

Über Chromiake.

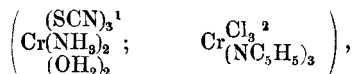
Von

P. PFEIFFER.

II. Abhandlung.

A. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze.

Während unter den Aminadditionen an Chromsalze schon zahlreiche Monacidverbindungen vorhanden sind, außerdem auch einige Triacidokörper

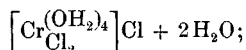


fehlten bisher vollständig Chromiake mit zwei direkt an das Chromatom gebundenen negativen Resten,³ obgleich derartige Diacidosalze im

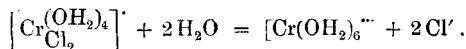
¹ NORDENSKJÖLD, *Zeitschr. anorg. Chem.* **1**, 137; WERNER und RICHTER, *Z. anorg. Chem.* **15**, 253.

² Siehe PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **24**, 282; *B.* **33**, 2689. Das *Z. anorg. Chem.* **24**, 283 erwähnte Verhalten einer Lösung von CrCl_3Py_3 in Py gegenüber NH_3 ist dahin zu modifizieren, daß mit einer konz. wässrigen NH_3 -Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein krystallinischer grüner Niederschlag entsteht; erwärmt man dann, so bildet sich eine rotviolette Lösung, aus der mit Alkohol ein blauvioletter Niederschlag ausfällt.

³ Wie neuerdings WERNER und GUBSER festgestellt haben, stellt das längst bekannte grüne Chromchloridhexahydrat ebenfalls ein Diacidosalz dar:



doch ist dasselbe in wässriger Lösung bei weitem labiler, als die unten beschriebenen Dirhodanatosalze. Die anfangs rein grüne Lösung desselben färbt sich allmählich violett, indem das Ion $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]^+$ übergeht in $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$:



Gegensatz dazu beim Kobalt äußerst zahlreich und gut charakterisiert sind.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Triäthylendiaminchromsalze beobachtete ich nun eine Reaktion, welche es gestattet, auf verhältnismäßig einfache Weise zu einer hierhergehörigen Körperreihe zu gelangen. Erhitzt man Triäthylendiaminchromrhodanid längere Zeit auf etwa 130°, so verliert es sein Molekül Wasser und ein Molekül Äthylendiamin und geht so über in einen Körper von der Zusammensetzung: $\text{Cr en}_2(\text{SCN})_3$.

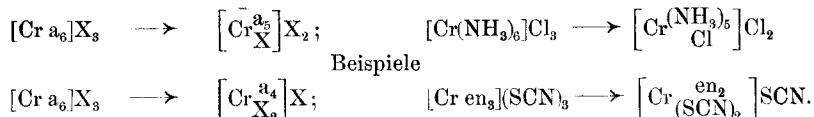
Wie die weitere Untersuchung ergeben hat, kommt diesem Salz die erwartete Konstitutionsformel $\left[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2 \right] \text{SCN}$ zu, so daß ihm nach der WERNER'schen Nomenklatur der Name Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid gegeben werden muß. Entsprechend dieser Formel kann man eine Rhodangruppe leicht durch verschiedene Säurereste ersetzen, und in den so entstehenden Salzen $\left[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2 \right] \text{X}$ lassen sich durch die Eisenchloridreaktion, wenigstens in der frisch bereiteten Lösung, keine Rhodanionen mehr nachweisen, so daß die noch vorhandenen beiden Rhodangruppen Bestandteile eines komplexen Radikals sein müssen. Da ferner auch die typischen Reaktionen des Cr^{III} -Ions und des Äthylendiamins nicht zum Vorschein kommen, wohl aber die der negativen Reste X, so haben wir in der obigen Verbindung das komplexe Radikal $\left[\text{Cr}^{\text{en}_2}(\text{SCN})_2 \right]^{\text{I}}$ anzunehmen, in welchem nach der WERNER'schen Theorie sowohl die en-Moleküle, wie auch die SCN-Gruppen direkt mit dem Chromatom verbunden sind. In Übereinstimmung damit haben bei dem Nitrat und Chlorid der Reihe ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung Spaltung in zwei Ionen ergeben.



Unentschieden muß noch bleiben, ob in diesen Salzen die intraradikalen Rhodangruppen durch das Schwefel- oder das Stickstoffatom mit dem Chromatom verbunden sind, ob also Repräsentanten der Rhodanato- oder Isorhodanatoverbindungen vorliegen (entsprechend den Rhodanestern und Senfölen). In dieser Richtung angestellte Versuche, durch Oxydation der Salze die Frage zu entscheiden, verliefen bisher ergebnislos. Bekanntlich ist es WERNER

und BRÄUNLICH¹ vor kurzem gelungen, beim Kobalt beide Verbindungsreihen darzustellen und durch Oxydation mit Chlor ihre spezielle Konstitution zu ergründen.

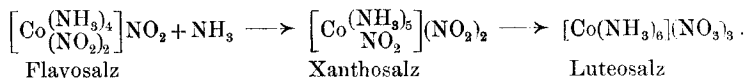
Bemerkenswert ist der durch einfaches Erhitzen bewerkstelligte leichte Übergang von Hexaminsalz in Diacidotetraminsalz, welcher bisher weder beim Kobalt noch beim Chrom beobachtet worden ist. Während man Hexaminkobaltsalze überhaupt noch nicht durch Abbau in experimentelle Verbindung mit Acidoreihen hat bringen können,² war es bisher beim Chrom nur möglich zu Monacidopentaminsalzen zu gelangen, und zwar erhielt JÖRGENSEN³ aus $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, dem Hexamminchromchlorid, durch Behandeln mit Salzsäure $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_{5/5}^{\text{Cl}}]\text{Cl}_2$: Chlorpentaaminchromchlorid, analog aus dem Bromid das zugehörige Bromosalz. Es lassen sich also nun experimentell die folgenden beiden Reaktionen durchführen:



Von den allgemeinen Eigenschaften der Rhodanatosalze mag erwähnt werden, daß sie alle orangerote, gut krystallisierte Körper darstellen, welche gegen Lackmus neutral reagieren. In wässriger Lösung zeigen sie folgende interessante Umwandlung. Löst man z. B. reines Rhodanatochlorid in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf und läßt die Lösung freiwillig verdunsten, so scheidet sich zunächst in kompakten durchsichtigen Krystallen krystallisiertes Chlorid aus, dann aber nadelförmige bis prismatische Gebilde, welche nach Analyse und Eisenchloridreaktion „Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid“ darstellen; schließlich bleibt eine rotviolette Masse zurück. Dieselbe Erscheinung kann man beim Bromid und Nitrat beobachten. Ausserdem wurde gefunden, daß eine reinwässrige Lösung der Rhodanatosalze, die anfangs eine orange Farbe besitzt, sich auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich tief orangerot färbt und dann die Eisenreaktion auf Rhodanionen giebt. Aus den Salzen

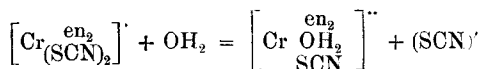
¹ *Z. anorg. Chem.* **22**, 123.

² Dagegen ist der umgekehrte Prozeß bereits von JÖRGENSEN in der Nitritoreihe durchgeführt worden:

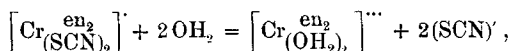


³ *Journ. prakt. Chem.* [2] **30**, 1.

$\left[\text{Cr}(\text{SCN})_2^{\text{en}_2}\right]\text{X}$ entsteht demnach durch die Einwirkung des Wassers zum Teil $\left[\text{Cr}(\text{SCN})_2^{\text{en}_2}\right]\text{SCN}$. Auf Grund der Ionentheorie läßt sich folgende Erklärung dieser Erscheinung geben: Durch Aufnahme von Wasser spalten die Ionen $\left[\text{Cr}(\text{SCN})_2^{\text{en}_2}\right]^+$ allmählich Rhodanreste ab und zwar nach der Gleichung:



oder



so daß wir also in der Lösung unter anderen die Ionen $\left[\text{Cr}(\text{SCN})_2^{\text{en}_2}\right]$ und $(\text{SCN})'$ haben. Da nun das Dirhodanatorhodanid sehr schwer löslich ist, so wird schon nach geringer Wassereinwirkung für seine Ionen das Löslichkeitsprodukt erreicht sein und das Rhodanid also ausfallen.

Eine ähnliche Umwandlung konstatierten WERNER und BRÄUNLICH¹ bei den Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen, als sie ihre wässrige Lösung mit Ammoniak erwärmten. Wasser allein war in diesem Falle ohne Einfluß, so daß sich also die Rhodanatokobaltsalze den analogen Chromsalzen an Beständigkeit überlegen erweisen, wie es ja auch bei den Luteosalzen beider Metalle der Fall ist.

