

Fluor auf Fluorammonium analog dem Chlorstickstoff aus Chlor und Salmiak nicht darstellbar ist.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir auch die Einwirkung von Fluorsilber auf Chlorstickstoff untersucht.

Trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen — es wurde in Glas-, Blei- und Platin-Gefäßen mit gasförmigem chlorhaltigem Chlorstickstoff und einer Benzollösung desselben, in der Hitze und in der Kälte gearbeitet — gelang es uns aber nicht, auch nur Andeutungen für die Bildung einer Verbindung von Fluor und Stickstoff zu gewinnen. Soweit eine Reaction mit dem Fluorsilber eintrat, zerfiel der Chlorstickstoff in seine Elemente oder aber — wie z. B. beim Arbeiten mit Benzollösungen — es reagierte das gebildete Fluor mit dem Wasserstoff des Benzols unter Bildung von Fluorwasserstoff.

Wir haben uns im Laufe dieser Untersuchung der Ansicht Moissan's anschließen müssen, dass die Affinität des Fluors zum Stickstoff eine so geringe ist, dass eine directe Vereinigung von Fluor und Stickstoff auf keine Weise gelingen dürfte; aber auch für eine Vereinigung beider Elemente auf indirectem Wege bleibt nur wenig Hoffnung mehr.

457. R. Escales und H. Ehrensperger: Ueber die Tetra-rhodanato-diammin-diaquo-chromisäure.

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Die Einwirkung von Kalium-, bezw. Ammonium-Bichromat auf schmelzendes Rhodanammonium ist zuerst von Morland¹⁾ untersucht worden; auf Veranlassung Wöhler's hat dann Reinecke²⁾ den Gegenstand bearbeitet; es wurde von diesen Forschern ein in Wasser leicht lösliches Kalium-, bezw. Ammonium-Salz, das sog. Reinecke-Salz, und ein in Wasser schwer lösliches Salz, das sogen. Morland-Salz, erhalten. Nach mehreren Jahren wurden die Untersuchungen über diese Salze wieder aufgenommen und zwar von Odin T. Christensen³⁾, von Otto Nordenskjöld⁴⁾ und von Alfred Werner und Georg Richter⁵⁾. Letztere stellten fest, dass das sogen. Morland-

¹⁾ Chemical Society Quarterly Journal 13, 252.

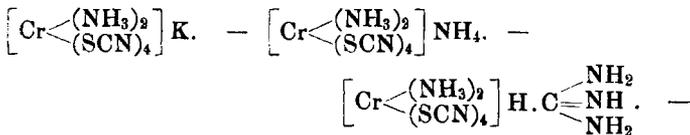
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 113.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [n. F.] 45, 213.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 126.

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243.

Salz das den Alkalisalzen entsprechende Guanidinsalz ist, entstanden durch theilweise Umlagerung des Rhodanammoniums in rhodanwasserstoffsäures Guanidin. Sowohl den Alkalisalzen wie dem Guanidinsalz liegt die gleiche Säure zu Grunde, die von Werner als Tetrarhodanato-diammin chromisäure bezeichnet wurde; den oben genannten Kalium-, Ammonium-, Guanidin-Salzen geben Werner und Richter folgende Formeln:



Ein Krystall- oder Constitutions-Wassergehalt ist dabei nicht berücksichtigt. Christensen hat das Ammoniumsalz genauer analysirt und festgestellt, dass dasselbe ein Molekül Wasser enthält; er gab dem Reinecke-Salz daher die Formel:



Die den genannten Salzen zu Grunde liegende freie Säure ist noch wenig untersucht; Reinecke hat aus dem in Wasser vertheilten Quecksilbersalz durch Fällen mit Schwefelwasserstoff die freie Säure dargestellt; er erhielt sie als amorphe rothe Masse, welche nicht analysirt wurde. Nordenskjöld hat sich eingehender mit dieser Aufgabe beschäftigt; er stellte auf dem von Reinecke angegebenen Wege die freie Säure her, welche er aus Wasser umkrystallisirte und in Form feiner, rother, glänzender Blättchen erhielt, welche mit Aetzkali wieder das Reinecke-Salz (Kaliumsalz) lieferten. Auch aus dem Baryumsalz hat Nordenskjöld durch Ausfällen des Baryums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrates die freie Säure erhalten.

