

Zur raschen Nachweisung des beim Verbrennen des Natriums entstehenden Natriumsuperoxyds erhitzt man ein erbsengrosses Stückchen Natrium auf Aluminiumblech, lässt abbrennen und giebt den Rest in Wasser, welches nach dem Ansäuern starke Wasserstoff-superoxydreaction zeigt.

Auch beim Verbrennen des Magnesiums lagert sich zunächst molekularer Sauerstoff an; das gebildete Superoxyd wird jedoch bei der grossen Hitze zersetzt. Zerschneidet man aber dünnes Magnesiumband der Länge nach in etwa 1 mm breite Streifen und brennt diese, also in kleiner Flamme, ab, oder hält man brennendes Magnesiumband an Eis oder auf kaltes Wasser, wobei die Flamme wenigstens theilweise abgekühlt wird, so kann man in dem Verbrennungsproduct mit Jodkaliumstärkekleister in der angesäuerten Flüssigkeit das Peroxyd nachweisen.

**181. Arthur Rosenheim und Robert Cohn:  
Ueber Metaldoppelrhodanide.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. April.)

Das Studium der Metaldoppelsalze schwacher Säuren hat für die anorganische Chemie erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem man den Dissociationsvorgängen in den Lösungen solcher Salze grössere Aufmerksamkeit schenkt. Vor Allem die schwachen Säuren sind zur Bildung »complexer« Metallsalze geneigt, und ihre eingehendere Untersuchung kann daher zur Aufklärung über die Entstehungsbedingungen complexer Ionen beitragen.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir vor mehreren Monaten die Untersuchung der Metaldoppelrhodanide in Angriff genommen, die sich in ihren Zielen an frühere Arbeiten über Metaldoppelnitrite<sup>1)</sup>, Metallsulfite und Metallthiosulfate<sup>2)</sup> anschliesst. Da von verschiedenen anderen Seiten ähnliche Experimentaluntersuchungen unternommen zu sein scheinen, so theilen wir, um die Richtung unserer Versuche zu charakterisiren, einige der bisher erhaltenen Resultate hierdurch mit.

Das Quecksilberrhodanid,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , bildet drei verschiedene Reihen von Doppelverbindungen. Einmal ist der eine Rhodan-

<sup>1)</sup> A. Rosenheim und I. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 35

<sup>2)</sup> S. Steinhäuser, Inaug.-Dissert. Berlin 1899.

rest durch andere Säurereste ersetzbar, und es entstehen dann wohlcharakterisirte Verbindungen, wie das schon bekannte  $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \right.$  und  $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \right.$ , oder das Quecksilberrhodanid vereinigt sich mit einem oder zwei Molekülen anderer Rhodanide zu Salzen der Zusammensetzung  $\overset{\text{I}}{\text{RHg}}(\text{SCN})_3$  bzw.  $\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{Hg}}(\text{SCN})_4$ .

Die erstere Verbindungsklasse wurde eingehend untersucht und unter Anderem ein neues, in schönen Nadeln krystallisirendes Quecksilberbromorhodanid,  $\text{Hg} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{SCN} \end{smallmatrix} \right.$ , dargestellt.

$\text{HgBrSCN}$ . Ber. Hg 59.17, S 9.47, Br 22.19.  
Gef. » 59.39, » 9.48, » 22.94.

Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in heissem Alkohol unzersetzt löslich. Eine Reihe von charakteristischen Reactionen, z. B. die Fällung eines gelben Chromates, sowie qualitative Ueberführungsversuche scheinen dafür zu sprechen, dass diese Verbindungen ein complexes Kation,  $\text{Hg}(\text{SCN})^+$ , enthalten<sup>1)</sup>. Die endgiltige Entscheidung hierüber ist allerdings durch die Schwerlöslichkeit der Verbindungen sehr erschwert.

Die Salze des Typus  $\overset{\text{I}}{\text{RHg}}(\text{SCN})_3$  sind in Wasser schwer, die der Zusammensetzung  $\overset{\text{II}}{\text{R}_2\text{Hg}}(\text{SCN})_4$  sehr leicht lösliche Körper. Beide Verbindungsklassen krystallisiren sehr gut. Neu dargestellt wurden unter Anderem ein Ammonium- und Baryum-Salz der ersten Klasse, ferner das Kalium-, Natrium-, Baryum- und Kupfer-Salz der zweiten Reihe. Die Analysen der beiden Baryumsalze ergaben folgende Resultate:

$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]_2$ ? Ber. Ba 15.48, Hg 45.19, S 21.69.  
Gef. » 15.50, » 44.75, » 21.43.  
 $\text{BaHg}(\text{SCN})_4$ . Ber. Ba 24.08, Hg 35.15, S 22.49.  
Gef. » 24.17, » 35.22, » 22.68.

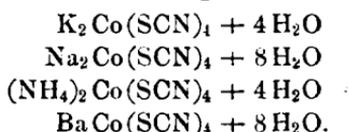
Die Salze beider Reihen sind, wie sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen und Ueberführung nachweisen lässt, Verbindungen der complexen Anionen  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$  bzw.  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^-$ .