Noch in einer anderen Beziehung unterscheiden sich die orange-farbenen Dirhodanatochromsalze von den rubinroten Kobaltanalogen. Das Chlorid und Bromid der ersteren Reihe sind nämlich befähigt, sehr labile saure Salze zu geben, welche bei den Dirhodanatokobaltsalzen bisher nicht beobachtet sind, wohl aber von JÖRGENSEN bei dem Dichloro- und Dibromodiäthylendiaminkobaltsalzen und den Dichlorotetrapyridinrhodiumsalzen; in letzteren Fällen sind sie jedoch bedeutend stabiler.

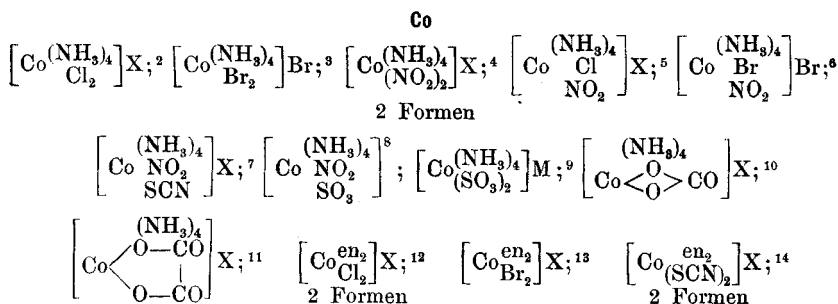
Dagegen finden wir sonst vielfache Übereinstimmung im Verhalten beider Reihen, so vor allem in der Schwerlöslichkeit der Nitrate,² in vielen Fällungsreaktionen und in der Fähigkeit der

¹ WERNER und BRÄUNLICH, *Z. anorg. Chem.* **22**, 135.

² Diese Erscheinung beobachtet man häufig bei Metallammoniaksalzen und steht dieselbe nicht im Einklang mit der ABEGG-BODLÄNDER'schen Theorie der komplexen Verbindungen.

Salze Silbernitrat zu addieren, welche letztere Eigenschaft sich nach der Untersuchung von WERNER und MÜLLER¹ auch bei den Monorhodanatokobaltischen vorfindet.

Bevor auf den experimentellen Teil eingegangen wird, soll noch eine kurze Aufzählung sämtlicher bisher bekannter Diacidosalze dreiwertiger Metalle gegeben werden. Vom Kobalt leiten sich bisher nicht weniger als 35 Reihen ab; außerdem existieren noch je eine beim Rhodium und Iridium, und mit der vom Verfasser untersuchten nunmehr drei beim Chrom.



¹ WERNER und MÜLLER, *Z. anorg. Chem.* **22**, 110.

² GIBBS und GENTH, *Researches of the Ammonia Cobalt-Bases*, Washington 1856.

ROSE, *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen*, Heidelberg 1871.

VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1882**, 1897.

WERNER und KLIEN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 28; JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 415.

³ WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 46.

⁴ Croceoreihe: GIBBS, *Proc. Am. Acad.* **10**, 2; **11**, 1. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* **97**, 412.

JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 159; **7**, 306; **17**, 468.

Flavoreihe: JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 162; **17**, 472.

⁵ JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 195.

⁶ WERNER und KLIEN, *Z. anorg. Chem.* **22**, 122.

⁷ WERNER und KLIEN, *Z. anorg. Chem.* **22**, 111.

⁸ HOFMANN und REINSCH, *Z. anorg. Chem.* **16**, 393.

⁹ HOFMANN und REINSCH, *Z. anorg. Chem.* **16**, 383; WERNER und GRÜGER, *Z. anorg. Chem.* **16**, 412.

¹⁰ JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **2**, 284.

¹¹ JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **11**, 429.

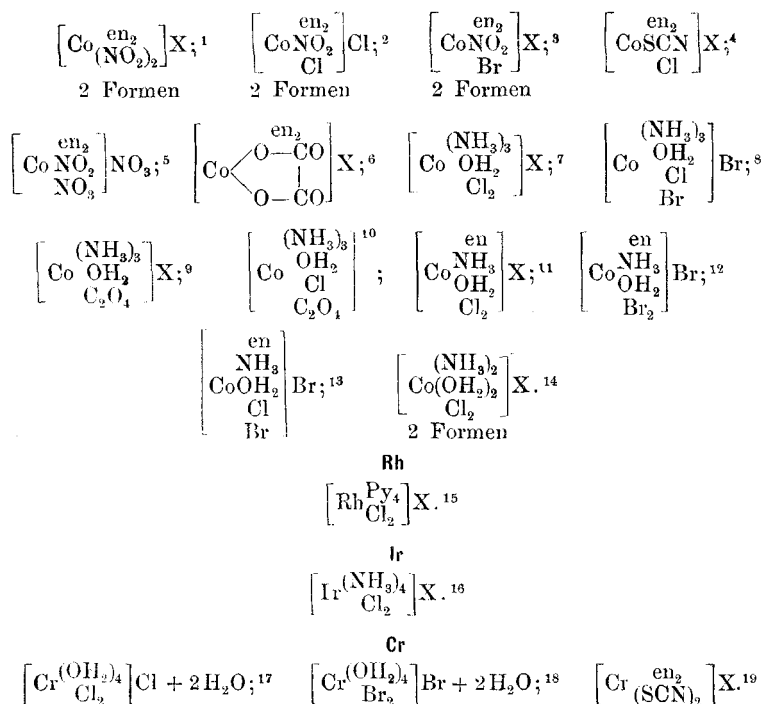
¹² Praseosalze: JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39**, 15. 41. 440.

Violeosalze: JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 448.

¹³ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 442.

¹⁴ Diisorhodanato: WERNER und BRÄUNLICH, *Z. anorg. Chem.* **22**, 127.

Dirhodanato: WERNER und BRÄUNLICH, *Z. anorg. Chem.* **22**, 141.



¹ WERNER und HUMPHREY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1719; GRÜN, STÜNCI, Dissertationen, Zürich 1901.

² 1.6-Reihe WERNER, A., *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1733; 1.2-Reihe, WERNER u. GERB, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1739.

³ BERL, Dissertation, Zürich 1901.

⁴ WERNER und BRÄUNLICH, *Z. anorg. Chem.* **22**, 154.

⁵ GRÜN, Dissertation, Zürich 1901, S. 43.

⁶ WERNER und VILMOS, *Z. anorg. Chem.* **21**, 150.

⁷ WERNER und MIOLATI, *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 517.

WERNER, *Z. anorg. Chem.* **8**, 161; JÜRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 417; **17**, 475.

⁸ GRÜN, Dissertation, Zürich 1901, S. 50.

⁹ BINDSCHIEDLER, Dissertation, Zürich 1901, S. 45.

¹⁰ WERNER, *Z. anorg. Chem.* **15**, 163.

¹¹ GRÜN, Dissertation, Zürich 1901, S. 31.

¹² GRÜN, Dissertation, Zürich 1901, S. 36.

¹³ GRÜN, Dissertation, Zürich 1901, S. 34.

¹⁴ WERNER, *Z. anorg. Chem.* **15**, 166.

¹⁵ JÜRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **27**, 478; **39**, 25.

¹⁶ PALMAER, *Z. anorg. Chem.* **13**, 211.

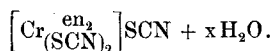
¹⁷ WERNER und GUBSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1594.

¹⁸ GUBSER, Dissertation, Zürich 1900, S. 49.

¹⁹ Siehe diese Abhandlung.

Experimentelles.

1. Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid



Als Ausgangsmaterial dient $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3$. Die Darstellung dieses Körpers ist im wesentlichen die in der vorigen Abhandlung¹ angegebene, jedoch kann man durch folgende Modifikation dieselbe etwas bequemer gestalten. Das mit absolutem Alkohol gefällte rohe Chlorid wird nicht vollständig trocken gesaugt (was sehr langwierig ist), sondern die noch mit Alkohol durchtränkte feuchte gelbe Masse mit so viel Wasser versetzt, daß ein dicker Brei entsteht. Erwärmt man nun schwach, so geht das Produkt mit gelbroter Farbe in Lösung; letztere wird schnell filtriert und dann das Filtrat auskrystallisieren gelassen. Auf dem Filter bleibt ein wenig des schon früher² erwähnten und weiter unten genauer beschriebenen roten Äthylendiaminrhodosochlorids zurück. Zur weiteren Verarbeitung ist das sich bald ausscheidende Chlorid schon rein genug. Auf diese Weise wurden aus 130 g Chromchloridpyridin und 100 g wasserfreiem Äthylendiamin 89.2 g krystallisiertes Luteochlorid erhalten. (Die Einwirkung von CrCl_3Py_3 auf en wurde in 6 Portionen durchgeführt.) Das Luteochlorid wird dann weiterhin nach den in der vorigen Abhandlung gegebenen Angaben³ in das zugehörige Rhodanid umgewandelt. Es sollen hier nur einige Ausbeuten angeführt werden: 86.7 g $(\text{Cren}_3)\text{Cl}_3 \cdot 3\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ gaben 94.0 g rohes Rhodanid, letzteres durch Umkrystallisieren 64.7 g gut krystallisiertes Produkt; ein anderes Mal 61.2 g Chlorid 74 g Rohprodukt und dieses 47.4 g an Krystallen.

