

280. J. Sand und O. Burger: Oxydation von Chromosalzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April 1906.)

Bei der Einwirkung von Stickoxyd oder Sauerstoff auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen bilden sich als Vorstufen zu den schliesslich resultirenden Kobalticomplexen Kobaltoverbindungen<sup>1)</sup>), die durch reine Umlagerung (Nitrosopentamminkobaltsalze) oder complicirtere Selbstzersetzung (Oxykobaltiaksalze) in beständige Amminsalze mit dreiwerthigem Metallatom übergehen. Der erste Zweck der vorliegenden Untersuchung, ähnliche intermediäre Molekül-Anlagerungen auch bei der Oxydation von Chromosalzen festzuhalten, wurde nicht erreicht, es konnten nur die im Folgenden beschriebenen echten Valenzverbindungen der Chromireihe isolirt werden.

### I. Stickoxyd und Chromo-rhodanid.

Die Absorption an Stickoxyd durch saure Lösungen von Chromosalzen ist zuletzt von V. Kohlschütter<sup>2)</sup> untersucht worden, der zeigte, dass hier nicht wie bei der entstprechenden Ferrosalzreaction das Stickoxyd locker an das Metallsalz angelagert wird; das Gas wird vielmehr zu einem Gemenge von Hydroxylamin und Ammoniak reducirt. Bei dieser Oxydation der Chromosalze bilden sich violett-rothe, gegen Luftsauerstoff indifferente Lösungen; die Chromiverbindungen dieser rothen Lösungen konnten bis jetzt nicht isolirt werden.

Leitet man Stickoxyd in eine feuchte, amylalkoholische Lösung, die Chromorhodanid und viel Rhodanammonium, also wahrscheinlich komplexe Salze der Form  $\text{Cr}(\text{SCN})_n(\text{NH}_4)_n - 2$  enthält, so resultirt eine undurchsichtig dunkelrothe Lösung, die auf dem Wasserbade ohne Zersetzung concentrirt werden kann. Nach dem Verjagen des Amylalkohols bleibt ein purpurrother, krystallinischer Rückstand, aus dem mittels Ammoniak die schön krystallisierte Verbindung  $(\text{SCN})_2\text{Cr} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_2 + 4 \text{NH}_3$  gewonnen wurde. Es war also bei der Oxydation durch Stickoxyd das anhydrobasische Chromisalz  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}$ , gewissermaassen das Oxyd des Chromorhodanids, entstanden. Die wässrige, ammoniakalische oder mineralsaure Lösung der Ammoniakverbindung zeigt genau dieselbe Farbennuance, wie die frisch mit Stickoxyd behandelten Chromosalzlösungen; man ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2083 [1903]; Ann. d. Chem. 329, 135, 194 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3053 [1904].

also wohl berechtigt anzunehmen, dass auch diese wässrigen, purpur-rothen Lösungen Chromosalze der Form  $\text{Cr}_2\text{X}_4\text{O}$  enthalten.

Zur Darstellung der Ammoniakverbindung  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$  aus der gewöhnlichen, stark zinkhaltigen Chromochloridlösung dient folgendes Verfahren.

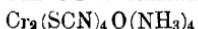
15 g Kaliumdichromat werden in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, zu der heißen Lösung werden 50 g rauchender Salzsäure gegeben; Alkohol reducirt dann fast augenblicklich zu Chromosalz, durch kurzes Aufkochen werden die Hauptmengen von Aldehyd und Alkohol entfernt. Die kalte Mischung wird im Kohlensäurestrom mit reinstem Zink weiter reducirt, die blaue Lösung drückt man mittels Kohlensäure durch ein Filterrohr in einen grossen Scheidetrichter, durch den ebenfalls Kohlensäure streicht und der mit 100 g Rhodanammonium und 500 ccm Amylalkohol beschickt ist. Der Inhalt des Scheidetrichters wird im Kohlensäurestrom gut durchgeschüttelt, Amylalkohol und wässrige Schicht sind dann tiefblau gefärbt, wahrscheinlich durch das Doppelsalz  $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$ , die Farbe dieser Mischung entspricht ganz der des Kobaltoammoniumrhodanids<sup>1)</sup>,  $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$ . Die wässrige Schicht wird nun entfernt und in die amylalkoholische, blaue Lösung Stickoxyd eingeleitet bis die Farbe in rothviolettt umgeschlagen ist; durch erneutes Einleiten von Kohlensäure wird das überschüssige Stickoxyd entfernt, dann wird die Lösung in offener Schale auf dem Wasserbade eingeengt.

