

Über die Hydrolyse wässriger Lösungen von Ammonium-rhodanid bei Gegenwart von Metallhydroxyden.

Von

HERMANN GROSSMANN.

Alle Ammoniumsalze, auch die starker Säuren, erleiden in wässriger Lösung, besonders bei höherer Temperatur, merkbare Hydrolyse. Diese läßt sich qualitativ leicht durch die saure Reaktion der Neutralsalzlösung erkennen und beruht auf der meist leichteren Flüchtigkeit des einen Hydrolysenproduktes, des Ammoniaks, gegenüber den Säuren. Quantitative Messungen über den Grad der Hydrolyse, die allgemein nach dem Schema



verläuft, sind erst in letzter Zeit, besonders durch NAUMANN und RÜCKER¹ angestellt worden nach einer Methode, welche zuerst NAUMANN und MÜLLER² beschrieben haben. Eine genaue Proportionalität zwischen dem Hydrolysegrad eines Ammoniumsalzes und der Stärke der ihm zugrunde liegenden Säure existieren übrigens nicht. Verhältnismäßig gering ist die Spaltung jedenfalls bei den stärksten anorganischen Säuren, der Salzsäure, der Bromwasserstoffsäure usw. und auch der Rhodanwasserstoffsäure. Ammoniumsalze schwächerer Säuren dagegen werden beim Abdampfen wässriger Lösungen relativ leicht zersetzt. So zerfällt eine Lösung von neutralem Ammoniumfluorid NH_4Fl sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak und liefert das saure Fluorid $\text{NH}_4\text{Fl.HFl}$. Auf diesem Zerfall beruht auch die seinerzeit von VON HELMOLT³ nachgewiesene Möglichkeit, Ammoniumdoppelfluoride auch äußerst schwacher Basen, wie

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 74 (1905), 249.

² Journ. prakt. Chem. [2] 74 (1905), 215.

³ Z. anorg. Chem. 3 (1893), 115.

z. B. Aluminiumhydroxyd, durch Kochen der Hydroxyde mit Ammoniumfluoridlösung zu erhalten, was dagegen bei den Ammonsalzen der starken Säuren mit diesen schwachen Basen nicht gelingt, wo die Hydrolyse meist unter 0.05% bleibt. (NAUMANN und RÜCKER.)

Viel weitgehender aber verläuft die hydrolytische Spaltung der Ammonsalze auch der starken Säuren, wenn man die Hydrolysenprodukte nicht auf physikalischem Wege (durch Fortkochen) entfernt, sondern sie auf chemischem Wege beseitigt, was durch Kochen der Lösungen mit Metallhydroxyden geschehen kann. Die Tatsache, daß Ammoniumsalze Oxyde, Metallhydroxyde und auch Carbonate in erheblichem Maße zu lösen vermögen, ist schon lange bekannt.¹ Über den Mechanismus dieser Reaktion, welche bei Anwesenheit verschiedener Metallhydroxyde durchaus nicht immer im gleichen Sinne verläuft, liegen aber verhältnismäßig wenige, zum Teil einander widersprechende Arbeiten vor. Die Einwirkung der Metallhydroxyde auf ein Ammoniumsalz kann nämlich in folgenden drei Richtungen verlaufen, falls man von dem vierten Fall absieht, wo praktisch überhaupt keine Reaktion eintritt.

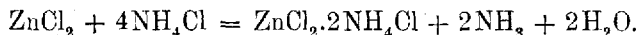


Auf diese Mannigfaltigkeit der Reaktionsmöglichkeiten bei einem Metallhydroxyd hat man bisher kaum Rücksicht genommen, sondern zu einseitig meist einen bestimmten Reaktionsverlauf als allein maßgebend betrachtet. Tatsächlich aber liegen Fälle vor, wo eine Superposition der verschiedenen Reaktionen eintritt. Ferner hat man mit Unrecht meist die Annahme gemacht, daß die Reaktionen der Hydroxyde des Magnesiums, Mangans, Zinks, Nickels, Kobalts und Kupfers auf Ammoniumsalze gleichmäßig nach einem Schema verlaufen, obwohl vereinzelte Beobachtungen in der Literatur vorlagen, welche dieser Ansicht widersprachen.

