheidet sie sich äußerlich von dem Hexasalz, dessen Farbe mehr ins dunkelblaue geht.

Berechnet: 9.66 % Ni, 10.55 % S.

Gefunden: 9.68 % Ni, 10.62 % S.

b) Haloide.

3. Nickelbromid-Hexaphenylhydrazin.

Eine heisse, wässrige Lösung von Nickelbromid mit Phenylhydrazin versetzt, scheidet sofort einen blauvioletten, kristallinischen Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht und sich an der Luft in kurzer Zeit braun färbt.

Berechnet: 6.76 % Ni, 18.44 % Br.

Gefunden: 7.10 % Ni, 18.23 % Br.

III. Kobaltverbindungen.

1. Kobaltrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Versetzt man eine alkoholische Kobaltrhodanidlösung mit einer heißen, alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin im Überschusse, so bildet sich augenblicklich ein rosagefärbter Kristallniederschlag, der aus mikroskopisch kleinen Nadelchen besteht. Schon nach kurzer Zeit geht die rosa Farbe in schmutzigbraun über, eine Erscheinung, die bei fast sämtlichen Phenylhydrazinverbindungen beobachtet wurde. Dieselbe Verbindung hat SAND dargestellt.

Die Kontrollanalyse ergab die gleiche Formel.

Berechnet: 7.16 % Co, 7.77 % S.

Gefunden: 7.36 % Co, 7.58 % S.

2. Kobaltrhodanid-Tetraphenylhydrazin.

Auch bei dieser Verbindung weicht Darstellung und Verhalten nicht von den Eigenschaften der Hexaverbindung ab. Man erhält das Salz beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Kobaltrhodanid mit der molekularen Menge Phenylhydrazin. Durch ihre hellrosa Farbe unterscheidet sie sich von der dunkelrosa gefärbten Hexaverbindung.

Berechnet: 9.71 % Co, 10.53 % S.

Gefunden: 9.61 % Co, 10.50 % S.

3. Tetraphenylhydrazinium-Kobaltrhodanid.

Beim Auflösen des Additionsproduktes von der Zusammensetzung: $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ in Rhodanwasserstoffsäure, geht die hellrosa Farbe in dunkelblau über. Läßt man die erhaltene Lösung nach starkem Einengen einige Zeit im Vakuum stehen, so scheiden sich mikroskopisch kleine Kristallnadeln von grünlich schimmernder Farbe ab, die sich in Alkohol und Äther leicht mit dunkelgrüner Farbe lösen, in verdünnten Säuren erst bei starkem Erhitzen löslich und in Wasser nahezu unlöslich sind.

Berechnet: 6.99 % Co, 22.77 % S.

Gefunden: 7.14 % Co, 22.56 % S.

IV. Ferroverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Ferrorhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Ferrorhodanidlösung unter Bildung des Additionsproduktes ist ziemlich heftig. Beim Umrühren mit einem Glasstabe scheidet sich augenblicklich ein weißlichgelber, beständiger Kristallniederschlag ab, der aus gleichmäßig ausgebildeten, mikroskopischen Nadelchen besteht. Eine Ferrorhodanidlösung mit Phenylhydrazin versetzt, wird vollkommen zur Ferroverbindung reduziert, und es scheidet sich auch hier das Ferrosalz ab. In Alkohol und verdünnten Säuren ist das entstandene Produkt beim Erhitzen löslich.

Berechnet: 6.80 % Fe, 7.80 % S.

Gefunden: 6.69 % Fe, 7.87 % S.

b) Haloide.

1. Ferrobromid-Hexaphenylhydrazin.

Eine dunkelrot gefärbte Ferrobromidlösung wird beim Versetzen mit Phenylhydrazin sofort farblos, und es scheiden sich gelb gefärbte Kristallnadelchen ab, die in Aussehen und Gestalt mit dem oben beschriebenen Rhodanadditionsprodukte vollkommen übereinstimmen.

Berechnet: 6.48 % Fe, 18.51 % Br.

Gefunden: 6.26 % Fe, 18.29 % Br.

2. Ferrojodid-Hexaphenylhydrazin.

In ähnlicher Weise wie Ferrobromid wird auch eine Ferriodidlösung durch Phenylhydrazin unter Entfärbung zur Ferroform reduziert. Am besten nimmt man alkoholische Lösungen von Ferrojodid und Phenylhydrazin. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols scheiden sich dann einheitliche, gelblichweiße Kristalle ab, die sich an der Luft braun färben.

Berechnet: 5.83 % Fe, 26.51 % J.

Gefunden: 5.95 % Fe, 26.76 % J.

