

Pyridinlösung auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur nicht, die niedrig schmelzende blieb wenigstens während einer zur Untersuchung genügend langen Zeit unverändert. Die Lösungen wurden in der Kälte bereitet und sofort polarisirt. Die spezifische Drehung der beiden Formen ist dieselbe; zwar erwies sich der Körper vom Schmp. 142° nach der Untersuchung als umgelagert, immerhin wurde bei der Polarisierung des Letzteren Folgendes bemerkt: Der anfangs während etwa 5 Ablesungen constante Drehungswinkel wurde plötzlich, in ganz kurzer Zeit, um etwa 5 Minuten kleiner, um dann wieder constant zu bleiben. (Der Körper vom Schmp. 162° zeigte eine solche Veränderung nicht.) Wenn auch ein Unterschied von 5 Minuten in der spezifischen Drehung sehr wenig ausmacht, so ist es doch möglich, dass die Umlagerung während dieser Drehungsveränderung statt fand.

Carvon-Semicarbazon, Schmp. 162° : $p = 5.12$, $d_{20} = 0.984$, $\alpha_D = +5.80^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +11.50^{\circ}$.

Carvon-Semicarbazon, Schmp. $141-142^{\circ}$: $p = 5.00$, $d_{20} = 0.983$, $\alpha_D = +5.57^{\circ}$ ¹⁾, $[\alpha]_D^{20} = +11.30^{\circ}$.

Basel, Universitätslaboratorium II.

330. P. Pfeiffer: Tetrarhodanato-dipyridin-chromsalze.

(In Gemeinschaft mit W. Osann.)

(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

Im Folgenden soll im Anschluss an die früheren Veröffentlichungen über die Einwirkung von Aethylendiamin²⁾ und Propylendiamin³⁾ auf das Kaliumchromrhodanid, über die Reaction der Alkalichromrhodanide mit Pyridin berichtet werden. Als wesentliches Ergebniss dieser Arbeiten ist hervorzuheben, dass, ganz im Sinne der Coordinationslehre, die Constitution der complexen Salze $\text{Cr}(\text{SCN})_3\text{Me}_3$ der Constitution der Chromiake entspricht, mithin also sämtliche Rhodanreste in ihnen in directer Bindung mit dem Chromatom stehen.

Ferner wurde die Thatsache constatirt, dass gleich den meisten Metallen auch die Alkalimetalle in bestimmten Salzen die Fähigkeit haben, sich coordinativ mit Aminen zu vereinigen.

¹⁾ Mittel aus sämtlichen Ablesungen.

²⁾ Diese Berichte 34, 4303 [1901]; 37, 4255 [1904].

³⁾ Pfeiffer u. Haimann, diese Berichte 36, 1063 [1903].

Zwei der dargestellten, pyridinhaltigen Salze sind schon im vorletzten Berichteheft von J. Sand und O. Burger¹⁾ beschrieben worden²⁾, und zwar die folgenden:

$\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{SCNHPy} + 2\text{Py}$ und $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{SCNHPy} + 3\text{Py}$; da sie dieselben aber auf einem von dem meinigen durchaus verschiedenen Wege erhalten haben, so ergänzen sich unsere Arbeiten gegenseitig. Für den Tetrapyridinkörper wird eine von der Sand'schen Formulierung abweichende Constitutionsauffassung begründet werden.

Erhitzt man Kalium- oder Natrium-Chromrhodanid mit Pyridin, so bilden sich allmählich tiefrothe Lösungen, aus denen beim Erkalten neben den betreffenden Alkalirhodaniden Gemenge zweier rother Salze auskrystallisiren; in beiden Fällen entsteht als Hauptproduct ein rothes, an der Luft verwitterndes Salz, und in geringerer Menge ein rother, luftbeständiger Körper. Ueber die Trennung derselben befinden sich nähere Angaben im experimentellen Theil.

Die verwitternden Salze lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisiren und stellen dann luftbeständige, fein krystallinische, rothe Pulver dar. Gemäss den Ergebnissen der Analyse besitzen sie, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung: $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{KSCN} + 2\text{Py}$ resp. $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{NaSCN} + 2\text{Py}$; sie leiten sich also von den Chromrhodaniddoppelsalzen, $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + 3\text{MeSCN}$, durch Ersatz zweier Rhodanalkalmoleküle durch zwei Pyridinmoleküle ab.