In seiner bereits zitierten Arbeit über Ammoniumdoppelfluoride schildert VON HELMOLTZ die Reaktion des Zinkhydroxyds auf Ammoniumchlorid in folgender Weise: Zinkoxyd treibt als eine starke(?) Base aus dem Salmiak Ammoniak aus, begibt sich an seine Stelle und bildet ein Doppelsalz, welches leicht löslich ist und beim Ver-

¹ Gmelin-Kraut, Handbuch (1872), II, 1, S. 569; vergl. auch Santi, *Bolletino farmaceutico* 43, p. 673; *Chem. Centrbl.* 1904 II, 1624.

dunsten der Lösung in krystallisierter Form gewonnen werden kann. Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Nun hat aber bereits früher ANDRÉ¹ in einer eingehenden Studie über Ammoniakadditionsprodukte und Oxychloride des Magnesiums und Zinks nachgewiesen, daß beim Kochen von Ammoniumchlorid mit Zinkoxyd nicht das Doppelchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ entstehe, sondern ein Ammoniakadditionsprodukt, dessen Zusammensetzung in fester Form je nach der Konzentration der Lösung und der Dauer des Erhitzens variierte. Hier lag also ein bisher nicht gelöster Widerspruch vor. Es sei noch erwähnt, daß die durchaus richtigen Angaben von ANDRÉ das Zinkoxyd nicht als eine starke Base erscheinen lassen, sondern als eine schwache, indem das Zinkion als ein Ion von schwacher Elektroaffinität sich mit NH_3 zu einem komplexen Ion vereinigt.

Angaben über die Einwirkung von Metallhydroxyden auf Ammoniumrhodanid liegen von FLEISCHER² vor, und diese Untersuchung zeigt im Gegensatz zu der gewöhnlich geäußerten Auffassung durchaus keine Übereinstimmung in dem Verhalten der Hydroxyde der von ihm untersuchten zweiwertigen Metalle. Diese ergänzungsbedürftigen Angaben von FLEISCHER bildeten nun den Ausgangspunkt meiner Studien und führten zu dem Ergebnis, daß in der Tat eine viel größere Mannigfaltigkeit in den Reaktionen der Metallhydroxyde auf Ammoniumrhodanid und wohl allgemein auf Ammonsalze besteht, als man bisher vermutete. Sie bilden insofern eine Bestätigung und Erweiterung der Arbeiten von W. HERZ,³ als sie zeigen, daß die Komplikation, auf welche dieser Forscher bei physikalisch-chemischem Studium der Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur traf, doch bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt werden können, und zwar durch die Untersuchung der Reaktionsprodukte, welche bei vollständiger Absättigung von Ammonsalzen und Metallhydroxyden in der Siedehitze erhalten werden können.

Um möglichst vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde stets die Einwirkung von frisch gefällten und gut ausgewaschenen Hydr-

¹ *Ann. chim. phys.* [6] **3** (1884), 85.

² *Lieb. Ann.* **179** (1875), 225.

³ *Z. anorg. Chem.* **20**, 243; **22**, 297; **23**, 222; **24**, 123; **38**, 138.

oxyden auf siedende 10%ige Lösungen von Ammoniumrhodanid studiert und solange gekocht, bis nichts mehr aufgenommen wurde, wobei das verdampfende Wasser während der Absättigung stets wieder ersetzt wurde. Hierbei wurden folgende Reaktionen beobachtet:

a) Es wurde sämtliches Ammonsalz zersetzt, so daß aus dem Filtrat die Rhodanide der Metalle, welche in Form ihrer Hydroxyde zur Reaktion gebracht wurden, im reinen Zustand erhalten werden konnten. Dies war der Fall bei den Alkalimetallen, den Metallen der alkalischen Erden, dem Lithium und dem Magnesium, d. h. bei denjenigen Elementen, welche im Sinne der ABEGG-BODLÄNDERSCHEN Auffassung als stark elektroaffin anzusehen sind. Besonders bemerkenswert ist diese Reaktion für das Magnesium, dessen Hydroxyd in reinem Wasser bekanntlich außerordentlich schwer löslich ist. Nach FLEISCHER sollten beim Magnesium ähnliche ammoniakhaltige Verbindungen wie beim Zink existieren, über die allerdings nähere Angaben von ihm nicht gemacht worden sind. Tatsächlich aber entsteht nur das schon von MEITZENDORF¹ auf anderem Wege erhaltene Magnesiumrhodanid $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

1.3300 g S ergaben 0.831 g MgSO_4 .

