

Diese Zahlen genügen für die Charakterisirung des Salzes, zeigen aber andererseits deutlich, dass das Präparat noch nicht ganz rein war. In der That wird bei dem oben geschilderten Verfahren noch eine andere Aminosäure gebildet, deren Kupfersalz sich hauptsächlich in der Mutterlauge findet und daraus beim weiteren Verdampfen krystallisirt. Mangel an Material hat seine genaue Untersuchung bisher verhindert; vielleicht handelt es sich um eine Aminofettsäure, welche durch weitergehende Reduction aus der Pyrrolidincarbonsäure entstehen könnte.

Dass bei der Reduction der activen Oxyaminosäure racemische Pyrrolidincarbonsäure resultirt, ist nicht auffallend, da die concentrirte Jodwasserstoffsäure bei der angewandten hohen Temperatur racemisirend wirkt.

Jedenfalls kann man aus dem Resultat des Versuches den recht wahrscheinlichen Schluss ziehen, **dass die neue Aminosäure eine Oxy-pyrrolidin- α -carbonsäure ist.** Leider liegt bisher keine Beobachtung vor, welche eine Urtheil über die Stellung des Hydroxyls gestattetete.

Schon bei der Auffindung der Pyrrolidincarbonsäure unter den Spaltproducten der Proteinstoffe habe ich die Frage discutirt, ob sie vielleicht secundär aus anderen Hydrolysirungsproducten entstehe, und ich betrachte diese Vermuthung noch immer nicht als endgültig widerlegt, obschon manche Beobachtungen in negirendem Sinne ausfielen. Die gleiche Frage kann bei der vorliegenden Oxyaminosäure aufgeworfen werden, und ich werde darauf zurückkommen, wenn die Structur der Verbindung völlig ermittelt ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. O. Wolfes aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage.

441. Hermann Grossmann:

Ueber einige Rhodanverbindungen des Cadmiums.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Königl. Academie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 11. Juli 1902.)

Ueber die Rhodanverbindungen des Cadmiums war bisher wenig bekannt. Das einfache Rhodanid $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ sowie eine Ammoniakadditionsverbindung $\text{Cd}(\text{SCN})_2 + 2 \text{NH}_3$ sind von Meitzendorf¹⁾ beschrieben worden. Ueber Doppelrhodanide findet sich in der Litteratur nur eine kurze Notiz Walden's²⁾, der ein Kalium-, Ammonium- und Baryum-Salz, jedoch ohne Angabe von Analysen-Resultaten, beschreibt.

¹⁾ Meitzendorf, Poggend. Ann. 56, 81—83.

²⁾ Walden, Z. a. Chemie 23, 373.

Das einfache Rhodanid habe ich nach den Angaben von Meitzendorf durch Lösen von Cadmiumcarbonat in Rhodanwasserstoffsäure, die durch Zersetzen von Quecksilberrhodanid durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Wasser gewonnen war, erhalten. Bequemer erhält man das Salz durch Umsetzung von Cadmiumsulfatlösung (1 Mol.) mit Baryumrhodanidlösung (1 Mol.), die man leicht durch Kochen von Ammoniumrhodanid mit Atzbaryt herstellen kann. Das vom Baryumsulfat befreite Filtrat dampft man ein und erhält das Rhodanid in schönen krystallinischen Krusten. Die Analyse bestätigte die Formel von Meitzendorf.

0.2950 g Sbst.: 0.1840 g CdS. — 0.2804 g Sbst.: 0.5720 g BaSO₄.

Cd(SCN)₂. Ber. Cd 49.12, S 28.10.

Gef. » 48.52, » 28.01.

Es gelang auch mir nicht, das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Salz in bestimmbar \ddot{u} n Krystallen zu erhalten. Dagegen fand ich ausser der von Meitzendorf beschriebenen Verbindung Cd(SCN)₂ + 2NH₃ ein gut krystallisirtes Additionsproduct von 1 Mol. Ammoniak an Cadmiumrhodanid.