Erhitzt man nunmehr das so gewonnene Luteorhodanid, $[\text{Cren}_3](\text{SCN})_3 + \text{H}_2\text{O}$, auf etwa 130° , so verliert es langsam an Gewicht, bis die Gewichtsabnahme annähernd dem Verlust von en + H_2O entspricht. Weiteres Erhitzen bewirkt dann nur noch eine sehr geringe Gewichtsdivergenz (10,6 g Substanz z. B. verloren nach einigen Tagen 18.0% an Gewicht, berechnet 18.3%; als dann weiter 8 Stunden erwärmt wurde, betrug die Gewichtsabnahme nunmehr 2 mg). Der so entstandene, gleichmäßig gelblichrot gefärbte Körper wird mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert,

¹ Z. anorg. Chem. 24 (1900), 286.

² Z. anorg. Chem. 24, 287.

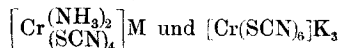
³ Z. anorg. Chem. 24, 294.

und die Konzentration so gewählt, daß erst nach vollständigem Erkalten der Lösung das Rhodanid langsam auszukrystallisieren beginnt. Auf diese Weise erhält man die gewünschte Substanz in langen, stark glänzenden Nadeln, die meist sehr flach sind und sich dann häufig zu breiten Gebilden aneinanderlagern, an denen man die Trennungslinien der einzelnen Nadeln noch sehr gut erkennen kann. Krystallisiert die Lösung sehr langsam aus, so gewinnt man oft mehr prismatische Nadeln, die dann im Gegensatz zu den flachen durchsichtig sind (aber bei schnellem Auskrystallisieren ebenfalls in die flache Modifikation übergehen). Ausbeute aus 3 g Rohprodukt 1.92 g krystallisiertes Salz.

In Wasser ist das Rhodanid, namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, schwer löslich und zwar mit gelbroter Farbe; ist die Lösung verdünnt, so hat sie im durchgelassenen Licht einen Stich ins rosa. Viel leichter löst sich der Körper (mit gelbroter Farbe) in konzentrierter Schwefelsäure und in Pyridin;¹ aus letzterer Lösung scheiden sich beim Verdunsten orangefarbene, flache Nadeln ab. Außerdem löst er sich in wasserhaltigem wie wasserfreiem Zustande mit gelbroter Farbe gut in Acetonitril, welche Lösung sich beim Kochen tiefrot färbt, beim Erkalten jedoch wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Ferner ist das wasserfreie Rhodanid noch löslich in käuflichem Piperidin und in Methylalkohol, in der Wärme in Glycerin (mit oranger Farbe, welche beim Kochen bald über braun und grau in grün übergeht) und ein wenig in absolutem Alkohol, dagegen in der Kälte und Wärme unlöslich in Chloroform, Benzol und Amylalkohol.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Rhodanids auf dem Wasserbade, so färbt sie sich bald rot und nach einiger Zeit scheiden sich Chromhydroxydflocken aus, während die Mutterlauge rosa gefärbt erscheint. Diese Färbung verschwindet erst bei längerem (einige Stunden) Erhitzen. Ähnliches Verhalten zeigt der Körper gegen konzentriertes Ammoniak. Die anfangs orangefarbene Lösung nimmt beim Erwärmen bald eine im durchgelassenen Licht amethystfarbene, im reflektierten grünlichgraue Färbung an; schließlich scheiden sich auch hier Chromhydroxydflocken aus, indem die Lösung farblos wird. Gegen Silbernitrat zeigt eine wässrige Rho-

¹ Es wurde ferner konstatiert, uals die Rhodanatochromsalze



sich ebenfalls leicht in Pyridin lösen.

danidlösung dasselbe Verhalten wie eine solche der analogen Dirhodanatokobaltsalze. Man erhält einen gelblich fleischfarbenen Niederschlag und eine farblose Lösung, woraus hervorgeht, daß sich Silbernitrat zu einer komplexen Verbindung mit $\left[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2} \right]$ vereinigt. Diese Verbindung ist jedoch sehr unbeständig (unbeständiger als die Co-Verbindung); schon beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich schnell und vollständig unter Abscheidung von Rhodansilber und Bildung einer roten bis rosaroten Lösung.

Behandelt man das Rhodanid mit 50%igem Hydrazin, so löst es sich zunächst orangefarben auf, welche Farbe beim Erhitzen über tiefrot, rotbraun in violettstichiges rotbraun übergeht.

Über das Verhalten gegen Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure und konzentrierte Schwefelsäure siehe weiter unten.

Analyse.

Leider war es mir nicht möglich, bei den Rhodanatosalzen exakte Chrombestimmungen auszuführen. Durch einfaches Erhitzen der Substanz bis zur Bildung von Cr_2O_3 , mit oder ohne Zusatz von Ammoniak oder Schwefelsäure, wurden regelmäsig um etwa 0.5% zu hohe Werte erhalten; auch Versuche, dadurch zum Ziel zu gelangen, daß die wässrige Lösung nach Zusatz von Ammoniak bis zur vollständigen Abscheidung von Chromhydroxyd gekocht wurde, ergaben kein genaues Resultat. Ebenso wenig konnten exakte Resultate erhalten werden, als zunächst die wässrige Lösung zur Zerstörung des Rhodans mehreremale mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, darauf die geringen Mengen gebildeten Chromats mit Alkohol und Salzsäure reduziert, die Flüssigkeit wieder zur Trockene verdampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Chromhydroxyd mittels Ammoniak ausgefällt wurde. Die Resultate waren auch hier immer um etwa 0.5% zu hoch. Nach einer Privatmitteilung von HALBAN¹ trifft man bei Monorhodanatochromsalzen auf ähnliche Schwierigkeiten.

H₂O-Bestimmungen: Zahlreiche ausgeführte Wasserbestimmungen zeigen, daß das aus wässriger Lösung umkrystallisierte Rhodanatorhodanid zunächst einen Wassergehalt aufweist, der zwischen dem für 1 H₂O und 2 H₂O berechneten liegt. Läßt man dieses Produkt längere Zeit an freier Luft liegen, so verliert es seinen Wassergehalt vollständig. Beispiele:

¹ Siehe dessen demnächst erscheinende Dissertation.

1. 0.7494 g zum zweiten Male umkrystallisiertes Rhodanid (teilweise durchsichtige Nadeln) wurden rasch zwischen Filtrierpapier getrocknet und verloren dann 0.0893 g H_2O ; gef.: 11.92 % H_2O .

2. 1.6422 g Rhodanid (2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Mutterlauge) verloren im Verlaufe von 1—2 Tagen an der Luft 0.1943 g H_2O und dann bei 100° noch 0.0120 g; gef.: 11.83 + 0.8 % H_2O .

3. 0.1159 g eines Produktes, welches 3 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit der Mutterlauge war, verlor an der Luft im Verlaufe einer Woche 0.0112 g H_2O , bei 110° dann noch 0.0020 g; gef.: 11.4 % H_2O .

4. 0.3081 g, welche etwa 10 Minuten an der Luft lagen, zeigten noch einen Wassergehalt von 9.8 % H_2O .

Für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN} + \text{H}_2\text{O}$ berechnet sich 9.4 %.

Für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN} + 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet sich 13.5 %.

Diese Resultate wurden im Wintersemester 1900—1901 in Zürich erhalten. Eigentümlicherweise konnte die starke Gewichtsabnahme an der Luft im vorhergehenden Sommersemester (in Würzburg) nicht beobachtet werden. Bei 100° entwässerte Proben nahmen im Gegenteil damals an freier Luft wieder Wasser auf, und zwar bis etwa $1-1\frac{1}{2}$ Moleküle angelagert waren.¹ Auch diese wasserhaltigen Proben verloren im Wintersemester ihren Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur wieder vollständig. Diese Sachlage ist vielleicht so zu erklären, daß damals in Würzburg ein relativ großer Wasserdampfdruck herrschte.

Analyse des wasserfreien Salzes.