Wurde der Versuch mit einer ungenügenden Menge von Rhodanammonium durchgeführt, so scheiden sich nun beim Verdampfen des Amylalkohols regelmässig grüne, amorphe Massen aus, deren weitere Verarbeitung resultatlos bleibt; nur wenn der oben angegebene grosse Ueberschuss von Rhodanammonium gewählt wird, hinterbleibt nach dem Verjagen des Amylalkohols ein rothviolettes Krystallgemisch, das neben der Chromiverbindung reichliche Mengen von Zinkrhodanid und Rhodanammonium enthält. Das Gemenge wird mit verdünntem Ammoniakwasser angerieben, die Verunreinigungen gehen in Lösung, zurückbleibt ein blass violettrótes Krystallpulver, das nach dem Auswaschen aus heissem, concentrirtem Ammoniakwasser umkristallisiert wird. Waren die Lösungen nur kurze Zeit in der Hitze gehalten, so scheiden sich nun beim Abkühlen lange, glänzende Krystallnadeln ab, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether auf Thon getrocknet werden.

Die Analyse der Substanz führt zu der Formel  
 $(\text{SCN})_2\text{Cr} \cdot \text{O} \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_2 + 4\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1436 [1903].

0.1402 g Sbst.: 0.0504 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1682 g Sbst.: 0.0598 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1728 g Sbst.: 0.0711 g  $\text{CO}_2$ , 0.0543 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0953 g Sbst.: 23 ccm N (17°, 720 mm). — 0.1074 g Sbst. (mit Natronlauge destillirt): Destillat 9.8 ccm 0.1-*n*. Salzsäure. — 0.1450 g Sbst. (mit Natronlauge destillirt): Destillat 13.2 ccm 0.1-*n*. Salzsäure.



Ber. Cr 24.80, C 11.42, H 2.85, N 26.65,  $\text{NH}_3$  16.18.

Gef. » 24.61, 24.32, » 11.23, » 3.45, » 26.51, » 15.51, 15.48.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und organischen Mitteln, leicht in verdünnten Mineralsäuren, Natronlauge, mit roth-violetter Farbe. Concentrirtes Ammoniakwasser löst ebenfalls, beim Verdünnen dieser Lösung fällt die Hauptmenge der Substanz krystallisch aus. Die verdünnt-salzsäure Lösung des Rhodanids kann unverändert bis zum Sieden gebracht werden; die Farbe der Lösung wird dabei etwas heller, beim Abkühlen nimmt sie wieder den ursprünglichen Farnton an. Beim längeren Kochen mit Wasser oder verdünntem Ammoniak erfolgt meist plötzlich Ausscheidung von grünem Chromhydroxyd. Die Lösung in sehr verdünnter Salzsäure giebt mit Silbernitratlösung nicht Rhodansilber, sondern es fällt eine blassrothe, chromhaltige, colloïdale Substanz aus, die nicht in reiner Form isolirt werden konnte. Eine Verbindung ähnlicher Beschaffenheit, die Chrom und Quecksilber im Atomverhältniss 1:2 enthält, fällt mit Quecksilberchloridlösung aus.

