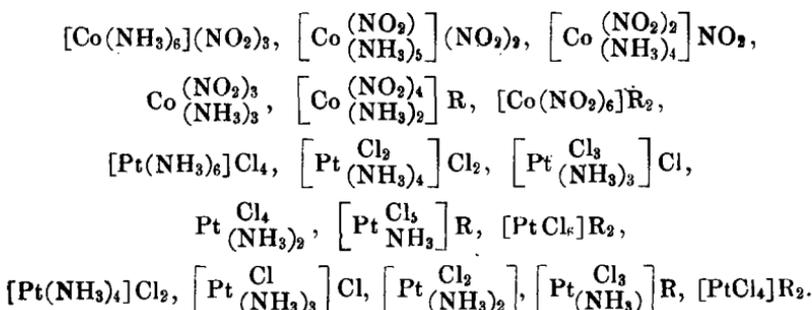


434. A. Werner und J. v. Halban: Ueber Rhodanatochromammoniaksalze¹⁾.

VI. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Chromsalze.

(Eingegangen am 26. Juli 1906.)

Beim Kobalt kennen wir eine Anzahl von Verbindungsreihen, welche einen continuirlichen Uebergang zwischen den reinen Kobaltammoniakten und den complexen Salzen vermitteln und deren Untersuchung deshalb wesentlich zur Klarlegung der Beziehungen zwischen Metallammoniakten und complexen Salzen beigetragen hat. Aehnliches gilt auch für das Platin. Beim Kobalt und Platin sind z. B. folgende Uebergangsreihen bekannt:



Eine ähnliche Uebergangsreihe ergeben die im Folgenden beschriebenen Rhodanatochromiate nun auch für das Chrom, bei dem eine solche bis jetzt nicht bekannt war.

Von rhodanhaltigen Chromammoniaksalzen sind nur die Tetra-rhodanatodiamminchromiate beschrieben worden; sie entsprechen folgender Typenformel:

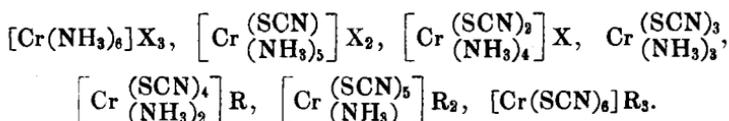


Das Kaliumsalz der Reihe führt die Bezeichnung Reinecke's Salz.

Im experimentellen Theil berichten wir über die Darstellung und die Eigenschaften von Rhodanatopentamminchromisalz, Dirhodanatotetramminchromisalz und Trirhodanatotriamminchrom. Diese Verbindungen ergeben, wenn wir die schon bekannten Hexamminchromsalze und die Hexarhodanatochromiate hinzufügen, folgende Ueber-

¹⁾ J. v. Halban, Untersuchungen über Chromammoniakverbindungen, Dissertation, Zürich 1902.

gangsreihe, in der nur noch die Verbindungen vom Monoammoniaktypus unbekannt sind:



Damit haben wir nun auch beim Chrom eine fast lückenlose Reihe wohl charakterisierter Verbindungen, die uns die innigen constitutionellen Beziehungen zwischen den Chromammoniak- und den Complexsalzen darzulegen gestatten. Noch sei hinzugefügt, dass in sämtlichen Rhodanatochromsalzen normale Rhodangruppen enthalten sind, die bei der Oxydation vollständig eliminiert werden. Aus Rhodanato-pentamminchromsalzen wurden bei der Oxydation mit Salpetersäure die bis jetzt nicht dargestellten Nitratopentamminchromsalze erhalten.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial zur folgenden Untersuchung diente Chloropentammin-chromchlorid. Dasselbe wurde theils als Nebenproduct bei der Darstellung von Chloroaquotetramminchromchlorid gewonnen, theils nach der von Christensen¹⁾ beschriebenen Methode durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf violette Chromchlorid dargestellt. Zur Verflüssigung des Ammoniaks wurde ein dem von Hempel²⁾ beschriebenen ähnlicher Apparat verwendet.