Kocht man n \ddot{a} mlich Ammoniumrhodanid mit frisch gef \ddot{a} lltem und gut ausgewaschenem Cadmiumhydroxyd, so l \ddot{o} st sich Letzteres in der siedenden w \ddot{a} ssrigen L \ddot{o} sung unter Entwicklung von Ammoniak. Kocht man l \ddot{a} ngere Zeit, bis ein Ueberschuss an Hydroxyl ungel \ddot{o} st bleibt und dampft die filtrirte L \ddot{o} sung, die alkalisch reagirt, auf dem Wasserbade vorsichtig ein, so erh \ddot{a} lt man die neue Verbindung; die sich beim ruhigen Stehen der concentrirten L \ddot{o} sung \ddot{u} ber Schwefels \ddot{a} ure in ziemlich grossen, gl \ddot{a} nzenden Krystallen abscheidet. In reinem kaltem Wasser werden die Krystalle undurchsichtig, indem sie sich mit einer Schicht von Hydroxyd \ddot{u} berziehen. Beim Kochen mit Wasser entweicht Ammoniak.

0.7552 g Sbst.: 0.4476 g CdS. — 0.3976 g Sbst.: 0.7450 g BaSO₄. —
0.2914 g Sbst.: 0.5504 g BaSO₄. — 0.6056 g Sbst.: 22.5 ccm $\frac{7}{10}$ H₂SO₄.
— 0.5710 g Sbst.: 21.0 ccm $\frac{7}{10}$ H₂SO₄.

Cd(SCN)₂ + NH₃. Ber. Cd 45.71, S 26.15, NH₃ 6.94.

Gef. » 46.11, » 25.75, 25.94, » 6.32, 6.25.

Eine kurze krystallographische Beschreibung verdanke ich der Freundlichkeit des derzeitigen Assistenten am hiesigen mineralogischen Institut, Hrn. Dudenhausen, dem ich daf \ddot{u} r meinen besten Dank ausspreche.

»Die gut ausgebildeten, bis 6 mm grossen Krystalle zeigen monokline Form: an Fl \ddot{a} chen kommen vor ein Vertikalprisma, dessen vorderer Winkel 104 $^{\circ}$ betr \ddot{a} gt; die Basis und die beiden Pinakoide ∞ P ∞ und ∞ P ∞ . Der Winkel zwischen Basis und Prisma betr \ddot{a} gt 107 $^{\circ}$ 45'. Der Symmetrie-Ebene parallel verl \ddot{a} uft eine ausgezeichnete Spaltbarkeit; eine weniger vollkommene Spaltbarkeit geht parallel ∞ P ∞ . Die Ebene der optischen Achsen

fällt mit der Symmetrie-Ebene zusammen; eine dieser Achsen tritt ungefähr senkrecht zur Basis aus.«

Dampft man dagegen das vom überschüssigen Hydroxyd befreite Filtrat unter Zusatz von viel Ammoniak ein, so erhält man die von Meitzendorf durch Lösen von Rhodancadmium in Ammoniak erhaltene Verbindung $\text{Cd}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_3$. Die oben angegebene Darstellung dieser Verbindung ist jedoch bequemer als die ältere Methode und liefert den Körper schnell in guter Ausbeute.

0.4880 g Sbst.: 0.2662 g CdS. — 0.3478 g Sbst.: 0.6110 g CdSO₄.

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_3$. Ber. Cd 42.75, S 24.45.

Gef. » 42.43, » 24.08.

Durch reines Wasser wird diese Verbindung ebenfalls unter Ausscheidung von Cadmiumhydroxyd und Ammoniakentwicklung zersetzt.

Bei der Einwirkung von Cadmiumhydroxyd auf Ammoniumrhodanid-Lösung bildet sich aber ausser den Additionsproducten noch ein anderer Körper, der nach Entfernung derselben aus der concentrirten Lösung in wasserlöslichen Krystallen anschießt. Es ist das Ammoniumcadmiumrhodanid $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SCN})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die etwas zerfliesslichen Krystalle schmelzen schon bei etwa 25° in ihrem Krystallwasser und verlieren an der Luft schnell ihren Glanz. In Alkohol sind sie nicht löslich.

