

84. Hermann Grossmann: Ueber die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Die Kenntniss der in verschiedener Hinsicht interessanten Verbindungen, welche anorganische Salze mit organischen Basen, wie Pyridin, Chinolin, Piperidin etc. bilden, ist in der letzten Zeit durch die Arbeiten vieler Forscher, unter denen besonders Reitzenstein¹⁾ und Renz²⁾ zu nennen sind, sehr gefördert worden. Letzterer Autor hat in einer unlängst erschienenen Arbeit³⁾ auch eine dankenswerthe, ziemlich vollständige, tabellarische Uebersicht über diejenigen Verbindungen gegeben, welche Pyridin und Chinolin speciell mit den Metallhaloïden bilden. Es lassen sich hier wie bei den Ammoniakadditionsproducten und Ammoniumsalzen zwei Klassen von Verbindungen unterscheiden. Für die den Letzteren entsprechenden Pyridin- und Chinolin-Doppelsalze war bisher folgende Bezeichnungsweise allgemein üblich. Man setzte hinter den Namen des Schwermetallhaloïds die Bezeichnung Pyridin-(Chinolin-)Halogenhydrat, während die Nomenclatur der Additionsproducte einfach durch Anhängung des Namens der organischen Base an den des anorganischen Salzes gebildet wurde. Ich möchte nun an Stelle der alten Bezeichnungsweise für die Doppelverbindungen den Namen Pyridinium- und Chinolinium-Salze, der durchaus eindeutig, kürzer als die frühere Bezeichnung und consequent ist⁴⁾, vorschlagen. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ wäre demnach wie früher als Cuprichloridpyridin, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{CuCl}_4$ als Pyridiniumcuprichlorid zu bezeichnen.

Eine kurze Uebersicht über das ganze, beide Klassen von Verbindungen umfassende Gebiet zeigt, dass fast $\frac{3}{4}$ derselben zu den Haloïdsalzen gehören. Insofern war Renz durchaus berechtigt, die Vervollständigung der Uebersichtstabelle, welche Reitzenstein⁵⁾ für alle Verbindungen gegeben hatte, auf diese Salze zu beschränken. Dies Ueberwiegen der Haloïdsalze liegt nur zum Theil daran, dass andere Verbindungen, die sonst grosse Neigung zur Doppelsalzbildung

¹⁾ Reitzenstein, Ann. d. Chem. 282, 276; Zeitschr. für anorgan. Chem. 11, 254: 18, 253.

²⁾ Renz, diese Berichte 35, 1110, 1954, 2768 [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 100.

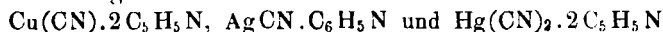
³⁾ Renz, Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 110.

⁴⁾ Man sagt für NH_4Cl ja auch nicht Ammoniakchlorhydrat und schreibt auch nicht $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$.

⁵⁾ Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 253.

oder zu Additionsreactionen zeigen, weniger studirt worden sind, sondern beruht auf der bei den Halogenosalzen besonders starken Tendenz, derartige Verbindungen zu bilden.

Dass man bisher nur wenige Additionsproducte der Nitate kennt, beruht jedoch auf mangelnder Beobachtung. Ueber einige Verbindungen dieser Salze mit Pyridin soll demnächst berichtet werden. Sehr geringe Tendenz zur Bildung derartiger Verbindungen findet man jedoch bei den Oxalaten und den Cyaniden. Von Letzteren sind nur drei Verbindungen:



bekannt. Dagegen war bei den Rhodaniden, auf deren nahe Beziehungen zu den Halogenosalzen ich vor kurzem aufmerksam gemacht habe¹⁾, eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Additionsproducten und Doppelverbindungen zu erwarten. War das nun wirklich der Fall und zeigten die Rhodanoverbindungen auch in dieser Hinsicht sich den Halogenosalzen ähnlich, so musste diese Thatsache eine weitere experimentelle Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht sein, dass für die Systematik dieser Verbindungen dieselben Principien maassgebend sein müssten, wie für die Halogenosalze.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium der Additionsproducte organischer Basen und Schwermetallrhodanide und der entsprechenden Doppelverbindungen aufgenommen. In der vorliegenden ersten Mittheilung sind vorwiegend Additionsproducte, welche das Pyridin mit einigen Rhodaniden bildet, beschrieben. Von der interessantesten, in zwei isomeren Formen auftretenden Kobaltverbindung $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ²⁾ und dem Dipyridinsalz abgesehen, war über diese Verbindungen bisher nichts bekannt.