Rhodanato-pentammin-chromrhodanid, $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{SCN}) \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{SCN}$.

15 g Chloropentamminchlorid werden mit einer stark essigsäuren, concentrirten Lösung der 6–8-fachen Menge Rhodankalium unter Umrühren bis zum Sieden erwärmt. Man kocht, bis sich alles gelöst hat, und filtrirt durch einen Heisswassertrichter. Beim Abkühlen scheidet sich das Rhodanid in rothbraunen bis orangefarbigen Krusten und blättrigen Aggregaten ab. Auf diese Weise erhält man etwa 11 g des Rhodanids.

Es gelingt nicht, das Rhodanid krystallisirt zu erhalten, und auch nach zweimaligem Umfällen mit Rhodankalium ist es noch nicht rein.

0.1439 g Sbst.: 0.0384 g Cr₂O₃. — 0.0846 g Sbst.: 26.9 ccm N (24.5°, 726 mm).

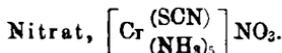
CrC₃N₅H₁₅S₃. Ber. Cr 17.11, N 36.02.

Gef. » 18.27, » 33.88.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 229 [1893].

²⁾ Diese Berichte 31, 2995 [1898].

Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung giebt mit Salzsäure, Bromkalium, Kaliumnitrat, Jodkalium und Kaliumbichromat Fällungen der betreffenden Salze. Ammoniumsulfat, Kaliumferro- und Kaliumferricyanid geben keine Fällungen.

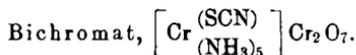


Die Lösung des Rhodanids wird mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat versetzt, wobei sich das Salz fast quantitativ als hellorange gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Es ist in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem Wasser schwer löslich. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem, essigsäurehaltigem Wasser erhält man es in glänzenden, orange gelben Kryställchen. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0.2173 g Sbst.: 0.0520 g Cr_2O_3 . — 0.2144 g Sbst.: 0.1057 g BaSO_4 . — 0.1022 g Sbst.: 32.6 ccm feuchten N (20° , 727 mm). — 0.0887 g Sbst.: 28.4 ccm N (21° , 727 mm).

$\text{CrCN}_8\text{H}_{15}\text{SO}_6$. Ber. Cr 16.31, S 10.03, N 35.11.

Gef. » 16.38, » 9.89, » 34.96, 34.93.

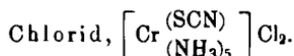


Versetzt man die Lösung des Rhodanids mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat, so fällt das Salz als citronengelber, pulveriger Niederschlag aus, welcher sich am Licht bald braun färbt. Das Salz ist sehr schwer löslich. Aus heissem, essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in schön broncefarbigen Nadelchen.

0.1483 g Sbst.: 0.0832 g Cr_2O_3 . — 0.1112 g Sbst.: 21.0 ccm N (19° , 725 mm).

$\text{Cr}_3\text{CN}_6\text{H}_{15}\text{SO}_7$. Ber. Cr 37.98, N 20.45.

Gef. » 38.41, » 20.64.



Wird die Lösung des Rhodanids mit concentrirter Salzsäure versetzt, so fällt das Chlorid vollständig aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem, essigsäurehaltigem Wasser war es nicht rein zu erhalten. Selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte die Analyse abweichende Werthe.

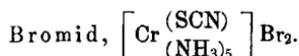
0.1129 g Sbst.: 0.0312 g Cr_2O_3 . — 0.1046 g Sbst.: 30.1 ccm N (18° , 730 mm).

Dagegen erhält man es rein durch Umkrystallisiren aus heissem, stark salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es in der Kälte fast unlöslich ist. Gegen concentrirte Salzsäure ist das Salz so beständig, dass es selbst nach längerem Kochen dadurch kaum verändert wird.

0.1095 g Sbst.: 0.0317 g Cr_2O_3 . — 0.0909 g Sbst.: 26.0 ccm N (19° , 732 mm).

$\text{CrCN}_6\text{H}_{15}\text{SCl}_2$. Ber. Cr 19.56, N 31.62.

Gef. » 19.82, » 31.82.