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. 0.1168 g gaben 29.9 ccm Stickstoff bei 749 mm und 24.5° . | } feucht
ge-
messen. |
| 2. 0.1137 g gaben 27.55 ccm Stickstoff bei 754 mm und 15.4° . | |
| 3. 0.1330 g gaben 32.75 ccm Stickstoff bei 747 mm und 17.4° . | |
| 4. 0.1027 g gaben 0.1479 g AgSCN . | |
| 5. 0.1126 g gaben 0.1628 g AgSCN . | |
| 6. 0.1467 g gaben 0.2092 g AgSCN . | |
| 7. 0.1543 g gaben 0.3143 g BaSO_4 (die Substanz wurde im Einschmelzrohr mit HNO_3 erhitzt). | |
| 8. 0.1101 g gaben 0.0527 g H_2O und 0.0999 g CO_2 . | |
| 9. 0.1115 g gaben 0.0517 g H_2O und 0.0999 g CO_2 . | |

Gefunden:

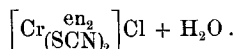
Berechnet für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$:

1. 28.20	2. 28.11	3. 28.02	28.32 % N
4. 50.40	5. 50.59	6. 49.90	50.27 „ SCN
	7. 27.92		28.03 „ S
8. 24.75	9. 24.43		24.27 „ C
5.3	5.15		4.6 „ H.

¹ Siehe die kurze Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2686.

Zur Rhodanbestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, und dann mit einem Überschufs von Silbernitrat und einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Flüssigkeit und Niederschlag wurden dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung sich grün gefärbt hatte; das zunächst entstandene Silbernitratadditionsprodukt war dann vollständig zersetzt und es hatte sich reines AgSCN ausgeschieden. Dieses wurde durch ein gewogenes Filter filtriert.

2. Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid.



5 g rohes Rhodanid werden so lange mit 70—80 ccm konzentrierter Salzsäure schwach erwärmt, bis fast alles in Lösung gegangen ist; dann wird durch Glaswolle filtriert. Im Filtrat krystallisieren bald stark glänzende, orangegelbe Nadeln aus, welche aus saurem Chlorid bestehen. Diese werden mit Alkohol gehörig gewaschen, verlieren dabei ihren Glanz und reagieren nunmehr neutral gegen Lackmus. Es wurden so 2.55 g Chlorid erhalten, ein anderes Mal aus 2 g Rhodanid 1.42 g Chlorid und aus 5 g 3.44 g. Zur weiteren Reinigung löst man das säurefreie Chlorid in warmem Wasser auf, filtriert rasch ab und läßt die Lösung erkalten. Der Lösungsprozeß muß möglichst schnell erfolgen, auch darf die Flüssigkeit nicht zu stark erwärmt werden, da sonst ein großer Teil des Chlorids in der oben angegebenen Weise unter Rhodanidbildung zersetzt wird und man kein einheitliches Produkt erhält. Das sich bald abscheidende Chlorid erscheint in Form von orangeroten, kompakten Krystallen von meist rhombischem Umriss. Die Verluste beim Umkrystallisieren sind sehr groß. Aus 1 g mit Alkohol säurefrei gewaschenem Chlorid wurden 0.53 g, ein anderes Mal aus 1.4 g Chlorid 0.84 g schön krystallisiertes Salz erhalten, welches keine Spur einer Rhodanreaktion zeigte.

Das Verhalten des Chlorids in wässriger Lösung charakterisieren folgende Versuche:

Eine reine Chloridlösung (ohne Eisenchloridreaktion) wurde etwa 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt; beim Erkalten schieden sich dann in großer Menge Nadeln ab, welche nach Analyse (siehe unten) und Fe-Reaktion aus Dirhodanatorhodanid bestanden; liefs man die Lösung dann weiter eindunsten, so erhielt man ein Gemenge von Chlorid und Rhodanid. Ein ähnliches Resultat

ergab sich, als eine Chloridlösung im Reagensglase kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde.

Eine andere Probe, welche etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt wurde (sie war dann tief orangerot gefärbt), gab beim Abkühlen weder Chlorid- noch Rhodanidabscheidung; dampfte man zur Trockene ein, so blieb eine tiefrote Masse zurück. Die wässrige Lösung derselben gab mit Jodkalium einen blau-violetten Niederschlag, mit Bromkalium nichts.

Etwa 1 g Chlorid wurden in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung langsam innerhalb 8 Tagen verdunsten gelassen; neben Chloridkrystallen wurde auch diesmal wieder Rhodanid erhalten und zwar in Form kurzer, prismatischer, durchsichtiger Krystalle, welche, in möglichst wenig Wasser gelöst und schnell auskrystallisieren gelassen, in den charakteristischen, flachen Nadeln erschienen. Die Mutterlauge der letzten Krystallisation (violettstichig tiefrot gefärbt) hinterließ ein Gemisch von orangen Krystallen und einer rotvioletten Masse.

Hiermit stimmt überein, daß eine wässrige Lösung des Chlorids, die anfangs keine Spur einer Rhodanreaktion gab, sich nach tagelangem Stehen merklich rotstichiger färbte und dann eine deutliche Rhodanreaktion zeigte. Zusatz von Salzsäure verhinderte die Zersetzung nicht.

Ebenso wie durch Wasser wird das Chlorid auch durch konz. Salzsäure zersetzt. Erwärmt man festes Chlorid mit konz. Salzsäure, so geht es zunächst mit oranger Farbe in Lösung, diese färbt sich jedoch bald rotbraun und dann rotviolett; beim Eindampfen bleibt ein violetter Rückstand, der an der Luft zerfließlich und in konz. Salzsäure äußerst leicht löslich ist. Wird eine wässrige Lösung des Chlorids mit etwas Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sie sich bald rotviolett und nimmt schließlich die bekannte Farbe der gewöhnlichen Chromsalzlösungen an.

Gegen Reagentien zeigt eine konz. Chloridlösung folgendes Verhalten:

Konz. HCl: fällt bald in reichlicher Menge einen gelborangefarbenen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus meist rhombisch umgrenzten Krystallen besteht.

Konz. HBr: fällt sofort einen gelborangen krystallinischen Niederschlag, der wenig einheitlich aussieht (Nadeln, Rhomben u. s. w.).

Verd. HNO_3 : (1 Teil konz. HNO_3 + 3 Teile H_2O) giebt einen aus centimeterlangen, flachen, blättchenförmigen Nadeln bestehenden, gelborangen Niederschlag.

Konz. H_2SO_4 : giebt langsam lange, prismatische Nadeln (unter dem Mikroskop durchsichtig).

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$: (in 20 l ein Grammolekül) wenig eines krystallinischen gelben Niederschlags.

Pikrinsäure in konz. Lösung giebt einen aus mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag.

KJ: in konz. Lösung sofort einen krystallinischen Niederschlag, der aus unregelmäßig miteinander verwachsenen, wenig charakteristischen, prismenförmigen Krystallen besteht.

KBr: giebt in konz. Lösung nach kurzer Zeit einen glänzend orangegelben krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskop erkennt man meist rhombisch umgrenzte Krystalle.

KNO_3 : gelben, krystallinischen Niederschlag.

KCyS: erzeugt sofort in großer Menge einen aus blättchenförmigen, gelbroten Nadeln bestehenden Niederschlag (derselbe giebt alle Dirhodanatorhodanidreaktionen).

$(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$: in konz. Lösung langsam, rascher beim Reiben orangefarbenen krystallinischen Niederschlag.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (analytisches Reagens) sofort eine aus kleinen orangefarbenen Nadeln bestehende Fällung.

$[\text{MnCy}_6]\text{K}_3$: beim Eintragen sofort eine gelblichrote Fällung.

$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$: sofort in reichlicher Menge einen roten Niederschlag.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{Na}$: in konz. Lösung sofort einen gelben, aus ganz kleinen Nadelchen bestehenden Niederschlag.

Oxalsäure konz., **$[\text{FeCy}_6]\text{K}_4$** in konz. Lösung, **$[\text{FeCy}_6]\text{K}_3$** in konz. Lösung oder fest, **K_2CrO_4** in konz. Lösung, **FeCl_3** analytisches Reagens, geben keine Reaktion.

Analyse.

1. des durch Zersetzung des Chlorids gewonnenen Rhodanids:

0.0830 g Substanz ergaben 0.0396 g H_2O und 0.0734 g CO_2 .

Gefunden:	Berechnet für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$:
24.12	24.27 % C.
5.3	4.6 „ H.

2. H₂O-Bestimmung des Chlorids:

1. 0.1219 g gaben bei 110° 0.0060 g H₂O.
2. 0.1084 g gaben bei 110° 0.0060 g H₂O.
3. 0.4715 g gaben bei 110° 0.0272 g H₂O.