Die Typen der neu beschriebenen Verbindungen entsprachen häufig denjenigen der Haloïdsalze, sie fügen sich alle aufs beste der Werner'schen Theorie ein. Eine absolute Uebereinstimmung in den Maximaltypen war von vornherein nicht zu erwarten, da auch der Rhodanrest einen specifischen Einfluss auf die Zusammensetzung des ganzen Complexes ausübt³⁾.

Das weitere Studium soll die angefangene Untersuchung des Pyridins und der Pyridiniumdoppelrhodanide abschliessen und auf andere organische Basen, Chinolin, Dimethylanilin, Piperidin etc., ausgedehnt werden⁴⁾. Im Folgenden sind die bisher dargestellten

¹⁾ Grossmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 411.

²⁾ Sand, diese Berichte 36, 1443 [1903]; Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 304.

³⁾ Vergl. Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 282.

⁴⁾ Mit dieser Aufgabe ist Hr. stud. Hünseler im hiesigen Institut zur Zeit beschäftigt.

Verbindungen kurz beschrieben, ferner ist auf ihre Beziehungen zu den Halogenosalzen jedesmal besonders verwiesen.

Silberrhodanid-pyridin, $\text{AgSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Die Pyridinverbindungen der Silberhaloide und des Cyanids, welche der allgemeinen Formel $\text{AgR} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ entsprechen, hat früher Varet¹⁾ beschrieben. Zur Darstellung der Rhodanverbindung wurde trocknes Silberrhodanid in überschüssigem Pyridin bei 50° gelöst. Beim Erkalten der mit dem Silbersalz gesättigten Lösung krystallisierten decimeterlange, stark glänzende, prismatische Nadeln, die ihren Glanz jedoch an der Luft bald verloren. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht etwas Pyridin, sodass die Analyse der zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle schnell ausgeführt werden muss. Beim Erhitzen auf 110° entweicht sämtliches Pyridin. Auch Erhitzen mit Wasser bewirkt Zersetzung unter Pyridinentwicklung.

0.615 g Sbst.: 0.200 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 0.415 g AgSCN . — 0.418 g Sbst.: 0.137 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 0.281 g AgSCN .

$\text{AgSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Ag 43.05, N 5.73.
Gef. » 43.70, 43.87, » 5.75, 5.77.

Kupferrhodanür-pyridin, $\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Kupferrhodanür löst sich leicht in siedendem Pyridin. Die zur Vermeidung von Oxydation bei Luftabschluss erkaltende, dunkelbraune Lösung ergab gelbe, dünnprismatische, sowie derbere, dunklere Krystalle, die gleichfalls nicht luftbeständig sind. Nach kurzem Stehen an der Luft werden die Krystalle unter starkem Pyridinverlust grau und undurchsichtig.

Auch zu dieser Verbindung sind die analogen Halogenosalze $\text{CuCl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CuBr} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CuJ} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, sowie das schon erwähnte Cyanür $\text{CuCN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ bekannt. Sie sind gleichfalls von Varet²⁾ beschrieben worden.

0.521 g Sbst.: 0.149 g Cu_2S . — 0.494 g Sbst.: 0.399 g BaSO_4 .

$\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cu 22.73, S 11.46.
Gef. » 22.84, » 10.83.

Bleirhodanid-pyridin, $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Während die Haloide des Bleies sich in Pyridin sehr schwer lösen³⁾, dagegen mit Alkalihaloïden leicht Doppelverbindungen bilden, verhält sich das Rhodanid umgekehrt. Doppelrhodanide entstehen

¹⁾ Varet, Compt. rend. 112, 622.