Wird durch Fällen der Lösung des Rhodanids mit festem Bromkalium oder einer concentrirten Lösung desselben erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich. Auch dieses Salz lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht rein erhalten, sondern nur durch Krystallisation aus stark bromwasserstoffhaltigem Wasser. Es krystallisirt in schön glänzenden, dunkelorange-farbigem Krystallen.

Das aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirte Salz ergab:

0.1286 g Sbst.: 0.0282 g Cr_2O_3 . — 0.1917 g Sbst.: 0.0421 g Cr_2O_3 . — 0.0958 g Sbst.: 21.9 ccm N (21° , 725.5 mm). — 0.0987 g Sbst.: 22.2 ccm N (22.5° , 724 mm).

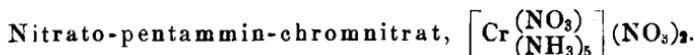
Die Analyse des aus bromwasserstoffhaltigem Wasser krystallisirten Salzes gab:

0.2185 g Sbst.: 0.0478 g Cr_2O_3 . — 0.0929 g Sbst.: 0.0203 g Cr_2O_3 . — 0.1302 g Sbst.: 28.0 ccm N (15° , 715.5 mm).

$\text{CrCN}_6\text{H}_{15}\text{SBr}_2$. Ber. N 23.7, Cr 14.67.

Gef. » 23.8, » 14.98, 14.94.

Es sei noch bemerkt, dass die Chrombestimmungen in Rhodanatosalzen, wenn sie durch Rösten im Tiegel vorgenommen werden, stets zu hohe Werthe geben.



Rhodanatopentamminnitrat wird in rauchende Salpetersäure, welche sich in einem von einer Kältemischung umgebenen Erlenmeyer-Kölbchen befindet, in kleinen Portionen eingetragen. Hierbei löst sich das Salz unter leichtem Aufbrausen zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit. Nun giebt man langsam so lange Eisstückchen in die Lösung, bis sich das Volumen derselben ungefähr verdoppelt hat, wobei sich das Nitratosalz als feinpulvriger, hellfleischfarbiger Niederschlag ausscheidet. Man zieht ab, wäscht mit ein wenig verdünnter Salpetersäure, dann mit Alkohol säurefrei und mit Aether trocken. So erhält man aus 10 g Rhodanonitrat etwa 8 g Nitratonitrat. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0.1265 g Sbst.: 0.0298 g Cr_2O_3 . — 0.0939 g Sbst.: 29.0 ccm N (17° , 734 mm).

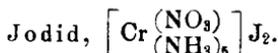
$\text{CrN}_8\text{H}_{15}\text{O}_9$. Ber. Cr 16.12, N 34.71.

Gef. • 16.13, » 34.76.

Um Nitratosalz aus Aquopentamminsalz darzustellen, filtrirt man die nach S. M. Jörgensen durch Umsetzung von Chloropentamminchlorid mit Silberoxyd erhaltene Lösung der Aquopentamminbase unter Kühlung in überschüssige rauchende Salpetersäure, erwärmt bis zum Kochen, kühlt rasch ab und setzt unter guter Kühlung Eisstücke zu, wobei sich Nitratonitrat ausscheidet.

0.1357 g Sbst.: 0.0327 g Cr_2O_3 . — 0.1066 g Sbst.: 32.0 ccm N (18° , 732 mm).

Das Nitratonitrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Lösung verändert sich schon in der Kälte bald, bei $30\text{--}40^\circ$ augenblicklich, wobei die anfangs röthliche Farbe gegen violett umschlägt. Aus der so veränderten Lösung lässt sich kein Nitratosalz mehr ausfällen. Durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird es rasch in Chloropentamminsalz übergeführt.



Das Nitrat wird mit kleinen Mengen kalten Wassers geschüttelt und auf festes Jodkalium filtrirt. Hierbei fällt ein Theil als Jodid aus, während sich der grösste Theil schon in der Lösung hydratisirt. Man zieht ab und wäscht, um von Jodkalium zu befreien, mit viel verdünntem Alkohol nach.