Gefunden:			Berechnet für $\left[\text{Cr}_{\text{(SCN)}_2}^{\text{en}_2} \right] \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$:
1. 4.92	2. 5.54	3. 5.8	5.3 % H ₂ O

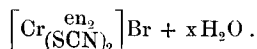
3. Analyse des wasserfreien Chlorids:

1. 0.1346 g gaben 30.87 ccm N; Druck 751 mm; Temp. 18.4°. } Feucht
2. 0.0898 g gaben 20.4 ccm N; Druck 752.5 mm; Temp. 16.4°. } gemessen.
3. 0.1299 g gaben 0.1892 g AgSCN + AgCl (Ausführung siehe Analyse des Rhodanids).
4. 0.1424 g gaben 0.2100 g AgSCN + AgCl.
5. 0.1461 g gaben 0.2161 g AgSCN + AgCl.
6. 0.1400 g des AgSCN + AgCl-Gemisches von 3. wurden im Chlorstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Gewichtsabnahme 0.0143 g.
7. 0.1306 g von Nr. 4., ebenso behandelt, verloren 0.0128 g.
8. 0.1478 g von Nr. 5., ebenso behandelt, verloren 0.0150 g.
9. 0.0512 g gaben 0.0413 g CO₂.
10. 0.0960 g gaben 0.0772 g CO₂ und 0.0476 g H₂O.

Gefunden:			Berechnet für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}$:
1. 26.12	2. 26.18		25.96 % N
3. 46.41	4. 46.86	5. 47.17	46.79 „ SCN + Cl
9. 21.99	10. 21.93		22.22 „ C
	5.52		4.94 „ H

Gefunden:			Gewichtsverlust berechnet nach der Reaktion: $2 \text{AgSCN} + \text{AgCl} \rightarrow 3 \text{AgCl}$:
6. 10.21	8. 10.15	7. 9.80	9.53 %

3. Dirhodanatodiäthylendiaminchrombromid.



Rohes Rhodanatorhodanid löst sich beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.4) unter starker Gasentwicklung zu einer orangeroten Flüssigkeit auf. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem Aggregat stark glänzender, leuchtender, rotoranger, langer Nadeln, deren Mutterlauge stark rot gefärbt ist. Dieser Körper stellt ein unbeständiges saures Bromid dar, welches seinen Bromwasserstoffgehalt schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Waschen mit Alkohol verliert. (Die Krystalle werden dann matt.) Erhitzt man es auf 120°, so entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz.

Eine fast konzentrierte Lösung des sauren Bromids (es ist in Wasser schwerer löslich als das saure Chlorid) reagiert stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion, mit Na_2HPO_4 und K_4FeCy_6 entsteht keine Fällung, dagegen werden mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ schöne, orangegelbe Nadelchen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind. Mit K_3FeCy_6 entsteht langsam, beim Reiben schneller, eine krystallinische, orangefarbene Fällung, mit JK ein oranger, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser gut löslich ist.

Um das neutrale Bromid möglichst rein zu erhalten, wird das mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion seiner wässerigen Lösung gewaschene saure Salz in möglichst wenig Wasser unter schwacher Erwärmung gelöst und dann auskrystallisieren gelassen. Es erscheinen dann zunächst kompakte oder mehr tafelförmig entwickelte, orangefarbene, durchsichtige Krystalle mit rhombischen Flächenumgrenzungen, darauf prismatische Nadeln und weiterhin ein Gemisch von Prismen und kompakten Krystallen. Die kompakten, bezw. mehr tafelförmigen Krystalle stellen reines Bromid dar, welches keine Spur einer Rhodanreaktion giebt; dagegen sind die Prismen, und Nadeln wie sich durch ihre Reaktion mit Eisenchlorid, Schwerlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Pyridin und durch die bei schnellem Auskrystallisieren bewirkte Umwandlung in die charakteristischen, flachen Nadeln erweist, nichts anderes als Dirhodanatorhodanid.

Erhalten wurden aus 5 g rohem Rhodanid 3.7 g neutrales Bromid. Es ist schwerer in Wasser löslich als das Chlorid.

Analyse.

Proben, welche längere Zeit (einige Wochen) an der Luft lagen, zeigten einen Wassergehalt, der etwa $\frac{1}{2}$ Molekül entsprach; der anfängliche H_2O -Gehalt ist höher.

1. 0.1424 g verloren bei 100° 0.0029 g H_2O .
2. 0.1786 g ergaben 0.0036 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Br} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:
1. 2.04	2. 2.02	2.41 % H_2O

Wasserfreie Substanz:

1. 0.1339 g Substanz ergaben 26.7 ccm N; $p=751$ mm; $T=19^\circ$.
2. 0.1349 g Substanz ergaben 27.47 ccm N; $p=729$ mm; $T=18^\circ$.
3. 0.1182 g Substanz ergaben 0.0476 g H_2O und 0.0832 g CO_2 .
4. 0.1036 g Substanz ergaben 0.1438 g $\text{AgSCN} + \text{AgBr}$.
5. 0.1393 g Substanz ergaben 0.1952 g $\text{AgSCN} + \text{AgBr}$.

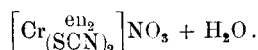
6. 0.0832 g Substanz ergaben 0.1174 g AgSCN + AgBr.

7. 0.0510 g AgSCN + AgBr von Nr. 6. ergaben im Chlorstrom eine Abnahme von 0.0091 g.

Ber.: bei Annahme der Zusammensetzung 2AgSCN + AgBr: 17.21 %;
gef.: 17.84 %.

Gefunden:			Berechnet für $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{Br}$:
1. 22.64	2. 22.5		22.82 % N
	3. 19.19		19.53 „ C
	4.5		4.35 „ H
4. 52.4	5. 52.81	6. 53.2	53.2 „ SCN + Br

4. Dirhodanatodiäthylendiaminchromnitrat.



Überschichtet man rohes Rhodanid mit konzentrierter Salpetersäure, so findet nach einigen Sekunden plötzlich eine heftige Reaktion statt; unter starker Erwärmung entweichen braune Dämpfe und es bildet sich eine tiefrote Flüssigkeit. Aus dieser Lösung fällt mit absolutem Alkohol ein rotvioletter Niederschlag, der sich beim Umrühren zusammenballt, auf der Thonplatte an freier Luft zerfließt.

Das Rhodanatosalz hat sich demnach zersetzt; anders verläuft die Reaktion, falls man Salpetersäure anwendet, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Entwicklung von roten Dämpfen findet jetzt nicht mehr so stürmisch statt, und das Rhodanid verwandelt sich in einen Haufen kleiner, gelbroter Blättchen, welche das gewünschte Nitrat darstellen. Nach 5 stündigem Stehen wurden sie abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. 3 g Rhodanid ergaben eine Ausbeute von 2.65 g, ein anderes Mal 3 g sogar 2.95 g Nitrat.

Zur weiteren Reinigung wird das so gewonnene Nitrat mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so orangefarbene, stark glänzende, undurchsichtige Tafeln von unregelmäßigem Umriss, die aus lamellenartig übereinander gelagerten dünnen Täfelchen bestehen; sind die Tafeln dick, so besitzen sie eine siegellackartige Farbe. Bei sehr langsamer Krystallisation erscheint das Nitrat in Form von vollständig durchsichtigen, orangeroten, kompakten Krystallen, welche man durch schnellere Krystallisation in die lamellenartige Modifikation verwandeln kann. Die Ausbeute an reinem Nitrat betrug etwa 50 % vom Rohprodukt.

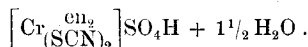
Bei diesen Krystallisationsversuchen beobachtet man immer

Wasserfreies Salz:

1. 0.1065 g Substanz gaben 0.1024 g AgSCN.
2. 0.1210 g Substanz gaben 0.1146 g AgSCN.
3. 0.1103 g Substanz gaben 0.1050 g AgSCN.
4. 0.1160 g Substanz gaben 0.0511 g H₂O und 0.0887 g CO₂.

Gefunden:			Berechnet für $[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}] \text{NO}_3$:
1. 33.65	2. 33.14	3. 33.31	33.14 % SCN
	4. 20.85		20.57 „ C
	4.9		4.6 „ H.

5. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat



Zur Darstellung des Sulfats werden 3.5 g rohes Rhodanid mit etwa 50 ccm halbkonzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, bis die Gasentwicklung fast verschwunden ist, und dann die Lösung schnell durch Glaswolle filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bald orangefarbene Krystalle ab, welche aus verdünnter Schwefelsäure, in welcher sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gut umkrystallisiert werden können. Man erhält so centimeterlange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, welche an der Luft nicht verwittern und sehr leicht löslich in Wasser sind. (Das Sulfat ist das löslichste der untersuchten Rhodanatosalze.) Sie geben keine Rhodanreaktion; ihre wässerige orangefarbene Lösung reagiert stark sauer gegen Lackmus und färbt sich, auf dem Wasserbad erwärmt, bald rotviolett. Läßt man die wässerige Lösung einige Wochen in einem verschlossenen Gefäße (in zerstreutem Tageslicht) stehen, so färbt sie sich langsam tiefrot, und schließlichscheidet sich aus derselben ein aus kleinen, mikroskopischen Nadeln bestehender rotvioletter Niederschlag ab. Viel langsamer findet diese Umwandlung statt, falls man eine Sulfatprobe mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet, wobei sie zum Teil mit oranger Farbe in Lösung geht. Noch nach 4 Wochen bestand der Bodenkörper aus unverändertem Rhodanatosulfat, jedoch war die Lösung schon rotstichig geworden.

Versetzt man eine wässerige, konzentrierte Lösung des Sulfats mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so fällt sofort ein in kleinen, flachen, glänzenden Blättchen von unregelmäßiger Gestalt krystallisierender Körper in großer Menge aus.

Bei 100° zersetzen sich die Sulfatkrystalle; da sie ihren Wassergehalt über konzentrierte Schwefelsäure nicht oder nur äußerst langsam abgeben, so wurde die wasserhaltige Substanz analysiert.

Analyse.

- | | |
|---|--------------------|
| 1. 0.1312 g gaben bei 17°, 706 mm Druck, 24.90 ccm N. | } Feucht gemessen. |
| 2. 0.1255 g gaben bei 12°, 727 mm Druck, 23.1 ccm N. | |
| 3. 0.1451 g gaben bei 15 $\frac{3}{4}$ °, 715 mm Druck, 27.2 ccm N. | |
| 4. 0.1129 g gaben 0.0736 g CO ₂ und 0.0493 g H ₂ O. | |
| 5. 0.1152 g gaben 0.0753 g CO ₂ und 0.0531 g H ₂ O. | |
| 6. 0.1588 g gaben 0.0896 g BaSO ₄ . | |
| 7. 0.1629 g gaben 0.0930 g BaSO ₄ . | |
| 8. 0.1630 g gaben 0.0926 g BaSO ₄ . | |
| 9. 0.0952 g gaben 0.0773 g AgSCN. | |
| 10. 0.1000 g gaben 0.1660 g BaSO ₄ , nach Aufschliessung mit konz. HNO ₃ im Einschmelzrohr. | |

Gefunden:			Ber. für [Cr en ₃ (SCN) ₂]SO ₄ H + 1.5 H ₂ O:
1. 20.40	2. 20.88	3. 20.51	20.38 % N
	4. 17.73	5. 17.83	17.47 „ C
	4.85	5.12	4.85 „ H
6. 23.2	7. 23.5	8. 23.4	23.3 „ SO ₄
	9. 28.4		28.15 „ SCN
	10. 22.80		23.30 „ S.

6. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorid.

Das oben erwähnte saure Rhodanatochlorid wird, um ein analysierbares Produkt zu erhalten, am besten aus heißer konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert; die beim Erkalten sich ausscheidenden, glänzenden orangefarbenen Nadeln trocknet man dann im CaCl₂-Exsikkator, in welchem sich gleichzeitig ein Schälchen mit konzentrierter Salzsäure befindet. So aufbewahrt behalten sie tagelang ihren Glanz und verwittern nicht. An freier Luft dagegen werden sie unter HCl-Verlust bald matt, ebenso neben KOH. Mit Wasser oder Alkohol übergossen geben sie ebenfalls sofort ihren HCl-Gehalt ab.

Behufs Analyse wurde von einer vollständig trockenen Probe direkt eine SCN + Cl-Bestimmung gemacht; eine andere, gleichzeitig dem Exsikkator entnommene Probe dagegen zunächst neben NaOH bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, bei 100° getrocknet und dann ebenfalls auf den Gehalt an SCN + Cl hin untersucht. Aus den so erhaltenen Daten läßt sich dann die Zusammensetzung des sauren Salzes berechnen. Es wurden 2 Proben verschiedener Darstellung analysiert.

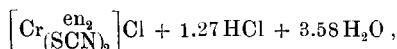
1. 0.1104 g saures Chlorid gaben 0.1671 g $\text{AgSCN} + \text{AgCl}$; 0.1961 g wogen, nachdem nach den obigen Angaben die überschüssige Salzsäure und das Krystallwasser entfernt waren, noch 0.1461 g. [Diese 0.1461 g gaben 0.2161 g $\text{AgSCN} + \text{AgCl}$.]

2. 0.1094 g saures Chlorid gaben 0.1671 g $\text{AgSCN} + \text{AgCl}$; 0.1908 g wogen nach Entfernung der Salzsäure und des Krystallwassers noch 0.1424 g. [Diese 0.1424 g gaben 0.2100 g $\text{AgSCN} + \text{AgCl}$.]

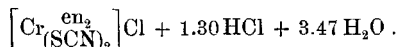
Die eingeklammerten Bestimmungen werden bei der Ausrechnung der Zusammensetzung nicht gebraucht, sie dienen nur zur Sicherstellung, daß der beim Erhitzen verbliebene Rückstand aus reinem Rhodanatochlorid, $\left[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}\right]\text{Cl}$, besteht.

1.	2.	
Gefunden: 47.17 %	46.86 %	} Für den beim Erhitzen verbliebenen Rückstand.
Berechnet: 46.79 %	SCN + Cl.	

Aus Analyse 1. ergibt sich als Zusammensetzung des sauren Chlorids:



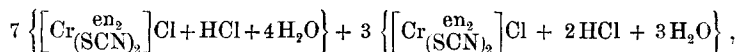
während der Verbindung nach 2. die Formel



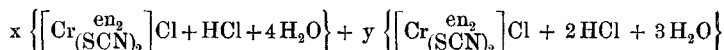
zukommt.

Hiernach scheint das saure Chlorid keine einfache Zusammensetzung zu besitzen. Möglich wäre es allerdings, daß noch HCl an den analysierten Krystallen adhärierte (sie rochen stark nach HCl), doch ist der Überschufs an HCl, falls nur 1 Molekül HCl in Wirklichkeit addiert ist, für diese Annahme wohl zu groß, zumal die Krystalle pulvertrocken waren. Daß sie vor der Analyse schon einen Teil ihres HCl-Gehaltes abgegeben hatten, daß ihnen ursprünglich also etwa eine Formel mit 2HCl zukäme, ist ebenfalls nur schwer anzunehmen, da die Krystalle keine Spur von Verwitterung zeigten und gleichmäßig schön glänzten. Auch wären bei diesen Annahmen die übereinstimmenden Analysen zweier Proben verschiedener Darstellung seltsam.

Möglicherweise ist das saure Chlorid als eine isomorphe Mischung der Formel:

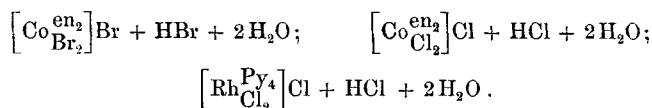


oder allgemeiner:



anzusehen.

Bekanntlich haben die von JÖRGENSEN untersuchten sauren Halogenide von Diacidosalzen die Formeln:



Dieselben sind jedoch bedeutend beständiger als obiges Salz, sie lassen sich selbst neben NaOH trocknen, ohne daß HCl-Verlust einträte.

7. Rotes Salz aus $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$.

Rhodanatorhodanid wird etwa 1—2 Minuten lang (nicht länger!) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erwärmt. Beim Erkalten der durch Glaswolle filtrierten Lösung scheidet sich dann saures Rhodanato-bromid in glänzenden, orangegelben Nadeln aus. Von denselben wird abfiltriert und das Filtrat mit viel Alkohol versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols krystallisiert bald ein kirschroter Körper aus, der zur Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst wird. Versetzt man diese Lösung nun mit etwa dem gleichen Volumen konz. Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich das neue Bromid bald in Form kleiner roter Nadeln aus, die unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinen.

Die konzentrierte, wässrige, gelblichrote Lösung des Salzes wird durch festes KCNS, festes JK oder konz. Schwefelsäure nicht gefällt; mit konz. HNO_3 findet stürmische Gasentwicklung statt. Setzt man zur Lösung einen Tropfen konz. NH_3 , so färbt sie sich tiefrot und trocknet schließlic zu einer rotviolettten Masse ein.

Auf 100° erhitzt färbt sich das Salz violett.