0.4720 g Sbst.: 0.1676 g CdS. — 0.9352 g Sbst.: 0.3306 g CdS. — 0.6226 g Sbst.: 30 ccm $\frac{2}{10}\text{H}_2\text{SO}_4$. — 0.3514 g Sbst.: 45.5 ccm $\frac{2}{10}\text{H}_2\text{SO}_4$.

— 0.4234 g Sbst.: 0.9354 g BaSO₄. — 0.3150 g Sbst.: 0.7022 g BaSO₄.

$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{SCN})_4$ Ber. Cd 26.91, S 30.79, NH₄ 8.65.

+ 2H₂O. Gef. » 27.52, 27.73, » 31.33, 30.60, » 8.47, 8.66.

Hr. Dr. Beykirch, dem ich für seine Hülfe meinen Dank ausspreche, hat diese Krystalle gemessen und giebt darüber Folgendes an:

»Die Krystalle sind monoklin und tafelförmig nach der Basis, meistens nach der a-Achse gestreckt, jedoch finden sich auch nach der b-Achse gestreckte Krystalle vor. Ausser der Basis tritt noch auf das Prisma ∞P das Orthopinakoid $\infty P \overline{\infty}$ und ein Orthodoma $m P \overline{\infty}$. Die gemessenen Winkel betragen im Mittel

$$\circ P : \infty P = 77^\circ 22' 23''$$

$$\circ P : m P \overline{\infty} = 38^\circ 59' 15''$$

$$\circ P : \infty P \overline{\infty} = 98^\circ 56'$$

$$m P : \infty P \overline{\infty} = 60^\circ 2'$$

Die leichte Schmelzbarkeit der Krystalle gestattete nur annähernde Messungen im Goniometer. Bei der Betrachtung im convergent polarisirten Licht unter dem Mikroskop tritt auf der Basis $\circ P$ am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse aus.«

Ausser dem Ammoniumsalz habe ich noch das Kalium- und Rubidium-Doppelsalz dargestellt, die in der Zusammensetzung dem Ammoniumsalz gleichen. Diese Verbindungen wurden durch Zusammen-

bringen von 1 Mol. Cadmiumrhodanid mit 2 Mol. Alkalirhodanid erhalten. Sie sind gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich und schön krystallisirt.

Das Kaliumsalz krystallisirt in regulären Octaëdern. Die Analyse ergab die Formel $K_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$.

0.3740 g Stbst.: 0.1180 g CdS, 0.1436 g K_2SO_4 .

0.2374 g Stbst.: 0.4768 g $BaSO_4$.

$K_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$. Ber. Cd 24.44, K 17.07, S 27.96.

Gef. » 24.49, » 17.24, » 27.58.

Bei der Darstellung des Rubidiumsalzes stellte ich das bis jetzt unbekannte Rubidiumrhodanid durch Kochen von Rubidiumcarbonat (1 Mol.) mit Ammoniumrhodanidlösung (2 Mol.) dar. Es ist ein dem Kaliumrhodanid sehr ähnliches, in langen, prismatischen Nadeln krystallisirendes und wie dieses in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung lösliches, wasserfreies Salz.

0.6770 g Stbst.: 46.91 ccm $n_{10}^{20} AgNO_3$. — 0.7632 g Stbst.: 0.7084 g Rb_2SO_4 .

Rb.SCN. Ber. Rb 59.53, S 22.35.

Gef. » 59.38, » 22.31.

Durch Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Rhodancadmium (1 Mol.) und Rhodanrubidium (2 Mol.) entstand das in 6-seitigen Blättchen aus der concentrirten Lösung krystallisirende Rubidiumcadmiumrhodanid von der Formel $Rb_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$.

0.626 g Stbst.: 0.1686 g CdS, 0.3010 g Rb_2SO_4 . — 0.406 g Stbst.: 0.1070 g CdS, 0.200 g Rb_2SO_4 . — 0.399 g Stbst.: 0.678 g $BaSO_4$. — 0.512 g Stbst.: 0.864 g $BaSO_4$.

$Rb_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$. Ber. Cd 20.34, S 23.27, Rb 30.99.

» 20.86, 20.53, » 23.35, 23.17, » 30.68, 31.61.