Experimenteller Theil.

Das tetrarhodanato-diammin-chromisäure Ammonium wurde nach dem von Werner und Richter angegebenen Verfahren hergestellt, nur wurde an Stelle des dort verwendeten Kaliumbichromates das Ammoniumbichromat benutzt, um nicht ein Gemenge von Kalium- und Ammonium-Salz zu erhalten. Die erkaltete, dunkelrothe Schmelze (aus je 40 g Ammoniumbichromat und 200 g Rhodanammonium) wurde mit der gleichen Menge Wasser fein zerrieben und dann abgesaugt; zur völligen Entfernung von unzersetztem Rhodanammonium und Bichromat wäscht man mit Wasser nach. Im Waschwasser ist nur sehr wenig Reinecke-Salz vorhanden. Der aus dem Guanidin- und Ammonium-Salz der complexen Säure bestehende Rückstand wird zur Gewinnung

des Ammoniumsalses so lange mit kleinen Portionen 50—60° warmen Wassers ausgelaugt, als sich aus dem Filtrat noch die charakteristischen, grossen, rothen Blättchen des Ammoniumsalses abscheiden. Die Menge des hierbei nicht, bezw. sehr wenig in Lösung gehenden Guanidinsalses ist je nach der Art der Schmelze etwas verschieden; je höher erhitzt wurde, um so mehr Morland-Salz bildete sich. Wir erhitzen gewöhnlich das Rhodanammonium auf 120—130° und trugen dann das gepulverte Ammoniumbichromat in ziemlich rasch sich folgenden kleinen Mengen ein, wobei die Temperatur der heftig aufschäumenden Masse auf 140—160° stieg. — Das in oben beschriebener Weise erhaltene Ammoniumsals kann durch wiederholtes Auslaugen mit warmem Wasser von den beigemengten geringen Mengen Guanidinsals getrennt werden; beim Erkalten bezw. Evacuiren (beim Eindampfen tritt Zersetzung ein) scheidet sich das Ammoniumsals krystallisirt ab, meistens in grossen, glänzenden Blättchen, manchmal aber auch feinkrystallinisch; das auch in heissem Wasser schwer lösliche Guanidinsals ist wesentlich heller gefärbt.

Während das frisch umkrystallisirte Sals eine blaustichig-rotthe Farbe besitzt, beobachteten wir an einem in einer Probeflasche im Sonnenlicht aufbewahrten Präparat eine Farbenänderung, zunächst nach violet und im Laufe einiger Wochen nach violet-weiss; dabei waren die Wandungen der Pulverflasche innen feucht geworden, sodass die zu Pulver zerfallenen Krystalle theilweise an den inneren Wänden hafteten. Wir vermutheten, dass das Ammoniumsals beim Stehen am Licht allmählich Wasser abgiebt, wobei es sich in der erwähnten Weise auch äusserlich verändert, und nahmen von beiden Präparaten Wasserbestimmungen vor, indem die exsiccatorrockne Substanz mehrere Tage lang zwischen 70—80° getrocknet wurde.

I. Frisch auskrystallisirtes Ammoniumsals:

1.0285 g Sbst. verloren 0.0535 g. — 1.8115 g Sbst. verloren 0.0960 g.

$\text{Cr}[(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.08. Gef. H_2O 5.20, 5.29.

II. Ammoniumsals, das einige Wochen dem Lichte ausgesetzt war:

0.0320 g Sbst. verloren 0.0405 g = 3.92 pCt. H_2O . — 1.0260 g Sbst. verloren 0.0395 g = 3.85 pCt. H_2O .

Daraus geht hervor, dass das Ammoniumsals beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäss durch die Einwirkung des Lichts allmählich Wasser abgiebt, wobei die erwähnte Farbenänderung (welche beim Trocknen des frisch hergestellten Ammoniumsalses bei höherer Temperatur nicht stattfindet) vor sich geht. Diese Umwandlung wird durch Umhüllung des Präparatenglases mit schwarzem Papier und Aufbewahren im Dunkeln vermieden.