Das Additionsprodukt des Ferrorhodaids mit Phenylhydrazin wurde zur Darstellung des Doppelsalzes in Rhodanwasserstoffsäure gelöst, eine einheitliche Verbindung wurde jedoch nicht erhalten, da Zersetzung eintrat.

V. Manganverbindungen.

1. Manganrhodanid-Hexaphenylhydrazin.

Von den Halogenverbindungen des Mangans mit Phenylhydrazin beschreibt MOITESSIER das Jodsalz von der Zusammensetzung: $\text{MnJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ als feine, prismatische Nadeln. Die entsprechende Bromverbindung zeigt ebenfalls die Zusammensetzung: $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$. Abweichend hiervon erhielten wir bei der Vereinigung von Manganrhodanid mit Phenylhydrazin stets nur den Maximaltypus: $\text{Mn(SCN)}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$. Aus der zuerst klaren Mischung der beiden Komponenten scheidet sich nach einigem Stehen ein dunkelgefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit zu einem festen Gefüge von Kristallnadeln erstarrt. Ebenso kristallisieren, ähnlich wie beim Kadmium, aus der über dem Öl stehenden verdünnten Lösung lange, silberglänzende Kristallnadeln, die jedoch bald eine braune Farbe annehmen. In Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren löst sich das Salz leicht.

Berechnet: 6.70 % Mn, 7.81 % S.

Gefunden: 6.78 % Mn, 7.72 % S.

2. Triphenylhydrazinium-Manganrhodanid.

Man erhält vorstehendes Doppelsalz beim Lösen des Additionsproduktes in Rhodanwasserstoffsäure und starken Einengen der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade. Beim Stehen im Eisschrank kristallisiert ein farbloses, glitzerndes Salz aus, das aus mikroskopisch kleinen Kristallen besteht und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Berechnet: 8.17 % Mn, 23.81 % S.

Gefunden: 8.06 % Mn, 23.70 % S.

VI. Zinkverbindungen.

a) Rhodanide.

1. Zinkrhodanid-Hexphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Zinkrhodanid und Phenylhydrazin aufeinander in wässriger Lösung vollzieht sich unter ziemlich heftiger Reaktion. Bald scheidet sich ein gelbes Öl ab, das schon nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Aus der darüber stehenden verdünnten Lösung scheiden sich lange, prismatische, zu dichten Büscheln vereinigte Kristallnadeln ab. In Wasser, Alkohol, Äther ist das Salz leicht löslich.

Berechnet: 7.87 % Zn, 7.71 % S.

Gefunden: 7.89 % Zn, 7.87 % S.

2. Zinkrhodanid-Diphenylhydrazin.

Darstellung, chemisches Verhalten und Aussehen dieses Salzes ist vollkommen gleich der vorhin beschriebenen Hexaverbindung. Man erhält dasselbe, wenn man auf 1 Molekül Zinkrhodanid 2 Moleküle Phenylhydrazin anwendet.

Berechnet: 16.44 % Zn, 16.10 % S.

Gefunden: 16.63 % Zn, 16.14 % S.

b) Haloide.

1. Zinkbromid-Pentaphenylhydrazin.

In Gestalt eines weißen, feinkristallinischen Niederschlages erhält man vorstehendes Additionsprodukt, wenn man eine wässrige Lösung von Zinkbromid mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Auch diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Berechnet: 8.54 % Zn, 20.88 % Br.

Gefunden: 8.87 % Zn, 20.71 % Br.

Ähnlich wie beim Nickel und Eisen, liefs sich auch beim Zinkrhodanid kein einheitliches Doppelsalz erhalten.

Übersicht über die Verbindungen der Metallerhodanide und Metallhaloide mit
Phenylhydrazin,
sowie der Metall-Phenylhydrazinurnrhodanide.

	Rhodanide	Chloride	Bromide	Jodide
Kadmium	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $[\text{Cd}(\text{SCN})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2)_4$		$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ²
Kobalt	$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹⁵ $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $[\text{Co}(\text{SCN})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2)_4$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ³ $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁴	$\text{CoBr}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁵ $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁶	
Nickel	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	$\text{NiCl}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁷ $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁸	$\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	$\text{NiJ}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ⁹
Eisen	$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$		$\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	$\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$
Mangan	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $[\text{Mn}(\text{SCN})_6](\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2)_3$		$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹⁰	$\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹¹
Zink	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$		$\text{ZnBr}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	$\text{ZnJ}_2 \cdot 5 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹³ $\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ ¹⁴

¹ ² ¹² MOTTESIEU, *Compt. rend.* **124** (1897), 1306. — ³ ⁴ ⁵ ⁶ ⁷ ⁸ Ebendas. **125** (1897), 714. — ⁹ ¹⁰ ¹¹ ¹³ ¹⁴ Ebendas. **124** (1897), 1529. — ¹⁵ SAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1443.