Die Substanz  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4$  lässt sich kaum unter die bekannten Chromiammine einreihen, die typische Coordinationszahl sechs des Chromatoms wird hier nicht erreicht. Die Ammoniakgruppen dieser Rhodanverbindungen sind nur locker an das Salzmolekül gebunden; löst man nämlich das Rhodanid in verdünnter Salzsäure, so wird nicht der Brückensauerstoff aufgerichtet unter Bildung eines normalen Triacidochromsalzes, sondern die Salzsäure scheint nur die Ammoniakgruppen als Chlorammonium zu entfernen, sodass die salzsäure Lösung noch das oxydische Rhodanid in freier Form enthält.

Für diese Annahme spricht zunächst die Thatsache, dass die salzsäure Lösung von  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4$  mit Ammoniakwasser das Ausgangsmaterial zurückliest, was kaum zu erklären wäre, wenn sich vorher etwa  $\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{Cl}$  gebildet hätte. Denu Chromtriacidosalze liefern mit Ammoniak entweder Chromhydroxyd oder echte Chromammine. Auch das physikalische Verhalten der salzsäuren Lösungen des Rhodanids spricht für diese Auffassung.

0.6074 g  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4$  mit 83.04 ccm 0.1-*n*. HCl gelöst; verdünnt auf 100 ccm.

1. 29 g der Lösung gaben bei einer Unterkühlung von 3.5° eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta = 0.380^\circ$ .

2. Specifische Leitfähigkeit der Lösung bei 24°:  $\kappa = 0.01940 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Aus 1. folgt, dass obige Lösung 0.2028  $\frac{\text{g-Mol.}}{\text{L}}$  enthält. Ist in der Lösung der Vorgang  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O} + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$  vollständig verlaufen, so wird  $[\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}] = 0.01446$ ;  $[\text{NH}_4^+] = 0.05784$ ;  $[\text{H}^+] = 0.0252$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0.08304$ .

Die Gesamtmolenzahl pro Liter wäre daher = 0.1805, wenn  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}$  ohne jede Dissociation gelöst wäre. Die osmotische Wirk-  
samkeit der Lösung entspricht 0.2028  $\frac{\text{g-Mol.}}{\text{L}}$ , wahrscheinlich ist also  
 $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}$  in zwei osmotisch selbstständige Bruchstücke zerfallen,  
dann ist Gesamtmolenzahl: Ber. 0.195. Gef. 0.203.

$$\text{Zu 2. (Spec. Leitfähigkeit<sup>1)</sup> für } [\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.05784: \quad \kappa_1 = 0.00750 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$24^\circ \quad \left\{ \begin{array}{ccccccc} \gg & \gg & \gg & \gg & [\text{HCl}] = 0.0252: & \kappa_2 = 0.00963 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Also  $x_1 + x_2 = 0.01763$ . Gefunden  $z = 0.0194$ .

Die Annahme, dass das Chromrhodanid nicht elektrolytisch dissociert ist, führt also zu einer etwas zu niedrigen Leitfähigkeit; da auch das kryoskopische Verhalten der Lösung auf einen binären Zerfall von  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}$  hindeutet, so ist das Rhodanid wahrscheinlich binärer Elektrolyt, der für  $[\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}] = 0.01446$  nahe die spec. Leitfähigkeit  $x_3 = \frac{1}{4} 0.0075 = 0.0019 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  zeigen müsste. Dann wird  $x_1 + x_2 + x_3 = 0.0190$ ; was mit dem gefundenen Werthe  $R = 0.0104$  übereinstimmt.