Nordenskjöld hat auf die überraschend grosse Beständigkeit des Ammoniumsalses gegen concentrirte Säuren hingewiesen und das

Salz sogar aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt; trotz dieser thatsächlich bestehenden grossen Beständigkeit gegen Säuren ist es möglich, einer angesäuerten, wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes die freie Säure durch Aether fast quantitativ und auf Zusatz von etwas Kochsalz so gut wie quantitativ zu entziehen; der dunkelroth gefärbte, ätherische Extract hinterlässt beim Verdunsten die freie Säure, welche auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. — Der erhaltene Körper wird beim Trocknen allmählich unlöslich in Aether und ist nach vollständigem Trocknen in einen isomeren, ätherunlöslichen Körper übergegangen, der offenbar ein intramolekulares Salz darstellt.

Löst man dieses Salz in Wasser, so erfolgt Rückbildung der Säure, welche aus der wässrigen Lösung wieder durch Aether extrahirt werden kann, um beim Trocknen wieder in das ätherunlösliche Salz überzugehen.

Zur Isolirung der freien Säure benützten wir zuerst wässrige Lösungen des reinen Ammoniumsalzes, da das Morland-Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser sich nicht gut zu eignen schien; später verwandten wir jedoch das Gemenge von Ammonium- und Guanidin-Salz, indem wir dasselbe in möglichst wenig Aceton lösten und dann mit der nöthigen Menge Wasser verdünnten, wobei gewöhnlich keine Ausscheidung von Morland-Salz stattfand.

Die wässrige Salzlösung wurde mit einem kleinen Ueberschuss der zur Zersetzung nöthigen Menge Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt; die freie Säure geht in den Aether über, indem sie denselben intensiv dunkelroth färbt; durch Zusatz von Kochsalz wird die Extraction nahezu quantitativ. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine rothe, stark nach Rhodanwasserstoffsäure riechende Masse zurück, welche nach mehrtägigem Stehen vollständig unlöslich in Aether wird; beim Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem sich das Product (meist unter Zurücklassung eines gelben, später zu erwähnenden Rückstandes) leicht löst, scheiden sich während des Erkaltes prachtvoll glänzende, feine, rothe Schüppchen ab, die dem Ammoniumsalz sehr ähnlich sind. Dieselben wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und dann analysirt. Nordenskjöld giebt der Säure die Formel: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot (\text{SCN}) \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und fügt hinzu: »die Analyse zeigt, dass die Säure ein oder vielleicht zwei Moleküle Wasser enthält.« Nach unserer Analyse enthält die Säure, bezw. das isomere Salz, zwei Moleküle Wasser, welche durch mehrere Tage fortgesetztes Erwärmen auf 70° abgegeben werden.

0.5123 g Sbst. verloren 0.0545 g H_2O . — 0.5190 g Sbst. verloren 0.0570 g H_2O . — 0.8552 g Sbst. verloren 0.0872 g H_2O . — 0.9340 g Sbst. verloren 0.0981 g H_2O .



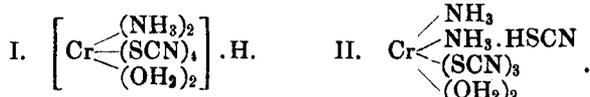
Ber. H_2O 10.19. Gef. H_2O 10.63, 10.98, 10.19, 10.50.

Eine Chrombestimmung der bei 70° getrockneten Substanz liess folgende Zahl finden:

0.5640 g Sbst.: 0.1370 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}$. Ber. Cr 16.30. Gef. Cr 16.62.

Da wir geneigt sind, die beiden Moleküle Wasser als Constitutionswasser anzunehmen, so käme der Säure die Formel I und dem isomeren, intramolekularen Salze die Formel II zu:



Die freie Säure, bezw. ihr Isomeres ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton. Die bei 70° getrocknete Säure wird bei weiterem Erhitzen bei $110\text{--}115^\circ$ dunkelgefärbt. Der nicht getrocknete Körper zersetzt sich zwischen $80\text{--}90^\circ$ unter Aufblähen und Abgabe von Wasser.