²⁾ Varet, Compt. rend. 112, 390, 622; 124, 1156.

³⁾ Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 6.

nur ziemlich schwierig¹⁾, dagegen wird Bleirhodanid leicht von heissem Pyridin gelöst. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das Additionsproduct in sehr gut ausgebildeten, glänzenden Prismen von schwach gelblicher Farbe aus. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Sie sind luftbeständiger als die Silber- und Kupfer-Verbindung. Wasser zersetzt unter Abscheidung eines weissen, nicht weiter untersuchten, basischen Salzes und Pyridinentwicklung. Die leichte Bildung dieses Körpers ist aus den oben angeführten Gründen sehr auffällig.

0.4340 g Sbst.: 0.2720 g PbSO_4 . — 0.3930 g Sbst.: 0.249 g PbSO_4 .

$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Pb 43.01. Gef. Pb 42.80, 43.27.

Zu demselben Typus gehört die wohl erwähnte²⁾, aber nicht näher untersuchte Doppelverbindung des Pyridins mit Bleijodid. Beim Uebergiessen von PbJ_2 mit Pyridin und folgendem Kochen geht das Jodid zwar nur in sehr geringer Menge in Lösung, jedoch findet eine Anlagerung des Pyridins statt, wie aus der Farbenänderung des ungelösten Körpers in matt gelb hervorgeht. Das ungelöste Additionsproduct wurde abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Die Verbindung ist amorph und luftbeständig. Bei 110° entweicht sämmtliches Pyridin und Bleijodid bleibt zurück. Die Analyse ergab in Folge anhaftenden Pyridins etwas zu hohe Werthe für Stickstoff und zu niedrige für Blei, doch ist die Formel $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ zweifellos. Dem entspricht auch die Chinolinverbindung $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ³⁾. Blei-Chlorid und -Bromid bilden Verbindungen vom Typus $\text{PbCl}_2(\text{Br}_2) \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁴⁾, während ausserdem noch complicirtere Typen, wie $4\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁵⁾, $3\text{PbCl}_2 \cdot 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁶⁾ und $5\text{PbBr}_2 \cdot 7\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ⁷⁾ existiren.

0.3480 g Sbst.: 0.0930 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. — 0.480 g Sbst.: 0.228 g SbSO_4 .

$\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Pb 33.42, N 4.54.

Gef. » 32.44, » 4.74.

Verbindungen des Manganorhodanids mit Pyridin.

Das einfache Manganorhodanid ist zuerst von Meitzendorff⁸⁾ durch Lösen von Mangancarbonat in Rhodanwasserstoffsäure erhalten worden. Er beschreibt es als sehr schwierig krystallisirbare und zer-

¹⁾ Wells, Am. chem. Journ. 2⁸, 258—259.

²⁾ Pincussohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 385.

³⁾ Goebbels, diese Berichte 28, 794 [1895].

⁴⁾ Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 289; Goebbels, l. c.

⁵⁾ Pincussohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 379.

⁶⁾ Classen und Zaborski, Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 101.

⁷⁾ Goebbels, l. c.

⁸⁾ Meitzendorff, Pogg. Ann. 56, 63.

fließliche Masse. Ausführliche, im Deutschen bisher leider nur in einem ganz kurzen Referat vorliegende Untersuchungen hat Kur-nakow angestellt, der mehrere krystallisirte Hydrate dargestellt und auf die sehr auffälligen Farbenänderungen, welche Aehnlichkeit mit den Verhältnissen beim Kobaltchlorid haben, aufmerksam gemacht hat. Das wasserfreie Salz ist gelb, die Hydrate zum Theil gelb, mit zunehmendem Wassergehalt grün, die verdünnte Lösung rosa gefärbt. Ich habe das Rhodanid in sehr grossen, grünen Krystallen erhalten, indem ich Baryumrhodanid mit der berechneten Menge Mangansulfat umsetzte und die Lösung bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eindampfte. Aus der grünen Lösung krystallisirte dann das Hydrat $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nach einigem Stehen über conc. Schwefelsäure in schönen, tafelförmigen Krystallen aus. Die klaren Krystalle sind in feuchter Luft sehr zerfliesslich, verwittern jedoch leicht im Exsiccator und gehen in gelbe wasserärmere Hydrate über.