Das physikalische Verhalten der untersuchten Lösung berechtigt also zu dem Schlusse, dass in der salzauren Lösung der Verbindung  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4$  die Ammoniakgruppen als Ammoniumionen abgespalten werden, und dass in der Lösung das Rhodanid  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}$  als binärer Elektrolyt auftritt.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Rhodanids gegen salpetrige Säure. Giebt man zu der eisgekühlten, verdünnt-schwefelsauren Lösung von  $\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{NH}_3)_4$  eine ebenfalls eiskalte Natriumnitritlösung, so scheiden sich schwarze, glänzende Krystalle ab. Diese Substanz ist aber so unbeständig, dass sie sich bei der Trocknung oft momentan unter Aussössung nitroser Gase zersetzt; eine noch feuchte Substanzprobe gab Cr 10.40, N 17.16, was dem Atomverhältniss 1 Cr:N<sub>6</sub> entspricht.

Die lockere Bindung der Ammoniakgruppen in der Rhodanverbindung tritt auch in dem Verhalten der mineralsauren Lösungen der Substanz gegen Pyridin zu Tage.

Das Rhodanid wird in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst und zu der Lösung vorsichtig eine Mischung von Wasser und Pyridin gegeben. Es fällt ein grauvioletter, krystallinischer Niederschlag aus,

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Leitfähigkeit der Elektrolyte.

der mit pyridinhaltigem Wasser gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet wird.

0.0908g Sbst.: 0.0194g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2045g Sbst.: 31.8ccm N (19°, 717mm).

$\text{Cr}_2(\text{SCN})_4\text{O}(\text{Py})_4$ . Ber. Cr 15.57, N 16.76.

Gef. » 14.63, » 16.84.

Bei der Bereitung dieser Pyridinverbindung ist ein Pyridinüberschuss zu vermeiden, um nicht ölige Ausscheidungen an Stelle der krystallisierten Substanz zu erhalten; auch diese verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in ein zähes, dunkelviolettes Oel.

## II. Oxydation von Chromo-ammonium-rhodanid bei Gegenwart von Pyridin.

Wie aus dem ersten Abschnitte ersichtlich, wirkt Stickoxyd auf neutrale oder schwach saure Chromoammoniumrhodanidlösungen nur als Oxydationsmittel; es wurde nun untersucht, ob bei Gegenwart von Basen die Reaction so geleitet werden könnte, dass auch hier Stickoxydanlagerung eintritt, wie bei der Absorption von Stickoxyd durch ammoniakalische Kobaltosalzlösungen.

Eine mit viel Rhodanammonium versetzte salzaure Chromochloridlösung wird, wie unter I geschildert, mit Amylalkohol ausgeschüttelt, und die blaue amylalkoholische Lösung mit Pyridin versetzt. Es entsteht eine grauweisse Fällung; beim Einleiten von Stickoxyd färbt sich die Mischung roth, die Aufarbeitung führt zu einem gut krystallisierten Rhodanid  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2(\text{H Py})$ , dem Analogon des Reinecke-schen Salzes  $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4$ , dessen Constitution durch die Arbeiten A. Werner's<sup>1)</sup> aufgeklärt worden ist.

Das Stickoxyd hatte also auch hier nur als Oxydationsmittel fungirt und wir erhielten nun dieselbe Chromorhodanpyridinverbindung, als wir die mit Pyridin versetzte blaue amylalkoholische Chromolösung mit alkoholischer Jodlösung oder mit wässriger Ammoniumpersulfatlösung in Reaction brachten.

Die Zusammensetzung der Chromiverbindung, die durch diese drei Oxydationsmittel aus der Chromosalzlösung gewonnen wurde, wirft nun auch Licht auf die Constitution der blauen Chromoverbindung, die in der amylalkoholischen Lösung vorhanden war.

Nimmt man nämlich an, dass in der blauen amylalkoholischen Lösung das komplexe Chromosalz  $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$  vorhanden ist, das ganz dem von Rosenheim<sup>2)</sup> isolirten blauen Kobaltoammonium-rhodanid,  $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$ , entsprechen würde, so wird man nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1193 [1900].

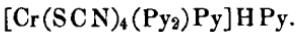
Zugabe von Pyridin auch gewisse Mengen des Pyridiniumsalzes,  $\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{PyH})_2$ , neben überschüssigem Pyridin in der Mischung annehmen dürfen.