Für $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berechnet 11.81 % Mg, gefunden 12.02 % Mg.

Dieses Ergebnis, nach dem die oben geschilderte Reaktion beim Magnesium nicht zur Bildung von komplexen Ionen führt, steht auch in voller Übereinstimmung mit den Resultaten von LOVÉN² und HERZ und MUHS.³ Es liegen tatsächlich die Verhältnisse beim Magnesium einfacher als bei den anderen Metallen. Die größte Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion weist in chemischer Hinsicht das ebenfalls stark elektropositive zweiwertige Manganion auf. Allerdings führte die Reaktion des Manganhydroxyds auf Ammoniumrhodanid nicht zur Bildung von reinem Manganrhodanid, da immer noch, selbst bei längerem Kochen, in der Lösung unzersetztes Ammoniumrhodanid vorhanden war, das als ebenfalls leicht löslich von dem Mangansalz durch Krystallisation nicht getrennt werden konnte, aber das Molekularverhältnis $\text{Mn} : \text{SCN} = 1 : 2.4$ (anstatt 1 : 2) zeigte doch, daß hier weder ein Doppel- noch ein Komplexsalz ent-

¹ *Pogg. Ann.* 56, 63.

² *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 404.

³ *Z. anorg. Chem.* 38 (1903), 138.

standen war, daß demnach, wie zu erwarten, das stark elektropositive Manganion die größte Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion zeigte.

b) Ganz anders dagegen verliefen die Reaktionen der schwächer basischen Hydroxyde wie $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und AgOH . Wegen der geringeren Elektroaffinität dieser Metalle führte die Reaktion hier nicht zur Bildung der einfachen Metallrhodanide, sondern es entstanden entweder komplexe ammoniakhaltige Kationen oder rhodanhaltige Anionen oder auch beides zusammen.

I. Es entstand nur ein komplexes Kation. Dieser Fall trat ein beim Zink, wo in Übereinstimmung mit FLEISCHER nur das Ammoniakadditionsprodukt $\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ resp. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ isoliert werden konnte, während selbst die letzten Krystallisationen keine Spur eines Ammoniumdoppelrhodanids $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$ enthielten. Viel schwieriger als Zinkhydroxyd löste sich frisch gefälltes Kupferhydroxyd. Hier konnte aus dem Filtrat eine analog zusammengesetzte Verbindung $\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ resp. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ erhalten werden.¹

II. Es entstand nur ein komplexes rhodanhaltiges Anion. Eine derartige Reaktion beobachtete FLEISCHER beim Silber, wo er die durch Wasser zersetzliche Verbindung $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ isolierte; andererseits fand ich, daß die Reaktion von Kobaltoxydhydrat auf Ammoniumrhodanid in dieser Weise verläuft. Es lösten sich bei längerem Kochen größere Mengen des Hydroxyds zu einer roten Flüssigkeit, die beim Konzentrieren blau wurde. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich dann lange blaue Nadeln des schon von ROSENHEIM und COHN² beschriebenen Ammoniumkobalt-rhodanids $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus.

0.2402 g Substanz 0.5536 g BaSO_4
 0.3400 g „ 0.0505 g Co
 0.4753 g „ 24.5 $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 .

Für $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Ber. Co 14.79 NH_4 9.02 S 32.08
 Gef. „ 14.85 „ 9.28 „ 31.57

Die Isolierung dieser Verbindung auf dem oben beschriebenen Wege zeigt, daß die Angabe von TREADWELL,³ nach der das

¹ R. COHN, Inauguraldissertation, Berlin 1901, S. 52.

² Z. anorg. Chem. 27 (1901), 283.

³ Z. anorg. Chem. 26 (1901), 109.

wasserfreie Salz durch Auflösung in Wasser vollständig in die Komponenten gespalten wird, nicht ganz richtig ist.