0.504 g Sbst.: 0.335 g MnSO_4 . — 0.264 g Sbst.: 0.174 g MnSO_4 .

$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mn 24.42. Gef. Mn 24.18, 24.15.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit überschüssigem Pyridin, so fällt ein krystallinisches Additionsproduct aus, welches aus pyridinhaltigem Wasser, Alkohol oder reinem Pyridin umkrystallisirt werden kann und dann in Form von glänzenden, farblosen, monoklinen Prismen erhalten wird. Die Krystalle zeigen lebhaft Interferenzfarben. Sie sind, wie alle bisher dargestellten Tetrapyridinverbindungen, mit Ausnahme des Nickelrhodanidtetrapyridins, nicht luftbeständig. Die Pyridinbestimmung wurde nach dem Verfahren von Lang¹⁾ titrimetrisch ausgeführt, indem die Substanz in Normal-salzsäure gelöst und mit $\frac{1}{5}$ -n. Pyridin bis zum Eintritt der Uebergangsfarbe, unter Verwendung von Methylorange als Indicator, titrirt wurde. Bei der Analyse der Pyridiniumverbindungen wurde die Base durch Kochen mit Kalilauge ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und ebenso bestimmt. Das Verfahren giebt durchaus befriedigende Resultate.

0.298 g Sbst.: 0.093 g MnSO_4 . — 0.315 g Sbst.: 0.100 g MnSO_4 . — 0.292 g Sbst.: 0.278 g BaSO_4 . — 0.280 g Sbst.: 23.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Mn 11.28, S 13.17, N 11.52.

Gef. » 11.38, 11.58, » 13.10, » 11.78.

Eine Tetrapyridinverbindung eines Mangansalzes ist bisher nicht beschrieben worden. Reitzenstein²⁾ erhielt auch bei Anwendung von überschüssigem Pyridin nur eine Dipyridinverbindung des Mangan-

¹⁾ Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

²⁾ Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18.

chlorids. Eine analoge Rhodanverbindung wurde durch längeres Kochen von alkoholischer Manganorhodanidlösung mit der molekularen Menge Pyridin und Erkaltenlassen der Lösung als gelbe Krystallmasse erhalten.

0.234 g Sbst.: 0.108 g MnSO_4 . — 0.270 g Sbst.: 15.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Mn 16.70, N 8.53.

Gef. » 16.89, » 8.18.

Auch eine Dypyridinverbindung des Manganobromids ist früher beschrieben worden. R. J. Meyer und Best¹⁾ stellten durch Einwirkung von Pyridin auf wässriges Bromid die Verbindung dar. Sie beschreiben sie als weisse Nadeln. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Manganbromür mit Pyridin habe ich die Verbindung als rosa gefärbten, krystallinischen, aus kurzprismatischen Nadeln bestehenden Niederschlag erhalten, dessen Analyse mit derjenigen der früher beschriebenen Verbindung übereinstimmt. Worauf die Unterschiede, die sich auch bei dem Pyridiniummanganbromid zeigten, welches ich in gelben fluorescirenden Krystallen erhielt, während Meyer und Best weisse Nadeln beschrieben, beruhen, soll noch näher untersucht werden.

0.292 g Sbst.: 0.120 g MnSO_4 . — 0.253 g Sbst.: 0.250 g AgBr. — 0.368 g Sbst.: 19.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Mn 14.75, N 7.53, Br 42.87.

Gef. » 14.97, » 7.44, » 42.08.