Die bisher ausgeführten Analysen erlauben noch nicht, eine Formel für diesen Körper aufzustellen.

Diese Formel erklärt ausgezeichnet die durch Bromwasserstoffsäure bewirkte Spaltung des Rhodobromids in 2 Moleküle Pentaminsalz, wie auch die Bildung der sogenannten basischen Salze, sie ist jedoch keineswegs bewiesen.

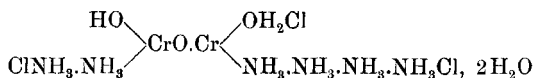
Den ebenfalls von JÖRGENSEN gut untersuchten Rhodososalzen¹ kommt die allgemeine Formel: $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu. Wichtig ist die Einwirkung von Salzsäure auf das Chlorid der Reihe; hierbei

entsteht Chloroaquotetramminchromchlorid $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{OH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}_2$, und zwar

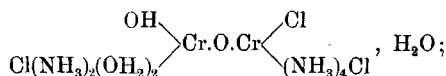
so viel, wie sich nach der Formel:



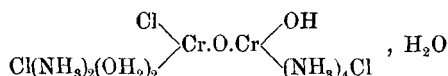
berechnet. Aus dieser Reaktion leitete JÖRGENSEN zunächst die Formel:



ab, welche er aber nach Entdeckung von analog zusammengesetzten Kobaltsalzen, unter Berücksichtigung der Thatsache, daß in dem Chlorid eins der beiden Wassermoleküle über konz. Schwefelsäure nicht weggeht, umänderte in:²

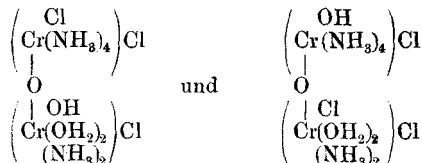


außerdem zog er die verwandte Formel



in Betracht.

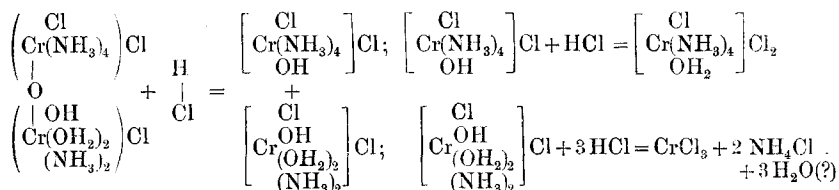
Modifizieren wir die beiden letzteren Formeln unter Zugrundelegung des WERNER'schen Systems, unter Wahrung der durch sie ausgedrückten Art der Ionisierung, so ergeben sich folgende Schemata:



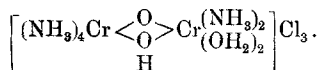
¹ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 45, 260.

² JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 16, 195.

Die oben erwähnte Spaltung durch HCl stellt sich dann, etwa nach der ersteren Formel, folgendermaßen dar:



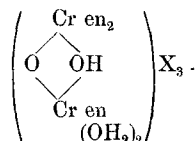
Nach diesen Formeln sollte man nun erwarten, daß ein Chloratom, das intraradikale, sich scharf von den beiden anderen unterscheiden würde. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; wie JÖRGENSEN gezeigt hat, werden durch die verschiedensten Reagentien in wässriger Lösung jedesmal sämtliche Halogenatome ersetzt. Schreiben wir nun demgemäß das intraradikale Cl-Atom außerhalb der Klammer, so bleibt an dem betreffenden Chromatom eine Koordinationsstelle unbesetzt. Da bisher aber bei sämtlichen, so überaus zahlreichen Kobalt- und Chromammoniaksalzen das Koordinationsgesetz von WERNER erfüllt ist, so bleibt uns kaum eine andere Wahl als anzunehmen, daß der Sauerstoff der mit dem Chromatom verbundenen Hydroxylgruppe, der ja noch Koordinationsstellen frei hat, sich außerdem noch durch Koordinationsbindung mit dem zweiten Chromatom verkettet. Die Formel des Rhodosochlorids würde nunmehr folgendermaßen lauten (beide von JÖRGENSEN zuletzt in Betracht gezogenen Formulierungen geben dasselbe Schema):



Diese Formel soll jedoch nur mit allem Vorbehalt gegeben werden. Erwähnt sei noch, daß von PETERSEN in wässriger Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen¹ viel besser auf die JÖRGENSEN'sche Formel mit einem direkt gebundenen Halogenatom stimmen; dort kann darauf kein zu großer Wert gelegt werden, da die gleichzeitig für die Rhodo- und Erythrosalze angegebenen Molekulargewichte überhaupt mit keiner konstruierbaren Formel in Einklang gebracht werden können.

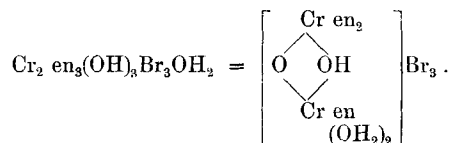
¹ Siehe folgenden Abschnitt dieser Abhandlung.

Mit diesen JÖRGENSEN'schen Rhodososalzen zeigt nun das bei der Darstellung des Triäthylendiaminchromchlorids als Nebenprodukt erhaltene rote Chlorid¹ und namentlich das daraus durch Bromwasserstoffsäure gewonnene und etwas genauer untersuchte Bromid große Ähnlichkeit, sowohl der Zusammensetzung, wie auch der Farbe und den Fällungsreaktionen nach. Wie sich unter Berücksichtigung der Darstellung und der analytischen Daten ergibt, muß man letztere Salze daher als Rhodososalze auffassen, in welchen die NH₃-Moleküle durch Äthylendiaminmoleküle ersetzt sind:



Leider war die Ausbeute an Chlorid (es wurden aus 100 g Äthylendiamin höchstens 1 g erhalten) zu gering, um die neuen Salze einer eingehenden Untersuchung, namentlich in Hinsicht der Spaltung durch Säuren, unterziehen zu können.

1. Äthylendiaminrhodosochrombromid.



Da das als Nebenprodukt bei der Luteochloriddarstellung erhaltene rote Chlorid zu leicht löslich ist, um es vollständig reinigen zu können, so wird es am besten direkt ins Bromid verwandelt. Zu diesem Zwecke löst man es in möglichst wenig Wasser und versetzt mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein aus kleinen roten Nadeln bestehender Niederschlag ab. Dieser (er ist bedeutend schwerer in Wasser löslich als das ursprüngliche Chlorid) wird behufs Reinigung wieder in wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Der gewünschte Körper scheidet sich nunmehr nach kurzer Zeit in roten, durchsichtigen Nadeln aus, während die Mutterlauge nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Das so gewonnene Produkt wurde analysiert.

¹ Z. anorg. Chem. 24, 287.

Läßt man die wässerige Lösung des Bromids langsam verdunsten, so werden rote Nadeln erhalten, welche sich teilweise zu kleinen Täfelchen zusammenlagern; stellt man eine in der Wärme konzentrierte wässerige Lösung dar, so erhält man beim Erkalten reichliche Ausscheidung von kleinen, glänzenden, roten Prismen.

Bemerkt mag noch werden, daß man bei der Darstellung des Bromids die Krystalle nicht zu lange in Berührung mit Bromwasserstoffsäure lassen darf, da sonst langsam alles wieder in Lösung geht, wahrscheinlich unter Spaltung des Moleküls.

Eine konzentrierte Lösung des Bromids zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Konz. Salpetersäure erzeugt eine durchaus einheitliche quantitative Fällung von roten, büschelförmig angeordneten Nadeln.

Kaliumchromat erzeugt rotbraunen Niederschlag.

Kaliumrhodanid erzeugt quantitativ eine violettstichige rote Fällung von langen flachen, mehr oder weniger blättchenförmig entwickelten Nadeln. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt KCyS vollständig in Gestalt mikroskopisch kleiner Nadelchen.

Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt krystallinische, gelblichbraune (chamoisfarbene) Fällung.

Ferrocyankalium einen flockigen, violettstichig roten Niederschlag.

Zum Vergleich seien nach JÖRGENSEN die Reaktionen einer 4 $\frac{1}{10}$ igen Rhodosochloridlösung angeführt:

Verd. Salpetersäure fällt sofort hellkarmoisinroten glänzenden Niederschlag von dünnen Nadeln.

Konz. Bromwasserstoffsäure fällt vollständig dunkel karmoisinroten, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Kaliumchromat rotbraunen, goldglänzenden Niederschlag.

Ammoniumrhodanid fällt in konz. Lösung annähernd vollständig; glänzend krystallinischer, bräunlichkarmoisinroter Niederschlag von unter dem Mikroskop rhombischen Tafeln.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt vollständig chamoisfarben; äußerst kleine Nadeln unter dem Mikroskop.