Die Constitutionsformeln dieser Salze werden nach der Coordinationslehre die folgenden sein: $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{K}$ und $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Na}$, sodass sie als Tetrarhodanatodipyridinchromiate zu bezeichnen sind. Mit dieser Annahme steht zunächst die Thatsache in Uebereinstimmung, dass sich keine Rhodanreste in den beiden Verbindungen als Ionen verhalten. Giebt man nämlich zur Lösung der Salze in wässrigem Alkohol Eisenchlorid, so findet überhaupt keine sichtbare Reaction statt, während Rhodankalium mit Eisenchlorid unter diesen Bedingungen sofort die charakteristische Blutrothfärbung erzeugt. Dass die beiden Pyridinmoleküle direct an dem Chromatom sitzen und nicht etwa durch die Rhodanreste oder die Alkaliatome gebunden werden, geht daraus hervor, dass man die Rhodanreste und die Alkaliatome auf oxydativem Wege aus den Verbindungen abspalten kann, ohne dass die Pyridinmoleküle mit entfernt werden. Leitet man nämlich in die wässrige Aufschlammung der beiden Salze einen lebhaften Chlorstrom ein, so entstehen missfarbene Lösungen, aus

¹⁾ Diese Berichte 39, 1777 [1906].

²⁾ Die vorliegende Untersuchung war beim Erscheinen der Sand'schen Arbeit schon abgeschlossen.

denen sich das schon früher von mir beschriebene Tetraquodipyridinchromchlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3$, isoliren lässt. Hiermit sind also die beiden Verbindungsreihen $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$ und $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$ in directe Beziehung zu einander gebracht worden. Nach Sand und Burger soll sich das von ihnen untersuchte Pyridiniumsalz der Tetrarhodonatodipyridinchromreihe mit Chlor nicht abbauen lassen; jedoch gelingt auch in diesem Falle unter den von uns gewählten Bedingungen der Abbau ebenso gut wie bei den Alkalisalzen.

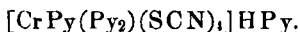
Nach den angegebenen Constitutionsformeln stehen die neuen Salze in naher constitutioneller Beziehung zu den Tetrarhodonatodiamminsalzen, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$, von denen sie sich durch Ersatz der beiden Ammoniakmoleküle durch zwei Pyridinmoleküle ableiten lassen. In der That finden wir in den Eigenschaften beider Salzreihen manche Uebereinstimmung; so sind die ammoniakalischen wie die pyridinhaltigen Salze roth gefärbt; ferner geben die Salze beider Reihen keine Reactionen auf Rhodan-Ionen, und, was besonders wichtig ist, sie verhalten sich ganz analog beim Abbau mit Chlor. Ebenso wie aus den Verbindungen $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$ die Tetraquodipyridinchromsalze, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$, entstehen, so bilden sich nach Werner und Klien¹⁾ aus den Verbindungen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$ die Tetraquodiamminchromsalze, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$.

Weiter oben wurde schon erwähnt, dass bei der Einwirkung von Pyridin auf die Alkalichromrhodanide neben den bisher betrachteten Salzen noch ein weiteres rothes Salz entsteht. Als Hauptproduct erhält man diesen Körper, wenn man das Ammoniumchromrhodanid mit Pyridin reagiren lässt. Derselbe ist in Wasser geradezu unlöslich, lässt sich aber leicht aus Pyridin umkrystallisiren. Beim Erkalten der warmen Pyridinlösung scheiden sich schöne, luftbeständige, durchsichtige, tiefrothe Prismen ab, die alkalifrei sind und die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{SCN})_3 + \text{SCNHPy} + 3\text{Py}$ besitzen. Erhitzt man sie auf 100° , so verlieren sie ein Molekül Pyridin; es bleibt so ein Salz zurück, welches seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach das vollständige Analogon der Alkalisalze $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$ ist und dementsprechend das Pyridiniumsalz der Tetrarhodonatodipyridinchromreihe von der Formel: $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{HPy}$ darstellen wird. Es fragt sich nun, wie man das pyridinreichere Product formuliren soll. Sand nimmt an, dass in dem Letzteren zwei Moleküle Pyridin gemeinschaftlich eine Coordinationsstelle besetzen, ähnlich wie es nach Werner und Richter²⁾ mit den beiden Wassermolekülen

¹⁾ Diese Berichte 35, 277 [1902].