Ausser dieser Dypyridinverbindung gelang es mir aber, durch Lösen von wasserfreiem Bromür in überschüssigem siedendem Pyridin ein Hexapyridinbromid darzustellen. Letzteres ist in Pyridin ziemlich schwer löslich und krystallisirt sofort beim Erkalten in vierseitigen, stark glänzenden, schwach grünlich gefärbten, rhomboëdrischen Tafeln aus. Es muss schnell zwischen Filterpapier getrocknet werden, da es, wie alle Hexapyridinverbindungen, leicht Pyridin verliert. Dieser Verlust an Pyridin ist mit dem Undurchsichtigwerden der Krystalle verknüpft. Es ist bemerkenswerth, dass der Werner'sche²⁾ Maximaltypus der Hexapyridinsalze vorwiegend bei Bromiden auftritt. Denn ausser den drei Bromiden $\text{CdBr}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^3)$, $\text{CuBr}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^4)$ und $\text{MnBr}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ existirt nur je ein Chloro- und Jodo-Derivat, nämlich $\text{TiCl}_4 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^5)$ und $\text{CdJ}_2 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^6)$

¹⁾ Meyer und Best, Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 183.

²⁾ Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 267—330.

³⁾ Varet, Compt. rend. 124, 1156 und 115, 465.

⁴⁾ Varet, Compt. rend. 112, 622.

⁵⁾ Rosenheim und Schütte, Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 238.

⁶⁾ Varet, Compt. rend. 115, 465.

0.452 g Subst.: 0.098 g MnSO_4 . — 0.328 g Subst.: 0.069 g MnSO_4 . —
 0.318 g Subst.: 27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure — 0.413 g Subst.: 34.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n.
 Salzsäure. — 0.462 g Subst.: 38.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.346 g Subst.:
 0.183 g AgBr.

$\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Mn 7.98, Br 23.21, N 12.22.
 Gef. » 7.89, 7.66, » 22.51, » 11.92, 11.96, 11.76.

Nickelrhodanid-pyridin $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Das einfache Nickelrhodanid ist zuerst von Meitzendorff¹⁾ beschrieben worden. Er fand die Formel $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rosenheim und Cohn haben in ihrer Arbeit über Doppelrhodanide²⁾ die Angabe Meitzendorff's geprüft und an Stelle des obigen Hydrats die Verbindung $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Ich erhielt das Rhodanid, welches durch Umsatz von Rhodanbaryum mit der berechneten Menge Nickelsulfat in Lösung dargestellt worden war, in wasserfreiem Zustand als ein dunkelchocoladefarbenes, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser übergossen, zuerst gelb färbte und schliesslich mit schön grüner Farbe in Lösung ging.

0.370 g Subst.: 0.323 g NiSO_4 . — 0.304 g Subst.: 0.268 g NiSO_4 .

$\text{Ni}(\text{SCN})_2$. Ber. Ni 33.56. Gef. Ni 33.20, 33.41.

Versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Pyridin, so fällt ein krystallinischer, hellblauer Niederschlag aus, der, aus Wasser, Alkohol oder Pyridin umkrystallisirt, in schönen, glänzenden, hellblauen, monoklinen, prismatischen Nadeln erhalten werden kann. In der Zusammensetzung entspricht diese luftbeständige Verbindung der blauen Ammoniakverbindung $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ³⁾, zu deren Darstellung man übrigens nicht vom Nickelrhodanid auszugehen braucht. Kocht man nämlich Nickelhydroxyd mit Ammoniumrhodanid, so wird viel Ammoniak frei, und das Nickelhydroxyd geht in Lösung. Filtrirt man nach längerem Kochen von Hydroxyd ab und versetzt die grüne Lösung, welche Nickelrhodanid und Ammoniumrhodanid enthält mit concentrirtem Ammoniak, so krystallisirt die schöne Ammoniakverbindung beim Erhalten in grosser Menge aus. Die Analyse des heller gefärbten Pyridinadditionsproductes führte zu der analogen Formel $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

0.290 g Subst.: 0.092 g NiSO_4 . — 0.1870 g Subst.: 0.182 g BaSO_4 .

$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Ni 11.95, S 13.03.