Das Natriumsalz hat dagegen eine abweichende Zusammensetzung. Aus einer Lösung von 1 Mol. Rhodancadmium und 2 Mol. Natriumrhodanid krystallisirt das Salz $NaCd(SCN)_3 + 3H_2O$ aus.

»Hexagonale Krystalle mit tafelförmiger Ausbildung. An Flächen treten auf die Basis oP und die beiden Prismen ∞P und ∞P_2 « (Dudenhausen).

0.502 g Stbst.: 0.198 g CdS, 0.0952 g Na_2SO_4 . — 0.3900 g Stbst.: 0.153 g CdS, 0.0784 g Na_2SO_4 . — 0.258 g Stbst.: 0.4896 g $BaSO_4$.

$NaCd(SCN)_3 + 3H_2O$. Ber. Cd 30.85, S 26.47, Na 6.34.

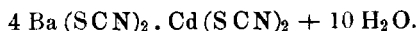
Gef. » 30.67, 30.50, » 26.06, » 6.15, 6.52.

Es gelang mir nicht, ein krystallisirtes Lithiumcadmiumrhodanid zu erhalten, da dasselbe auch nach langem Stehen über concentrirter Schwefelsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Dagegen fand ich ein Baryumdoppelsalz, welches in der Zusammensetzung von den bisher beschriebenen Verbindungen völlig abweicht. Vermischt man Lösungen von Cadmiumrhodanid (1 Mol.) und Baryumrhodanid (1 Mol.), so scheidet sich bald schwer lösliches Cadmiumrhodanid in grossen Mengen aus. Die filtrirte Lösung gab

anfangs keine Krystallausscheidung; nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich grosse 4-seitige Tafeln eines Doppelsalzes aus, die an feuchter Luft sehr zerfliesslich waren.

Die Analyse stimmt auf die Formel



0.4070 g Stbst.: 0.2664 g BaSO_4 , 0.0420 g CdS . — 0.4786 g Stbst.: 0.3126 g BaSO_4 , 0.050 g CdS . — 0.294 g Stbst.: 20.0 ccm $\frac{n}{10}$ AgNO_3 .

$\text{Cd} (\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{ Ba} (\text{SCN})_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cd 7.88, Ba 38.64, S 22.34.
Gef. » 8.02, 8.12, » 38.56, 38.84, » 21.71.

Im Sinne der Werner'schen Theorie erscheinen die hier beschriebenen Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cadmium-Doppelt-rhodanide dem Typus $(\text{M} \begin{smallmatrix} \text{X}_4 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix}) \text{R}_2$ anzugehören, worin M ein zweiwerthiges Metallatom bedeutet, um welches in der ersten Wirkungssphäre 4 negative einwerthige Reste und 2 Wassermoleküle in einer zweiten entfernteren Sphäre 2 einwerthige Metallatome gelagert sind, während das Natriumsalz $\text{Na} \cdot \text{Cd} (\text{SCN})_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ zum Typus $(\text{M} \begin{smallmatrix} \text{X}_3 \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \end{smallmatrix}) \text{R}$ gehört.

In diesen Salzen ist die Coordinationszahl 6 erreicht, was beim Cadmium nicht sehr häufig der Fall ist¹⁾.

In den verdünnten wässrigen Lösungen dürfte man dagegen wohl kaum den Complex $\text{Cd} (\text{SCN})_4$ und $\text{Cd} (\text{SCN})_3$ anzunehmen haben, denn die Lösungen dieser Salze zeigen die einfachen Ionenreactionen der Componenten. Auch das Fehlen eines den Alkalisalzen analog zusammengesetzten Baryumsalzes, wie es sich bei den beständigen complexen Rhodaniden des Chroms²⁾, Quecksilbers³⁾ und Kobalts findet, spricht für die Ansicht, dass die Alkalicadmium-rhodanide nicht complexe Verbindungen, sondern einfache Doppelsalze sind. Ich beabsichtige demnächst die Doppelt-rhodanide des Zinks und des Mangans zu studiren.

Münster, am 9. Juli 1902.

¹⁾ Werner, Z. anorg. Chem. 3, 295.

²⁾ Roesler, Ann. d. Chem. 141, 185.

³⁾ A. Rosenheim und R. Cohn, Z. anorg. Chem. 27, 280—320.