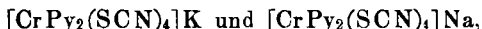
²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243 [1897].

in der Verbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{SCN})_3]$ der Fall ist. Hiernach wäre die Constitutionsformel des Tetrapyridinkörpers die folgende:



Jedoch scheint mir ein Vergleich zwischen der von Werner und Richter untersuchten Verbindung und dem Tetrapyridinkörper in dem Sand'schen Sinne nicht wohl möglich. Bekanntlich besitzt Wasser grosse Neigung zur Polymerisation, die ja auch in vielen organischen Substitutionsproducten desselben zu Tage tritt. Es ist deshalb leicht verständlich, dass Wasser auch in polymerisirtem Zustand am Aufbau der Molekülverbindungen theilnimmt. Die Amine hingegen, speciell das Pyridin, sind, soweit wir bisher wissen, stets monomolekular. Dementsprechend hat auch die grundlegende Werner'sche Anschauung, dass eine Coordinationsstelle immer nur durch ein Ammoniak- resp. Amin-Molekül besetzt wird, bisher völlig ausgereicht, um den Thatsachen gerecht zu werden. Ein besonderes Verhalten des Wassers bei der Bildung von Molekülverbindungen ist also zu verstehen, dagegen würde der Tetrapyridinkörper nach der Sand'schen Formulirung eine Ausnahmestellung einnehmen, für die sich kaum ein triftiger Grund angeben liesse.

Zu einer wesentlich anderen Auffassung wie Sand bin ich auf Grund der Beobachtung gekommen, dass die Alkalisalze,



beim Erwärmen mit Pyridin je vier Moleküle Pyridin aufnehmen und so die Verbindungen $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me} + 4\text{Py}$ geben. Diese Additionsverbindungen höherer Ordnung sind gut krystallisirt; an der Luft verwittern sie allmählich unter Pyridinabgabe, dagegen sind sie in einer Pyridinatmosphäre unbegrenzt haltbar¹⁾. Zur Erklärung ihrer Constitution kommt man nun mit der Sand'schen Annahme von Doppelpyridinmolekülen, die je eine Coordinationsstelle besetzen, nicht mehr aus. Bei consequenter Durchführung der Sand'schen Idee wäre man gezwungen, Tripyridincomplexe in diesen Verbindungen anzunehmen gemäss der Formel: $[\text{Cr}(\text{Py}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Me}$; die Unwahrscheinlichkeit derselben ist wohl ohne weiteres ersichtlich.

Ich glaube nun, dass man zu einer plausiblen Erklärung all' dieser höheren Pyridinadditionen kommt, wenn man die von Werner betonte Existenzfähigkeit anomaler Ammoniumsalze in Betracht zieht. Wie nämlich Werner²⁾ gezeigt hat, besitzt das Wasserstoffatom in den Säuren nicht nur die Fähigkeit, ein Aminmolekül zu addiren,

¹⁾ Diese Pyridinadditionen an die Alkalisalze sind identisch mit den verwitternden Einwirkungsproducten von Pyridin auf die Alkalicromrhodanide.

²⁾ Diese Berichte 36, 147 [1903].

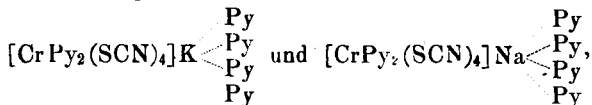
unter Bildung der normalen Ammoniumsalze: $\text{XH} \dots \text{NR}_3$, sondern vielfach auch die Tendenz zur Bindung zweier oder mehrerer Amin-

moleküle, nach dem Schema: $\text{XH} \begin{array}{c} \nearrow \text{NR}_3 \\ \searrow \text{NR}_3 \end{array}$, $\text{XH} \begin{array}{c} \nearrow \text{NR}_3 \\ \searrow \text{NR}_3 \end{array}$ u. s. w.

Für diese Art der Salzbildung hat Werner zahlreiche Beispiele gegeben.