Gef. » 12.09, » 13.36.

¹⁾ Meitzendorff, loc. cit.

²⁾ Rosenheim und Cohn, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 292.

³⁾ Meitzendorf, loc. cit.

Da auch die Formel der Kobaltverbindung $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist und die Zahl 4 sich auch bei den Additionsproducten der Rhodanide des Mangans, Zinks und Cadmiums findet, so scheint mit der Addition von 4 Molekülen Pyridin das Maximum in der Anlagerungsfähigkeit dieser Base an die Rhodanide zweiwerthiger Metalle erreicht zu sein.

Verbindungen des Cadmiumrhodanids mit Pyridin.

Wie beim Mangan existiren zwei Additionsproducte, ein Dipyridin- und ein Tetrapyridin-Cadmiumrhodanid. Letzteres entsteht durch Lösen des Cadmiumrhodanids in siedendem Pyridin und krystallisirt beim Erkalten in langen, monoklinen, stark glänzenden, farblosen Prismen, die jedoch an der Luft unter Pyridinverlust matt und undurchsichtig werden.

0.3496 g Sbst.: 0.1370 g CdSO_4 . — 0.6060 g Sbst.: 0.236 g CdSO_4 . —
0.349 g Sbst.: 24.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.304 g Sbst.: 21.2 ccm $\frac{1}{10}$ -
n. Salzsäure. — 0.3360 g Sbst.: 0.287 g BaSO_4 .

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cd 20.64, N 10.31, S 11.75.
Gef. » 21.12, 20.99, » 9.88, 9.79, » 12.02.

Versetzt man eine kalte, wässrige Lösung von Rhodancadmium mit Pyridin, so fällt sofort ein schwerer, weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher Cadmiumrhodaniddipyridin ist. Ganz ähnlich verhält sich das Chlorid und Bromid.

0.335 g Sbst.: 0.179 g CdSO_4 . — 0.230 g Sbst.: 0.123 g CdSO_4 . --
0.304 g Sbst.: 14.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. — 0.402 g Sbst.: 19.9 ccm $\frac{1}{10}$ -
n. Salzsäure. — 0.307 g Sbst.: 0.374 g BaSO_4 .

$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cd 29.00, N 7.08, S 16.13.
Gef. » 28.74, 28.76, » 6.95, 6.88, » 16.77.

Dipyridinverbindungen existiren demnach bei den Halogeniden und dem Rhodanid des Cadmiums. Nur beim Chlorid ist mit der Addition von 2 Mol. Pyridin die weitere Additionsfähigkeit erschöpft, denn Bromid und Jodid können 6 Mol. Pyridin addiren¹⁾, während beim Rhodanid die Zahl 4 das Maximum bezeichnet. Ausser dieser Tetra Verbindung existirt noch eine zweite, von Klobb²⁾ dargestellte, das Cadmiumpermanganat-tetrapyridin, $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Pyridinium-cadmium-rhodanid.

Diese Doppelverbindung entsteht durch Lösen von Cadmiumrhodanid in wässrigem Pyridiniumrhodanid auf dem siedenden Wasserbade.

Es gelang auch bei Anwendung von viel überschüssigem Pyridiniumrhodanid nur eine Verbindung von der Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cd}(\text{SCN})_3$

¹⁾ Renz, Uebersicht, l. c. 111.

²⁾ Klobb, Bulletin de la Société chimique de Paris [3] 11, 605.

darzustellen, die sich aus der klaren Lösung zuerst als Oel abschied, welches nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Dieses farblose Doppelsalz schliesst sich dem Natrium-¹⁾ und Caesium ²⁾-Cadmium-rhodanid an, während Kalium-, Ammonium- und Rubidium-Doppelverbindungen zum Typus $R_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$ ³⁾ gehören.