Wie ein Überblick über vorstehende Tabelle zeigt, treten zur Genüge die analogen Beziehungen der Metallrhodanide und Metallhaloide mit Phenylhydrazin zueinander zutage. Die Ähnlichkeiten der beiderseitigen Verbindungen zeigen sich sowohl in der Darstellung und im Aussehen der Salze, als auch zum Teil in der gleichen molekularen Zusammensetzung.

Auch hier bietet das WERNERSche System zur Klassifizierung der Verbindungen ein vorzügliches Mittel; denn sie lassen sich sämtlich ohne Schwierigkeit demselben einfügen, und weder bei den Additionsprodukten, noch bei den Doppelsalzen hat sich eine Verbindung gefunden, die hiervon eine Ausnahme machte. Fast bei sämtlichen Salzen wurde die Koordinationszahl „6“ erreicht, eine Erscheinung, die bis jetzt bei keiner anderen organischen Base beobachtet wurde, so daß man mit Recht hieraus schließen darf, daß der spezifische Charakter der organischen Base, und nicht in erster Linie die Größe ihres Molekulargewichtes bestimmend ist für die Anzahl der sich anlagernden Moleküle.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

I. Die WERNERSche Theorie trägt allen dargestellten Verbindungen in vollem Umfange Rechnung. Es hat sich kein Salztypus gefunden, der sich nicht dem von WERNER aufgestellten Systeme einfügen ließe.

II. Es bestehen ohne Zweifel Beziehungen zwischen den Molekulargewichten der organischen Basen und dem Typus der Additionsprodukte und Doppelsalze, wie sich aus der im Vergleich zum Ammoniak relativ seltenen Bildung von Hexaprodukten beim Pyridin, und der Grenzzahl „4“ beim hochmolekularen Chinolin ergibt. Andererseits spielt der Charakter der Base, ob stärker negativ oder nicht, eine Rolle; so erreicht für das Anilin die Additionsfähigkeit mit zwei Molekülen ihr Ende. Phenylhydrazin dagegen ist besonders in Verbindung mit Metallrhodaniden befähigt, Salze zu bilden, in denen der Grenzwert „6“ erreicht ist.

III. Der Rhodanrest „SCN“ spielt in den dargestellten Verbindungen die gleiche Rolle wie die Halogene; denn aus der Zusammensetzung, Darstellung und dem Verhalten der entsprechenden Rhodan- und Halogensalze geht dies zur Genüge hervor; man kann also mit Recht den Rhodanrest „SCN“ als ein Analogon der Halogene auffassen. Hierfür spricht auch die Isomorphie, die sich bei den

Doppelsalzen der Metallrhodanide, bzw. Metallhaloide mit den entsprechenden Chinoliniumsalzen zeigt, und die zum ersten Male bei derartigen Verbindungen nachgewiesen wurde.

IV. Wie das Brom, zeigt auch der Rhodanrest eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung der Maximaltypen, wie vor allem die Verbindungen mit Phenylhydrazin, sowie die große Anzahl der Doppelsalze zeigen. Hieraus scheint auch hervorzugehen, daß der Charakter des mit dem Metallatom verbundenen Säurerestes für die Aufnahme der Anzahl Moleküle der organischen Base in Betracht kommt.

V. Das Metallatom selbst fällt bei der Bildung der Salze mit seinem verfügbaren Energiegehalte ins Gewicht,¹ indem die molekulare Zusammensetzung der Verbindungen auch von dem Metallatome abhängig zu sein scheint.

So zeigen fast alle Zinksalzadditionsprodukte mit Ausnahme eines Pyridinsalzes und der Verbindungen mit Phenylhydrazin die Zusammensetzung $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{R}$, während die Doppelsalze nach dem allgemeinen Typus $(\text{ZnX}_4)\text{R}_2$ zusammengesetzt sind.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Münster i. W. ausgeführt. Die kristallographische Untersuchung führte Herr HUGO im mineralogischen Institut der gleichen Universität aus. Wir wollen nicht verfehlen, den Direktoren beider Institute, Herrn Geh. Rat Prof. SALKOWSKI und Herrn Prof. BUSZ für das Interesse, welches sie an dieser Arbeit genommen haben, unseren Dank auszusprechen.

¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 261.

Münster, Chem. Institut d. Universität, und Berlin 22. Juli 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1905.