Wenden wir seine theoretischen Vorstellungen auf unsere Körper an, so ergibt sich Folgendes: Das Pyridiniumsalz $[\text{CrPy}(\text{SCN})_4]\text{HPy}$ ist das normale Additionsproduct von einem Molekül Pyridin an ein Molekül der Säure $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{H}$. Der Tetrapyridinkörper hingegen leitet sich von der Säure durch Addition zweier Pyridinmoleküle an das Wasserstoffatom ab: $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{H} \begin{array}{c} \nearrow \text{Py} \\ \searrow \text{Py} \end{array}$, gehört also zur Klasse

der anomalen Ammoniumsalze. Durch Erhitzen geht er unter Verlust eines Pyridinmoleküls in das stabile Monopyridiniumsalz über. Die so gewonnene Schreibweise des Tetrapyridinkörpers hat jedenfalls den Vorzug für sich, keine in ihren Konsequenzen unübersehbare Erweiterung der bisherigen Theorien zu erfordern, ferner erhält man nunmehr die Möglichkeit, die Pyridinadditionen an das Kalium- und Natrium-Salz so zu formuliren, dass ihre Constitutionsformeln der des Tetrapyridinkörpers entsprechen. Denn ebenso wie das Wasserstoffatom besitzen ja auch die Metallatome die Fähigkeit, Aminmoleküle, Wassermoleküle und dergleichen zu addiren. Diese Additionstendenz ist bekanntlich besonders ausgeprägt bei den Schwermetallatomen; es braucht nur auf Kupfer, Zink, Chrom, Kobalt, Platin u. s. w. hingewiesen zu werden. In geringerem Grade tritt dieselbe auch bei den Erdalkalimetallen auf, während man bei den Alkalimetallen in ihren Salzen bisher fast nur Wasseradditionen, also Hydrate, kannte. Erst vor kurzem ist es Rosenheim und Löwenstamm¹⁾ gelungen, zu zeigen, dass die Elemente der Alkaligruppe eine grosse Verbindungstendenz für Thioharnstoff zeigen, so konnten sie die Verbindungen $\text{JK}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4$ und $\text{ClCs}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3$ isoliren, in denen sich wahrscheinlich die Schwefelatome der Thioharnstoffmoleküle mit dem Kalium- resp. Cäsium-Atom verbinden. Formuliren wir nun die Pyridinadditionen an das complexe Kalium- und Natrium-Salz derart, dass wir die Pyridinmoleküle sich coordinativ mit den Alkaliatomen vereinigen lassen:

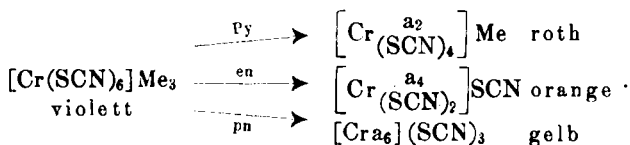


¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 34, 62 [1903].

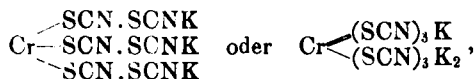
so erhalten wir für diese Salze eine constitutionelle Auffassung, die im Einklang mit der Coordinationslehre steht und der des anomalen Pyridiniumsalzes durchaus entspricht.

In diesen Tetrapyridinalkalisalzen liegen die ersten Metallake vor, die sich von den Alkalielementen Kalium und Natrium ableiten. Warum speciell in den Tetrarhodanatosalzen die Bindungsenergie der Alkalimetalle so wenig beansprucht wird, dass noch grössere Beträge übrig bleiben, die zur Bindung von Aminmolekülen ausreichen, lässt sich noch nicht sagen. Es muss hier das Beobachtungsmaterial noch ganz erheblich vermehrt werden.