0.1289 g Sbst.: 0.0220 g Cr_2O_3 . — 0.2487 g Sbst.: 0.2586 g AgJ. — 0.1241 g Sbst.: 21.4 ccm N (17° , 725 mm).

$\text{CrN}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{J}_2$. Ber. Cr 11.50, N 18.59, J 55.98.

Gef. » 11.73, » 18.61, » 56.17.

Trirhodanato-triammin-chrom und Dirhodanato-tetrammin-chromsalze.

Fein pulverisirtes Rhodanatopentamminrhodanid wird so lange auf $130\text{--}140^\circ$ erhitzt, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmen lässt (etwa $30\text{--}40$ Stunden).

Beim Erhitzen geht die gelbbraune Farbe des Rhodanatosalzes schon nach einer halben Stunde in carmoisinroth über. Nach beendeter Reaction wird das Product, welches aus einem Gemisch von Dirhodanatotetramminrhodanid, Trirhodanatotriamminchrom und unverändertem Rhodanatopentamminrhodanid besteht, zuerst mit wenig kaltem Wasser verrieben und abgezogen. Das Filtrat enthält grösstentheils unverändertes Ausgangsmaterial.

Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen. Hierbei wird das Filtrat, so lange es stark gefärbt ist, mit Salzsäure gefällt, beziehungsweise zur Fällung von Dirhodanatotetramminsalzen aufbewahrt. Nachdem man kurze Zeit heisses Wasser durch das Gemisch gesaugt hat, wird das Filtrat nur sehr schwach gefärbt, und der jetzt hellrosa gefärbte Rückstand besteht aus Trirhodanatotriamminchrom.

Das aus den ersten Filtraten gefällte Chlorid enthielt nach ein- und zwei-maligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser noch grössere Mengen Rhodanatopentamminchlorid, da die ausgeführten Chlorbestimmungen viel zu hohe Werthe ergaben. Nach dreimaligem Umkrystallisiren war es rein.

0.1460 g Sbst.: 0.0762 g AgCl. — 0.1634 g Sbst.: 0.0459 g Cr₂O₃.

$\left[\text{Cr} \begin{array}{l} (\text{SCN})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Cl}$ Ber. Cl 13.03, Cr 19.16.
Gef. » 12.91, » 19.24.

Die Analyse des auf dem Filter gebliebenen Rückstandes ergab:

0.1279 g Sbst.: 0.3181 g BaSO₄. — 0.1437 g Sbst.: 0.0395 g Cr₂O₃. —
0.0980 g Sbst.: 27.6 ccm N (23.5°, 723.5 mm).

$\text{Cr} \begin{array}{l} (\text{SCN})_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array}$ Ber. Cr 18.78, N 30.34, S 34.65.
Gef. » 18.82, » 30.06, » 34.21.

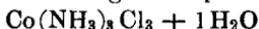
Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften dieses Typus. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Dagegen löst sie sich in Piperidin, Chinolin, Benzylamin, Acetonitril und besonders leicht in Aceton. Aus dieser Lösung kann sie durch viel Aether wieder ausgefällt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1906.

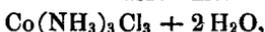
435. A. Werner: Ueber Trichloro-triammin-kobalt und seine Hydrate.

(Eingegangen am 26. Juli 1906.)

Man kennt bis jetzt zwei gut charakterisirte Triamminkobaltchloride. Die eine dieser Verbindungen entspricht der Formel:



und ist das schon von F. Rose¹⁾ beschriebene Dichrokobaltchlorid, die andere enthält ein Molekül Wasser mehr:



und wurde von mir²⁾ aufgefunden. Ueber die theoretische Deutung dieser beiden Verbindungen besteht kein Zweifel mehr; die erste Verbindung ist als Dichloroäquotriamminkobaltchlorid, die zweite als Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid aufzufassen:



Dichloroäquotriamminkobaltchlorid. Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid.

Auf Grund dieser beiden Formeln und der von mir über die Function des Wassers in diesen Verbindungen entwickelten Vorstellungen lässt sich erwarten, dass noch zwei weitere Triammin-

¹⁾ Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 159 [1897].