Ferrocyankalium voluminösen lilaroten Niederschlag.

Man erkennt aus diesen Daten die große Ähnlichkeit der beiden Salzreihen in ihren Fällungsreaktionen.

Analyse.

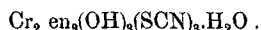
Analysiert wurde ein über konz. Schwefelsäure getrocknetes Produkt.

1. 0.1314 g Bromid ergaben 0.1255 g AgBr.
0.1150 g dieses AgBr verloren im Chlorstrom 0.0269 g an Gewicht; gefundener Gewichtsverlust 23.39 %, während sich unter der Annahme, daß reines AgBr vorlag und nicht ein nach der Darstellung des Bromids auch mögliches Gemisch mit AgCl, 23.67 % berechnet.
2. 0.1080 g Bromid ergaben durch Glühen 0.0278 g Cr_2O_3 .
3. 0.0845 g Bromid gaben 10.42 ccm N, bei 16.5° und 726 mm Druck; feucht gemessen.

Gefunden:	Berechnet für $\text{Cr}_2\text{en}_3(\text{OH})_3\text{Br}_3\cdot\text{OH}_2$:
40.64	40.46 % Br
17.62	17.57 „ Cr
13.65	14.16 „ N
Cr : Br : N = 2 : 3.01 : 5.84.	

Daß die Substanz kohlenstoffhaltig war, wurde ebenfalls nachgewiesen.

2. Äthylendiaminrhodosochromrhodanid



Eine wässrige Lösung des rohen Chlorids giebt mit Rhodan-
kaliumlösung eine wohl quantitative Ausfällung von violettroten
Blättchen. Diese sind in Wasser schwerer löslich als das Bromid
und aus der Lösung durch CySK wieder vollständig in Form kleiner
Nädelchen ausfällbar.

Salpetersäure (1:4) giebt mit der Rhodanidlösung einen aus
kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag; H_2PtCl_6 , krystallinische,
gelblichbraune Fällung. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen
Rhodanatokörnern entsteht aus diesem Rhodanid mit Silbernitrat
keine komplexe silber- und chromhaltige Verbindung, sondern reines
Silberrhodanid. Daß das Rhodosorhodanid kein Chlor mehr enthielt,
wurde dadurch bewiesen, daß der AgNO_3 -Niederschlag sich in dem
VOLHARD'schen Reagens (1 Teil konz. H_2SO_4 , $\frac{1}{2}$ Teil H_2O , 1 bis
2 Tropfen HNO_3) beim Kochen vollständig auflöste.

Analyse.

Die Substanz wurde über konz. H_2SO_4 getrocknet.

1. 0.0526 g Substanz gaben bei 17.5° und 726 mm Druck 11.35 ccm N;
feucht gemessen.
2. 0.0824 g Substanz gaben 0.0803 g AgSCN.

Gefunden:	Berechnet für $\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{SCN})_3\cdot\text{en}_3\text{OH}_2$:
23.80	23.89 % N
34.05	33.01 „ SCN
SCN : N = 1 : 2.9.	

C. Molekulargewichtsbestimmungen.

Um die in dieser und der vorigen Abhandlung¹ aufgestellten Konstitutionsformeln weiterhin zu stützen, wurden von einigen der neu dargestellten Chromsalze Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung ausgeführt. Untersucht wurden in dieser Hinsicht die Luteosalze $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Cren}_3]\text{Br}_3$, $[\text{Cr en}_3](\text{NO}_3)_3$ und die Rhodanatokörper $[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}]\text{Cl}$ und $[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}]\text{NO}_3$. Nach den angegebenen Formeln sollten sich die Luteosalze in wässriger Lösung zu einem hohen Prozentsatz in die Ionen $[\text{Cr en}_3]^{+++} + 3\text{Cl}^-$ spalten, d. h. man sollte stark $\frac{1}{4}$ des berechneten Molekulargewichts finden. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung bestätigt; ebenso wurde für die Rhodanatosalze die erwartete Spaltung in zwei Ionen festgestellt.

Die bisherigen Molekulargewichtsbestimmungen von Chromiaken rühren mit wenigen Ausnahmen von PETERSEN² her und zwar hat dieser Forscher seine Resultate mit Hilfe der ursprünglichen RAOULT'schen Konstante für molekulare Gefrierpunkterniedrigung in wässriger Lösung, $C = 45$, berechnet. Zum Vergleich mit den eigenen Bestimmungen sollen die PETERSEN'schen, umgerechnet auf $C = 18.5$, ebenfalls unten angeführt werden, außerdem auch noch, aus demselben Grunde, seine Molekulargewichtsbestimmungen von $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}_{\text{Cl}_2}^{\text{en}_2}]\text{Cl}$.

Die angewandte Bestimmungsmethode war die allgemein übliche nach BECKMANN. Das benutzte Wasser war sogenanntes Leitfähigkeitswasser.

$$L^3 = 25.80 \quad 1. \quad [\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 \quad M/4 = 99.65. \\ + 3\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$$

Substanz- menge in g	Stand des Thermometers	Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
—	2.680 2.682 2.682	2.6815		
0.2842	2.511 2.512	2.5115	0.170	119.9
0.4905	2.404 2.405	2.4045	0.277	127.0
0.6971	2.305 2.310	2.3075	0.374	133.7
0.9105	2.220 2.215	2.2175	0.464	140.7

¹ Z. anorg. Chem. 24, 279.

² PETERSEN, Zeitschr. phys. Chem. 10, 580.

³ L = Menge des Lösungsmittels.

$L = 26.74.$

2. $[\text{Cr en}_3](\text{NO}_3)_3$ $M/4 = 104.5.$

Substanz- menge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
—	2.701 2.702	2.700	2.701		
0.3215	2.514 2.520		2.517	0.184	120.9
0.5841	2.395 2.397		2.396	0.305	132.5
0.8749	2.278 2.280		2.279	0.422	143.4

$L = 31.28$

3. $[\text{Cr en}_3]\text{Br}_3$ $M/118.0.^1$

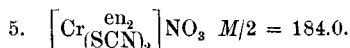
Substanz- menge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
—	2.700 2.698	2.698	2.698		
0.3757	2.550 2.548	2.549	2.549	0.149	149.1
0.6016	2.470 2.472	2.471	2.471	0.227	156.7
0.8798	2.378 2.382		2.380	0.318	163.6

4. $[\text{Cr}_{(\text{SCN})_2}^{\text{en}_2}]\text{Cl}$ $M/2 = 170.8.$

$L = 26.66.$

Substanz- menge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
—	2.702 2.700	2.699	2.700		
0.4980	2.484 2.486		2.485	0.215	160.7
0.7846	2.382 2.384		2.383	0.317	171.7

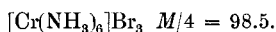
¹ Wegen des wechselnden Wassergehaltes wurde bei 100° getrocknetes Bromid aufgelöst.



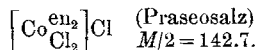
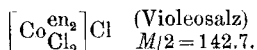
$L = 28.19$.

Substanz- menge	Stand des Thermometers		Mittlerer Stand des Thermometers	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
—	2.692 2.694	2.692	2.692		
0.3640	2.558 2.556		2.557	0.135	176.9

Ungerechnete Molekulargewichtsbestimmungen von PETERSEN.

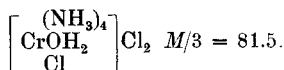
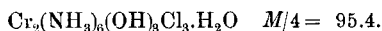


Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.	Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.
0.551	0.090	113.3	0.304	0.070	80.3
1.207	0.180	124.0	1.275	0.200	117.9
2.174	0.310	130.0	1.869	0.280	123.5
2.569	0.355	133.8	2.824	0.410	127.4
3.142	0.425	136.8	3.488	0.480	134.4



Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.	Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.
2.855	0.380	139	2.855	0.475	111.2

Rhodosochromchlorid $M/3 = 127.2$.



Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.	Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.
0.530	0.070	140.1	1.813	0.360	93.2
3.389	0.420	149.2	2.288	0.440	96.2
3.778	0.460	151.9			
4.597	0.520	163.5			
5.184	0.575	166.8			

Rhodochrombromid $M/6 = 115.2$ Erythrochrombromid
 $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{OHBr}_5$ $M/4 = 172.8$ $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{OHBr}_5$

Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.	Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.
0.692	0.115	111.3	2.703	0.265	188.7
			5.620	0.505	205.9

Rhodochromchlorid $M/6 = 78.1$
 $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{OHCl}_5$ $M/4 = 117.2$.

Prozent- gehalt der Lösung	Gefrier- punkts- erniedrigung	Gefund. Mol.- Gew.
1.265	0.185	126.5

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, September 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1901.