Die rothen Einwirkungsproducte von Pyridin auf die Alkalichromrhodanide sind also in dem Sinne als aufgeklärt zu betrachten, dass hier Tetrarhodanatodipyridinchromsalze vorliegen, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Me}^1$, die aus den Ersteren durch Ersatz zweier Alkalirhodanidmoleküle durch zwei Pyridinmoleküle entstehen. Berücksichtigen wir nun, dass die Einwirkung von Aethyldiamin auf die Chromdoppelrhodanide so verläuft, dass sich orangefarbene *cis*- und *trans*-Dirhodanatosalze bilden, dass ferner Propyldiamin in der Hauptsache die gelben Tripropyldiaminsalze erzeugt, indem sämtliche Rhodangruppen aus dem Radical entfernt werden, so haben wir für die Umwandlungen der Hexarhodanatosalze in die Chromiake folgendes Gesamtbild (a bedeutet ein coordinativ einwerthiges Molekül):



Durch diese nahen Beziehungen der Hexarhodanatochromsalze zu den verschiedenen Klassen der Chromiake wird wohl endgültig die Werner'sche Auffassung bestätigt, dass beide Körperklassen constitutionell zusammengehören, indem ja nur von diesem Gesichtspunkt aus die Uebergänge zwischen denselben sich einfach formuliren lassen und verständlich werden. Da nun in den Chromiaken die intraradicalen Gruppen direct an das Chromatom gebunden sind, so werden sich also auch in den Hexarhodankörpern die sechs Rhodangruppen in directer Bindung mit dem Chromatom befinden. Constitutionsformeln, wie etwa die folgenden:



¹⁾ Derartige Metallake mit complexem, negativem Radical bilden sich also sehr leicht.

von denen die Erstere den Remsen'schen Doppelhalogenidformeln nachgebildet ist, die Letztere der Ferricyankaliumformel mit Triazinringen entspricht, sind also nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Experimenteller Theil.

1. Pyridinium-tetrarhodanato-dipyridin-chromiate [CrPy₂(SCN)₄]HPy₂ und [CrPy₂(SCN)₄]HPy.

a) Darstellung aus [Cr(SCN)₆](NH₄)₃.

10 g bei 110° getrocknetes Ammoniumchromrhodanid werden fein gepulvert und dann in 30 g wasserfreies Pyridin eingetragen, wobei starke Wärmeentwicklung auftritt. Dann wird das Ganze etwa 4 Stunden lang in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, ist die Reaction beendet. Die entstandene dunkelrothe Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der auf einer Thonplatte abgepresst wird. Es hinterbleibt ein Gemenge von farblosen und rothen Krystallen, welch' letztere sich durch Auswaschen mit Wasser isoliren lassen. Zur Reinigung werden sie zwei Mal aus möglichst wenig heissem Pyridin umkrystallisirt. Die Ausbeute an rohem Dipyridiniumsalz beträgt etwa 5 g.

b) Darstellung aus [Cr(SCN)₆]K₃.

10 Theile bei 110° getrocknetes Kaliumchromrhodanid werden mit 30 Theilen wasserfreiem Pyridin 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; das Kölbchen wird dann noch heiss in eine Krystallisirschale ausgeleert und die Lösung im Eisschrank erkalten gelassen. Die auskrystallisirte Masse ist ein Gemenge von Rhodankalium, dem Dipyridiniumsalz [CrPy₂(SCN)₄]HPy₂ und dem Pyridinadditionsproduct an das Kaliumsalz [CrPy₂(SCN)₄]K. Sie wird abgesaugt und auf eine Thonplatte gebracht. Nachdem das complexe Kaliumsalz verwittert ist, zieht man zunächst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur das Rhodankalium aus, dann mit heissem Wasser das complexe Kaliumsalz. Es hinterbleibt ein rother Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Pyridin reines Dipyridiniumsalz giebt. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist wechselnd. Ganz analog lässt sich das Dipyridiniumsalz auch aus dem Natriumchromrhodanid gewinnen.

Das Dipyridiniumsalz besteht aus glänzenden, tiefrothen, prismatischen Krystallen, die an der Luft durchaus beständig sind. In Pyridin und Aceton ist das Salz gut löslich; setzt man zur Acetonlösung Wasser, so fällt ein hellrother Niederschlag aus; in absolutem Alkohol ist es bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, in der Wärme etwas löslich mit hellrother Farbe, besser löst es sich in wässrigem Alkohol; vollständig unlöslich ist es in absolutem Aether und in Wasser. Eine Lösung des Salzes in gewöhnlichem Alkohol giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaction, im Gegensatz zum Rhodankalium und Dirhodanotodiäthylendiaminchromrhodanid, welche unter diesen Bedingungen

eine blutrothe Färbung erzeugen. Erhitzt man das Dipyridiniumsalz auf etwa 100°, so wird ein Molekül Pyridin abgespalten, indem das normale Pyridiniumsalz entsteht; letzteres ist ebenfalls sehr gut löslich in Pyridin und Aceton, aber unlöslich in Wasser, abs. Alkohol, abs. Aether und Essigester. Krystallisirt man es aus Pyridin um, so bildet sich wiederum das Dipyridiniumsalz.