Das Oxydationsmittel entfernt ein Wasserstoffatom, und durch weitere Einlagerung eines Pyridinmoleküls in den Complex entsteht das Homologe des Reinecke'schen Salzes nach



Auffallend ist die ausserordentliche Beständigkeit der aufgefundenen Chromidipyridincomplexe, namentlich im Vergleich zu den entsprechenden Chromidiamminen. Die Pyridinverbindung reagirt nicht mit concentrirten, angesäuerten Hydroperoxydlösungen, was ja schon aus der Darstellungsart hervorgeht, sie kann auch Stunden lang unter siedender, verdünnter Salzsäure mit Chlor behandelt werden, ohne sich weitgehend zu verändern; die überstehende Lösung zeigt nur sehr schwache Grünfärbung. Das Reinecke'sche Salz wird schon bei gelinder Oxydation in ein Trirhodanid,  $\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ <sup>1)</sup>, übergeführt, das in zwei isomeren Formen bekannt ist. Werner nimmt an, dass in diesen Verbindungen ein Wasserdoppelmolekül eine Coordinationsstelle besetzt, ähnlich müssen wir ein Pyridindoppelmolekül als Complexsubstituenten in einem Derivate des tetrarhodanatodipyridinchromisauren Pyridiniums annehmen.

Behandelt man nämlich das Rhodanid mit Alkohol-Pyridin-Mischung (1:1) in der Hitze, so krystallisiren aus der intensiv purrotenen Lösung prachtvolle, dunkelrothe Prismen der Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2(\text{HPy}) + 1 \text{ Py}$ ; im Sinne der Coordinations-theorie besitzt diese Substanz vielleicht die Constitution



Zur Darstellung der erwähnten hochcomplexen Chromrhodanide wählt man am besten Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel. Wie unter I angegeben, wird zuerst aus 15 g Kaliumdichromat die blaue amylalkoholische Lösung von Chromammoniumrhodanid bei möglichster Ausschliessung von Luftsauerstoff bereitet. Durch einen kleinen Hahntrichter werden der Lösung, durch die stets Kohlensäure streicht, zuerst 50 g Pyridin, dann nach der Ver-mischung (grauweisse Fällung) eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat zugeführt, bis Niederschlag und amylalkoholische Lösung rein dunkelroth erscheinen. Wird die Mischung gut durchgeschüttelt, so ist dieser Punkt bald erreicht, zumal sich das Reactionsgemenge stark erwärmt. Die farblose, wässrige Schicht wird nun abgelassen, dann filtrirt man die rothe amylalkoholische Lösung ab von dem ungelösten, hellrothen Krystallpulver. Die weitere Aufarbeitung von Niederschlag und Lösung liefert identische Producte. Der hellrothe krystallinische Niederschlag wird oftmals mit Sprit ausgekocht, um die beigemischten Zinkrhodanpyridinverbindungen zu entfernen, schliesslich bleibt

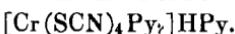
<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243 [1897].

ein hellrother Rückstand, der sich am besten aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser (1:1) umkristallisiren lässt.

Die rothe amylalkoholische Lösung wird eingedampft, das Krystallgemenge wird mit viel Sprit verrieben, das ungelöst Bleibende mit Sprit ausgekochte. Der nun bleibende Rückstand lässt sich ebenfalls aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser (1:1) umkristallisiren.

Man erhält sowohl aus dem ursprünglichen in der Amylalkohol-Pyridin-Mischung unlöslichen Rückstand, wie aus der amylalkoholischen Lösung durch Umkristallisiren aus der angegebenen Mischung sehr kurze und feine Nadeln, die oft zu hexagonalen Sternchen vereinigt sind.