Der ätherische Extract der aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure abgeschiedenen freien complexen Säure giebt, wie schon erwähnt, beim Verdunsten des Aethers an der Luft Rhodanwasserstoffsäure ab; diese wurde in der Weise nachgewiesen, dass durch den ätherischen Extract der complexen Säure, sowie über ein trocknendes Präparat ein Luftstrom geleitet wurde, welcher dann eine verdünnte Eisenchloridlösung passirte; in beiden Fällen wurde Letztere in kürzester Zeit tief dunkelroth gefärbt; ausserdem haben wir das Zersetzungsproduct des Rhodanwasserstoffs, Persulfocycansäure, in dem Rückstand des ätherischen Extractes folgendermaassen identificirt; der gelbe, in Wasser unlösliche Theil der rothen Masse wurde aus 60 procentiger Essigsäure umkrystallisirt und hierbei in den charakteristischen gelben Nadeln erhalten; diese geben mit Eisenchlorid nicht die geringste Spur einer Rothfärbung, lösen sich aber leicht in Cyankaliumlösung zu Rhodankalium auf, welches nun mit Eisenchlorid die Rhodanwasserstoff-Reaction giebt. Die gelben Krystalle der Persulfocycansäure erhielten wir, als wir den Rückstand des ätherischen Extractes mit Wasser behandelten, aber auch beim wiederholten Umkrystallisiren der complexen Säure bleibt stets auf dem Filter etwas Persulfocycansäure zurück; die Menge derselben nahm jedoch stetig ab, nach 4- bis 5-maligem Auflösen wurde Persulfocycansäure nicht mehr erhalten. Durch Abspaltung von Rhodanwasserstoff aus der Tetra-rhodanato-diammin-diaquo-chromisäure sollten Körper entstehen, die mit den von Nordenskjöld und später von Werner

und Richter beschriebenen Trirhodaniden (α - und β -Trirhodanato-diaquo-diammin-chrom), $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{OH}_2)_2$, identisch oder isomer wären.

Wenn man nach Entfernung der Persulfocyansäure die wässrige Lösung des Aetherrückstandes im Vacuum verdunsten lässt, so krystallisirt zuerst die früher beschriebene complexe Säure aus. Beim Verdunsten des Filtrates erhält man einen krystallinischen, rothen Körper, der ein Gemenge von complexer Säure mit dem an Sulfoeyan ärmeren Körper darstellt. Bei sehr vorsichtigem Auskrystallisiren lassen gewannen wir in geringen Mengen deutlich ausgebildete 6-seitige, dunkelrothe Tafeln, welche Krystallform dem von Werner und Richter näher beschriebenen α -Trirhodanide entsprechen würde. Da jedoch einerseits die Menge der Krystalle zu ungenügend und andererseits deren Trennung von der unveränderten Säure mit Schwierigkeiten verbunden war, konnten wir die Identität derselben mit dem Nordenskjöld'schen α -Trirhodanid noch nicht nachweisen. Aus stark kochsalzhaltiger Lösung werden die erwähnten Krystalle in etwas reichlicherer Menge abgeschieden, sie sind dann aber bedeutend weniger schön ausgebildet.

Ueber die Tetrarhodanato-diammin-diaquo-chromisäure sagt Nordenskjöld noch: »Die Verbindung zeigt nicht saure Reaction; weil sie aber mit Kalilauge eine dem Kaliumsalz völlig ähnliche Verbindung giebt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass sie die Säure ist.«

Auch wir haben aus der wässrigen Lösung der Säure, welche durch das Auflösen des isomeren Salzes erhalten wird, durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak das Reinecke-Salz,



zurück erhalten; hierbei entstand die Frage, ob durch Einleiten von Ammoniakgas in die frisch gewonnene ätherische Lösung der freien Säure das gleiche Salz gebildet wird; wir erhielten bei dem Versuch ein Ammoniumsalz, das in Wasser schwerer löslich ist als das Reinecke-Salz; aus der Lösung krystallisirt es leicht in glänzenden, hellrothen Flitterchen; wird das erhaltene Ammoniumsalz wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, oder wird die Lösung einige Zeit stehen gelassen, so geht das neue Salz in das gewöhnliche über, und man erhält die charakteristischen, violetrothen Blättchen des früher beschriebenen Ammoniumsalzes; die genaue Untersuchung des neuen Ammoniumsalzes ist noch nicht abgeschlossen. Wir sind auch mit der Untersuchung anderer Salze der complexen Chromisäure beschäftigt.