Analysen:

a) des Dipyridiniumsalzes:

0.1880 g Sbst.: 0.0241 g Cr_2O_3 . — 0.1277 g Sbst.: 0.0168 g Cr_2O_3 . — 0.2070 g Sbst.: 34.2 ccm N (20.5°, 730 mm). — 0.3952 g Sbst.: 65.6 ccm N (21°, 714 mm). — 0.1872 g Sbst.: 0.2768 g BaSO_4 . — 0.2554 g Sbst.: 0.0352 g Abnahme bei 100°. — 0.2151 g Sbst.: 0.0290 g Abnahme bei 100°.

Ber. Cr 8.67, N 18.63, S 21.29, Py 13.11.

Gef. » 8.78, 9.01, » 18.46, 18.11, » 20.30, » 13.78, 13.48.

b) des Monopyridiniumsalzes:

0.1493 g Sbst.: 0.0220 g Cr_2O_3 . — 0.1269 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 718 mm). — 0.1496 g Sbst.: 26.2 ccm N (22°, 713 mm). — 0.2500 g Sbst.: 0.4533 g BaSO_4 .

Ber. Cr 9.98, N 18.77, S 24.52.

Gef. » 10.09, » 18.91, 19.01, » 24.90.

Abbau des Dipyridiniumsalzes.

Zum Abbau des Dipyridiniumsalzes wird dasselbe pulverisirt und im Reagensglas in wenig Wasser aufgeschlämmt (auf 2 g des Salzes nimmt man etwa 4 ccm Wasser); dann wird das Reagensglas in kaltes Wasser gestellt und ein lebhafter Chlorstrom in die Aufschlammung geleitet. Nach und nach geht das Salz in Lösung, in einer Stunde etwa ist die Reaction beendet. Man filtrirt von etwas Ungelöstem ab und giebt zur klaren Lösung einige Eisstückchen und dann tropfenweise Ammoniak. Es bildet sich ein gelbgrüner bis graugrüner Niederschlag, der im wesentlichen aus dem Dihydroxylochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, besteht; beim Erwärmen desselben mit Kalilauge tritt ein starker Pyridingeruch auf, in Salzsäure ist er fast ganz löslich und zwar mit rother Farbe. Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, filtrirt von etwas Ungelöstem ab und giebt zum Filtrat Pyridin. Der nunmehr entstehende Niederschlag ist schon fast reines Dihydroxylochlorid, welches beim Ueberschichten mit concentrirter Salzsäure in reines, krystallisirtes, violettrothes Tetraquodipyridinchromchlorid übergeht. Aus letzterem erhält man auf Zusatz von Pyridin zur wässrigen Lösung nunmehr auch reines Dihydroxylochlorid, dessen Chlorgehalt völlig mit dem eines früher darge-

stellten Präparates übereinstimmte. Die Ausbeute an ganz reinem Product ist schlecht.

0.1080 g des Dihydroxylochlorids gaben 0.0522 g AgCl.

Gefunden: Cl 11.95; früher gefunden Cl 11.89 – 12.11 pCt.¹⁾.

Der Abbau des Monopyridiniumsalzes verläuft ganz analog.

2. Kalium-tetrarhodanato-dipyridin-chromiat, [CrPy₂(SCN)₄]K, 2H₂O.

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man zunächst genau so wie unter 1b) bei der Darstellung des Dipyridiniumsalzes angegeben worden ist. Aus dem Gemisch der drei Salze, die durch Einwirkung von Pyridin auf das Kaliumchromrhodanid entstehen, entfernt man, nachdem das complexe Kaliumsalz verwittrt ist, durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur das Rhodan-kalium und zieht dann den Rest mit warmem Wasser aus. Es bilden sich so rothe Lösungen, aus denen sich beim Erkalten allmählich kleine, glitzernde, rothe Kryställchen abscheiden. Die ersten und die letzten Auszüge geben ein unreines Product, während aus den mittleren Auszügen reines Kaliumsalz auskrystallisirt. Der beim Behandeln mit heissem Wasser bleibende Rückstand dient zur Gewinnung von Dipyridiniumsalz.