Sehr ähnlich wie das Quecksilberrhodanid verhält sich das Bleirhodanid, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

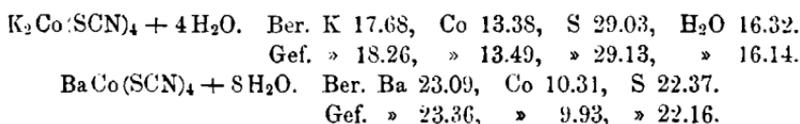
<sup>1)</sup> Vergl. R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 480.

<sup>2)</sup> Einige Darstellungen des Salzes ergaben Werthe, die auf die Formel  $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{SCN})_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  stimmten.

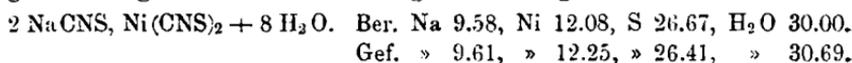
Durch Einwirkung löslicher Rhodanide auf eine Lösung von Kobaltorhodanid erhält man prächtige, tiefblaue Krystalle von Kobaltodoppelrhodaniden der Zusammensetzung  $R_2Co(SCN)_4$ . Dargestellt wurden das Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Baryum-Salz, sämmtlich leicht löslich, in wenig Wasser mit tiefblauer Farbe, die bei der geringsten Verdünnung jedoch in Hellrosa übergeht. In Alkohol sind die Verbindungen mit blauer Farbe leicht löslich. Die Analysen der Salze führten zu den folgenden Formeln:



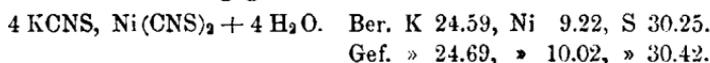
Angeführt seien die Analysenwerthe für das Kalium- und Baryum-Salz:



Die entsprechenden Nickeldoppelrhodanide sind grüne, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche, gut krystallisirende Verbindungen. Von den bisher untersuchten Salzen ist das Natriumsalz ganz analog der Kobaltverbindung zusammengesetzt.



Das Kaliumsalz dagegen stimmt nur auf die Formel:



Qualitative Ueberführungsbestimmungen der Kobalt- und Nickel-Salze wurden nach der von W. Nernst<sup>1)</sup> angegebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Sie ergaben das interessante Resultat, dass in verdünnter alkoholischer Lösung die Kobaltsalze als Verbindungen des complexen Anions  $Co(SCN)_4$  erscheinen — das Kobalt wandert an die Anode —, während das analog zusammengesetzte Natriumnickelsalz ein Doppelsalz darstellt — das Nickel wandert an die Kathode. Das Kobaltrhodanidanion ist allerdings nur in ganz concentrirt wässriger Lösung beständig und wird bei der geringsten Verdünnung hydrolytisch gespalten. Diese Beobachtungen entsprechen durchaus den bei den Kobalt- bzw. Nickel-Salzen auftretenden Färbungen.

Durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd und Zusatz von löslichen Rhodaniden er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 308.

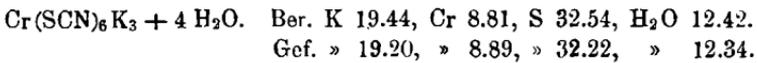
hält man die bisher noch unbekanntenen Aluminiumrhodanide, leicht lösliche, aus syrupösen Laugen krystallisierende Salze. Dieselben haben die allgemeine Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{SCN})_6\text{R}_3$  und entsprechen hierin den schon von Rösler <sup>1)</sup> erhaltenen Chromrhodaniden.

Die Analyse des Kaliumsalzes führte zu der Formel:



Die Salze sind, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Verbindungen einer complexen Aluminiumrhodanwasserstoffsäure und entsprechen auch hierin den Chromverbindungen.

Diese Letzteren wurden direct durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Chromhydroxyd, wesentlich einfacher als nach der von Rösler angewandten Methode, erhalten. Die Analyse des Kaliumsalzes bestätigte die schon früher erhaltene Formel:



Die bisherigen Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, dass ausser dieser Reihe von Chromrhodaniden noch Verbindungen anderer Zusammensetzung existiren. Unsere weiteren Untersuchungen werden sich mit der Vergleichung der Aluminium-, Chrom- und der zuerst von G. Krüss und Mohrat <sup>2)</sup> beschriebenen Eisen-Rhodanide beschäftigen und sich auf das genauere Studium der anderen, oben beschriebenen Verbindungsklassen, besonders in physikalischer Beziehung, erstrecken.

Berlin N., 9. April 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

## 182. E. Mohr: Ueberführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. April.)

Lutidindicarbonsäureester wurde nach der Vorschrift von Knoevenagel und Klages (Ann. d. Chem. 281, 94) dargestellt. Beiden Herren spreche ich meinen besten Dank aus für die Ueberlassung dieser ausserordentlich bequemen Methode. Zur Reinigung wurde der Ester im Vacuum destillirt; Siedepunkt bei 40 mm 206°; bei 33 mm 197°; bei 16 mm 179°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 141, 185.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 260, 195.