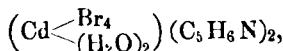
0.312 g Sbst.: 0.610 g $BaSO_4$. — 0.328 g Sbst.: 0.626 g $BaSO_4$. — 0.562 g Sbst.: 0.314 g $CdSO_4$. — 0.351 g Sbst.: 0.195 g $CdSO_4$. — 0.895 g Sbst.: 25.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)Cd(SCN)_3$. Ber. Cd 30.66, S 26.22, N 3.83.
Gef. » 29.96, 30.12, » 26.93, 26.20, » 4.03.

Es liegt hier wieder eine Verbindung vor, welche auf die beim Cadmium besonders hervortretende Tendenz Verbindungen vom Typus $MCdR_3$ zu bilden, worin M ein einwerthiges positives Element oder Radical, R einen negativen Rest bezeichnet, hinweist. Diese Regelmässigkeit hat Rimbach⁴⁾ dazu geführt, für das Cadmium die beiden Coordinationszahlen 3 und 6 anzunehmen. Zur Vervollständigung der bisherigen Angaben wurden auch die Pyridinium-cadmium-Chloride und -Bromide dargestellt. Hier zeigte sich nun bemerkenswerther Weise ein ähnlicher Unterschied wie bei den Additionsproducten. Dem Chlorid $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ entspricht die Doppelbindung $C_5H_6N \cdot CdCl_3$, der Hexapyridinverbindung $CdBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ das Doppelbromid



oder, im Sinne der Werner'schen Theorie geschrieben,



also ebenfalls eine Verbindung, in der die Coordinationszahl 6 erreicht ist. Beide gut krystallinische Verbindungen entstehen leicht durch Lösen der Dipyridinverbindungen in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren und krystallisiren beim Concentriren der Lösung aus, das Chlorid in langen, monoklinen Nadeln, das Bromid in sechsseitigen Tafeln. Beide Verbindungen sind farblos.

0.425 g Sbst.: 0.295 g $CdSO_4$. — 0.294 g Sbst.: 0.209 g $CdSO_4$. — 0.2060 g Sbst.: 20.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.3010 g Sbst.: 30.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.9326 g Sbst.: 29.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$(C_6H_6N)CdCl_3$. Ber. Cd 37.61, Cl 35.59, N 4.70.
Gef. » 37.42, 37.87, » 35.34, 35.35 » 4.40.

0.523 g Sbst.: 0.174 g $CdSO_4$. — 0.5750 g Sbst.: 0.193 g $CdSO_4$. — 0.3934 g Sbst.: 25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.159 g Sbst.: 36.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

¹⁾ Grossmann, diese Berichte 35, 2667 [1902].

²⁾ Wells, Amer. chem. Journ. 30, 148. ³⁾ Grossmann, loc. cit.

⁴⁾ Rimbach, diese Berichte 35, 1309 [1903].

$(C_5H_5N)_2CdBr_4 \cdot 2H_2O$. Ber. Cd 18.30, Br 50.90, N 4.47.
Gef. » 17.94, 18.09, » 51.42, » 4.37.

Verbindungen des Zinkrhodanids mit Pyridin.

Die Additionsproducte des Pyridins an Zinkrhodanid entsprechen in jeder Hinsicht den Cadmiumverbindungen, sodass in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften auf diese verwiesen werden kann. Die Tetrapyridinverbindung, der bei den Halogeniden des Zinks nur Dipyridinadditionsproducte gegenüberstehen¹⁾, krystallisirt in glänzenden, laugprismatischen, monoklinen Krystallen; die Dipyridinverbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisirt (Wasser zersetzt beim Erwärmen die Zink- und Cadmium-Verbindungen unter Pyridinentwicklung), dünne, kurzprismatische, farblose, monokline Nadeln.

0.283 g Sbst.: 0.0470 g ZnO. — 0.4820 g Sbst.: 0.0820 g ZnO. — 0.205 g Sbst.: 0.198 g BaSO₄. — 0.306 g Sbst.: 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$Zn(SCN)_2 \cdot 4C_5H_5N$. Ber. Zn 13.14, S 12.88, N 11.28.
Gef. » 13.34, 13.67, » 13.28, » 11.10.