Die Verbindung, die nach dem geschilderten Verfahren rasch und in grossen Mengen erhalten wird, ist das Pyridin-Analogon des Reinecke'schen Salzes, sie besitzt die Formel



0.4059 g Sbst.: 0.0604 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1596 g Sbst.: 0.0230 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2113 g Sbst.: 0.0308 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2084 g Sbst.: 36.0 ccm N (18°, 719 mm), — 0.2163 g Sbst.: 0.3487 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$ . Ber. Cr 9.98, N 18.76, C 43.68.

Gef. » 10.19, 9.87, 10.11, » 18.68, » 43.97.

Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man bei Luftabschluss die blaue, oft erwähnte, amylalkoholische Lösung mit Pyridin versetzt und dann Stickoxyd in die Mischung einleitet. Bei Verwendung eines grossen Pyridinüberschusses erhält man eine dunkelrothe, amylalkoholische Lösung, in der nur eine geringe Menge des blassrothen Niederschlagens suspendirt ist. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand wie oben behandelt.

0.1858 g Sbst.: 0.0273 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1916 g Sbst.: 32.4 ccm N (17°, 718 mm). — 0.2374 g Sbst.: 0.4010 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$ . Ber. Cr 9.98, N 18.76, S 24.52.

Gef. » 10.06, » 18.52, » 23.19.

Wird die mit Pyridin entfärbte, amylalkoholische Chromoammoniumrhodanidlösung mit alkoholischer Jodlösung oxydiert, so entstehen nicht Chromijodverbindungen, die zunächst erwartet wurden; auch hier kann man aus dem Reactionsgemenge nur das Rhodanid  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$  in guter Ausbeute isoliren. Das so dargestellte Material wurde durch Ueberführung in das weiter unten zu beschreibende pyridinreichere Product identifizirt.

Wie schon erwähnt, fällt vor allem die grosse Starrheit des Chromi-complexes auf, deshalb konnten auch Abbauprodukte nicht erzielt werden. Das Rhodanid wird nur von concentrirter Schwefelsäure, 68-procentiger Salpetersäure angegriffen und in grünes Chromisalz übergeföhrt; verdünnte Salzsäure lässt das Rhodanid auch in der Siedebitze unverändert, erst rauchende Salzsäure löst bei 150° zu Chromi-chloridhydrat.

Nur der Austausch der Pyridiniumgruppe gelingt leicht; die wässrig-alkoholische Lösung der Substanz gibt äusserst feinvertheilte Fällungen mit Kalilauge, Barytwasser und Ammoniak von der Farbe des Ausgangsmaterials. Die ungünstige Beschaffenheit dieser Niederschläge erschwert aber die Reindarstellung dieser Derivate, die wohl als Salze der allgemeinen Form  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{Me}$  anzusprechen sind.

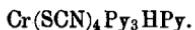
Durch Addition von Pyridin an das Pyridiniumsalz entsteht die Verbindung



die sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet. Das Rhodanid  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$  wird mit einer Mischung aus 1 Theil Alkohol und 1 Theil Pyridin aufgekocht; aus der tiefpurpurrothen Lösung krystallisiren dann bei langsamem Abkühlen wohl ausgebildete, sechseckige, glänzende Prismen von dunkelrother Farbe.

Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet. Zu einem Theil der folgenden Analysen wurde das durch Oxydation mit Jod gewonnene, mit Pyridin in der angegebenen Weise behandelte Material verwendet.

0.1304 g Sbst.: 0.0164 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2246 g Sbst.: 0.0290 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1626 g Sbst.: 0.0210 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1978 g Sbst.: 0.3501 g  $\text{CO}_2$ , 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2345 g Sbst.: 40.0 ccm N (19°, 711 mm). — 0.1753 g Sbst.: 0.2693 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .



Ber. Cr 8.65, C 47.92, H 3.34, N 18.63, S 21.29.  
Gef. » 8.61, 8.84, 8.90, » 48.27, » 3.56, » 18.57, » 21.10.