III. Es entsteht ein komplexes Kation und ein komplexes Anion. Einen solchen Fall beschrieb FLEISCHER beim Quecksilber, wo er die beiden Verbindungen $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2(\text{SCN})_2$ Oxydimercuriammoniumrhodanid und $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ erhielt. Beim Cadmium wurden früher von mir die Verbindungen $[\text{CdNH}_3](\text{SCN})_2$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten;¹ beim Nickel gelang es zwar nicht auf dem geschilderten Wege gut charakterisierte Verbindungen zu erhalten, aber das Studium der Reaktion führte doch zur Isolierung von blaugrünen Ammoniakadditionsprodukten, welche allerdings nicht ganz scharf auf die Formel $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ stimmten und durch Wasser zersetzt wurden, und ferner von grünen, zerfließlichen Doppelrhodaniden. Daß man bei Anwendung passender Mengen Nickelrhodanid und Ammoniumrhodanid auch zu einer gut charakterisierten Doppelverbindung gelangen kann, haben früher ROSENHEIM und COHN² gezeigt. Ein gut charakterisiertes Ammoniakadditionsprodukt läßt sich dagegen mit Leichtigkeit aus der oben erwähnten Lösung gewinnen, wenn man die vom überschüssigen Nickelhydroxyd befreite Lösung mit konzentriertem Ammoniak zersetzt; dann entsteht die schön krystallisierte dunkelblaue Additionsverbindung $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Man vermeidet nach dieser bequemen Darstellungsmethode die vorherige Isolierung von Nickelrhodanid.

Hydroxyde schwach elektroaffiner Metalle, wie die des Berylliums, Aluminiums, dreiwertigen Eisens, Chroms, Wismuts, Zirkons, Thoriums und Zinns wirken auf Ammoniumrhodanid und andere Ammonsalze starker Säuren, selbst nach längerem Kochen, kaum ein. Es sind das ja auch diejenigen Hydroxyde, welche durch Ammoniak aus ihren Lösungen, selbst bei Gegenwart von Ammonsalzen, quantitativ gefällt werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Klassifizierung der wichtigeren anorganischen Hydroxyde in folgende drei Gruppen:³

1. Starke Basen, welche beim Kochen mit Ammonsalzen diese quantitativ zersetzen: NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, LiOH und $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

¹ *Berichte* 35 (1902), 2665.

² *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 293.

³ Es erscheint wohl berechtigt, die Ergebnisse auf andere NH_4 -Salze stabiler Säuren zu verallgemeinern.

2. Hydroxyde mittlerer Basizität, welche Ammoniakadditionsprodukte, Doppel- oder Komplexsalze oder beides beim Kochen mit Ammonsalzen bilden: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ag}(\text{OH})$.

3. Schwache Basen, welche auf Ammonsalze wenig oder überhaupt nicht einwirken: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Th}(\text{OH})_4$ und $\text{Zr}(\text{OH})_4$ und andere.¹

Eine Bestimmung der Basizität innerhalb der einzelnen Gruppen ist nach dem hier geschilderten Verfahren, welches nur die Endprodukte berücksichtigt, nicht möglich; dagegen dürfte ein vergleichendes Studium der unter wechselnden aber ungleich analogen Umständen bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit (Ammoniakentwicklung nach einer bestimmten Zeit, bei genau bestimmter Konzentration und bestimmter Temperatur) und darüber Aufschluß geben können, wenn auch nicht verhehlt werden soll, daß die Superposition mehrerer Vorgänge wie beim Quecksilber, Cadmium und Nickel eine definitive Entscheidung auf diesem Wege sehr erschweren dürfte.

Die vorliegenden Versuche sind vor 6 Jahren im chemischen Institut der Universität Münster ausgeführt worden, eine Veröffentlichung unterblieb aber bisher aus äußeren Gründen.

¹ Ein analoges Verhalten wie die Hydroxyde zeigen nach den Untersuchungen von CLERMONT (*Compt. rend.* 85 (1877), 37 und 88 (1878), 973) auch die Sulfide. Es ergab sich beim Studium der Reaktion von Sulfiden auf NH_4Cl -Lösungen ein weitgehender Parallelismus zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit.

Münster, Chemisches Institut der Universität.