0.279 g Sbst.: 0.0680 g ZnO. — 0.266 g Sbst.: 0.063 g ZnO. — 0.1540 g Sbst.: 0.208 g BaSO₄. — 0.358 g Sbst.: 40.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$Zn(SCN)_2 \cdot 2C_5H_5N$. Ber. Zn 19.25, S 18.87, N 8.27.
Gef. » 19.58, 19.03, » 18.57, » 8.15.

Von den Pyridiniumverbindungen der Halogenide des Zinkes ist nur das Chlorid $(C_5H_6N)_2ZnCl_4$ ²⁾ bekannt. Auch das neu dargestellte Bromid und das Rhodanid entsprechen der allgemeinen Formel $(C_5H_6N)_2ZnR_4$. Das Bromid, durch Lösen von Zinkbromidpyridin, $ZnBr_2 \cdot 2C_5H_5N$, in Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen, farblosen, derben, monoklinen Prismen. Das Doppelrhodanid wurde analog der Cadmiumverbindung durch Lösen von Zinkrhodanid in wässrigem Pyridiniumrhodanid erhalten. Wie dort bildete sich zuerst eine schwere ölige Schicht, aus der das Doppelrhodanid in dünnen, monoklinen Säulen auskrystallisirte. Wie bei den Additionsproducten, so fehlt auch bei den Doppelsalzen die grosse Mannigfaltigkeit, die das Cadmium in seinen Verbindungen auszeichnet.

0.7490 g Sbst.: 0.1150 g ZnO. — 0.339 g Sbst.: 0.053 g ZnO. — 0.336 g Sbst.: 0.463 g AgBr. — 0.283 g Sbst.: 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)_2ZnBr_4$. Ber. Zn 11.99, Br 58.65, N 5.15.
Gef. » 12.34, 12.32, » 58.60, » 5.20.

0.735 g Sbst.: 0.133 g ZnO. — 0.376 g Sbst.: 0.772 g BaSO₄. — 1.393 g Sbst.: 59.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)Zn(SCN)_4$. Ber. Zn 14.60, S 28.58, N 6.27.
Gef. » 14.54, » 28.37, » 6.00.

¹⁾ Renz, Uebersicht, loc. cit. 116, 117.

²⁾ Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

Hrn. stud. Schaub, der die Bestimmung der Krystalle ausgeführt hat, sage ich für seine Bemühungen meinen besten Dank.

Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse:

I. Es wurden neu dargestellt die folgenden Additionsproducte des Pyridins an Rhodanide von Schwermetallen:

Monopyridinverbindungen	Dipyridinverbindungen	Tetrapyridinverbindungen
$\text{AgSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	—
	$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

II. Die Zahl der wenigen, bisher bekannten Hexapyridinverbindungen, die theoretisch besonders wichtig sind, wurde durch die Isolirung des Manganobromid hexapyridins vermehrt. Bei den Rhodaniden bezeichnet nach den bisherigen Untersuchungen die Zahl 4 das Maximum der Anlagerungsfähigkeit für die Anzahl von Pyridinmolekülen, welche mit einem Molekül des Rhodanids sich zum Complex vereinigen können.

III. Sowohl die Pyridinadditionsproducte wie die wenigen, bisher untersuchten Pyridiniumdoppelrhodanide zeigen in Bezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung soviel Analogien zu den Halogenosalzen, dass die früher ausgesprochenen Anschauungen über die nahen wechselseitigen Beziehungen derselben zu den Rhodanosalzen durch diese Versuche eine weitere Stütze erfahren.

Münster i. W. Chem. Institut der Universität.

85. R. F. Weinland und W. Knöll: Ueber chlorirte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Dass in den Molybdänaten Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden kann, hatte schon Berzelius beobachtet. Lässt man zum Beispiel auf Kaliummolybdänat Flusssäure einwirken, so erhält man je nach der Menge der Säure entweder das neutrale, fluorirte Salz, $\text{MoO}_2\text{F}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder das saure Salz, $\text{MoO}_2\text{F}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Delafontaine¹⁾).

¹⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 207.