Diese pyridinreichere Verbindung wird beim Auskochen mit reinem Alkohol wieder rückwärts in Pyridin und das Ausgangsmaterial  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$  theilweise dissociirt.

Giebt man zu einer alkoholisch-wässrigen Lösung des Rhodanides  $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{HPy}$  alkoholische Chinolin Lösung, so krystallisiren lange, glänzende Nadeln aus, deren Zusammensetzung zwischen der eines Tripyridinchinoliniumsalzes und der eines Dipyridinchinoliniumsalzes liegt.

0.1919 g Sbst.: 0.0219 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.0984 g Sbst.: 14.6 ccm N (14°, 724 mm).

$\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_3\text{ChH}$ . Ber. Co 7.99, N 17.20.  
 $\text{Cr}(\text{SCN})_4\text{Py}_2\text{ChChH}$ . » » 7.43, » 15.98.  
Gef. » 7.81, » 16.62.

Die Versuche, Chromosalzlösungen bei Gegenwart von Stickstoff-basen mit Ammoniumpersulfat zu oxydiren, wurden zunächst angestellt, weil bei der Mischung einer ammoniakalischen Kobaltosulfatlösung mit

Ammoniumpersulfat in grossen Mengen Luteopersulfatsulfat<sup>1)</sup> der Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \frac{(\text{SO}_4)_2}{\text{S}_2\text{O}_8}$  auskristallisiert. Es sei erwähnt, dass bei dieser Reaction nicht nur Kobaltluteosalze entstehen. Lässt man das Filtrat von der gelben, in kaltem Wasser fast unlöslichen Fällung freiwillig verdunsten, so erhält man neben den Ammoniumsalzen grosse rothe Octaëder. Dieser Rückstand wird gepulvert und in wenig kaltem Wasser gelöst. Das Filtrat giebt mit Jodkaliumlösung einen ziegelrothen, kry stallinischen Niederschlag (kleine Octaëder) von Aquopentammincobaltijodidsulfat<sup>2)</sup>.

0.1452 g Sbst.: 0.0602 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1890 g Sbst.: 0.1138 g  $\text{AgJ}$ . — 0.1408 g Sbst.: 0.0836 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.2598 g Sbst.: 42.5 ccm  $\text{N}$  (13°, 713 mm).

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4\text{J}$ . Ber. Co 15.32, J 32.98,  $\text{SO}_4$  24.93, N 18.18.  
Gef. » 15.77, » 32.54, » 24.44, » 18.11.

Die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösung auf eine mit Ammoniak übersättigte, zinkhaltige Chromochloridlösung führt nicht glatt zu Chromilateosalzen; aus der purpurrothen Lösung können durch Jodkalium nur kleine Mengen einer gelbrothen Substanz gefällt werden, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Eine ziemlich unbeständige rothe Lösung erhält man, wenn eine ammoniakalische Chromosalzlösung durch Einleiten von Stickoxyd oxydiert wird. Um überschüssiges Ammoniak zu entfernen, wurde durch eine derartige Lösung ein Luftstrom gesaugt; es fällt ein hellgrauer, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure unter Gasentwicklung mit grüner Farbe; es liegt hier ein basisches Chromiammoniumcarbonat von der Formel  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{OH})_2$  vor.

0.1880 g Sbst.: 0.0893 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2112 g Sbst.: 0.0558 g  $\text{CO}_2$ , 0.0679 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2220 g Sbst.: 16.2 ccm  $\text{N}_2$  (18°, 717 mm).

$(\text{CrCH}_6\text{O}_5\text{N})_n$ . Ber. Cr 31.71, C 7.32, H 3.60, N 8.54.  
Gef. » 32.52, » 7.20, » 3.57, » 7.94.

<sup>1)</sup> Jörgensen, Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 459 [1898].

<sup>2)</sup> Krok, Lund's Univers. Arsskrift 7 [1870].