Das Kaliumsalz besteht aus rothen, kleinen, in wässriger Aufschlammung glitzernden, wasserhaltigen Kryställchen, die beim Erhitzen wasserfrei werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kaliumsalz in Wasser fast unlöslich; dagegen ist es etwas löslich in warmem Wasser. Völlig unlöslich ist es in Benzol, Chloroform und Aether, gut löslich in gewöhnlichem und absolutem Alkohol, in Methylalkohol, Essigester und Pyridin, spielend löslich in gewöhnlichem Aceton. Auf Zusatz von Wasser zur tiefrothen Lösung in Aceton erfolgt Ausscheidung des Kaliumsalzes in glitzernden, ganz kleinen Kryställchen.

Löst man das Kaliumsalz unter Erwärmen in Anilin auf und lässt die Lösung dann erkalten, so krystallisiren allmählich durchsichtige compacte, rothe Krystalle aus, die meist prismatisch geformt sind; an der Luft verwittern sie allmählich, jedoch langsamer als das weiter unten beschriebene Pyridin-Additionsproduct an das Kaliumsalz. Es liegt hier wohl ein Anilin-Anlagerungsproduct vor. Beim Umkrystallisiren des Kaliumsalzes aus Chinolin erhält man glänzende rothe Krystalle, die in einigen Stunden nicht verwittern.

Der Abbau des Kaliumsalzes mit Chlor verläuft genau so, wie der des Dipyridiniumsalzes. Giebt man zur wässrig-alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes Eisenchlorid, so tritt keine Rhodanreaction auf.

Wasserbestimmung.

0.1934 g Subst. verloren bei 130° 0.0141 g H₂O. — 0.2146 g Subst. verloren bei 110° 0.0164 g H₂O.

Ber. für Dihydrat. H₂O 7.0. Gef. H₂O 7.29, 7.6.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 426 [1902].

Analyse des getrockneten Salzes.

0.1722 g Sbst.: 0.0277 g Cr_2O_3 . — 0.1223 g Sbst.: 0.0196 g Cr_2O_3 . — 0.1934 g Sbst.: 0.0290 g Cr_2O_3 . — 0.1722 g Sbst.: 0.0304 g K_2SO_4 . — 0.1934 g Sbst.: 0.0350 g K_2SO_4 .

Ber. Cr 10.83,

K 8.11.

Gef. » 11.01, 10.97, 10.27, » 7.93, 8.13.

3. Pyridin-Additionsproduct an das Kaliumsalz, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{KPy}_4$.

Dieses Pyridin-Additionsproduct entsteht aus dem Kaliumsalz durch Umkrystallisiren der bei 100° getrockneten Substanz aus Pyridin. Beim Erkalten der warmen Pyridinlösung scheiden sich rothe, durchsichtige, compacte Krystalle aus, die an der Luft sehr schnell verwittern, aber neben Pyridin durchaus beständig sind; sie behalten dann ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit.

a) Bestimmung des addirten Pyridins.

0.2204 g Sbst.: 0.0876 g Gewichtsverlust bei 100° . — 0.1390 g Sbst.: 0.0550 g Gewichtsverlust bei 100° .

Ber. 4Py 39.64. Gef. 4Py 39.75, 39.57.

b) Analyse des erhitzten Productes.

0.2648 g Sbst.: 0.0416 g Cr_2O_3 , 0.0500 g K_2SO_4 . — 0.1323 g Sbst.: 0.0210 g Cr_2O_3 , 0.0262 g K_2SO_4 . — 0.2448 g Sbst.: 0.0478 g BaSO_4 . — 0.1990 g Sbst.: 0.0389 g BaSO_4 .

Ber. Cr 10.83, K 8.11, S 26.61.

Gef. » 10.75, 10.87, » 8.48, 8.89, » 26.81, 26.84.

4. Natrium-tetrarhodanato-dipyridin-chromiat, $[\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O}$.

10 Theile bei 110° getrocknetes Natriumchromrhodanid werden mit 24 Theilen wasserfreiem Pyridin 4 Stdn. lang in einem Kölbchen mit Steigrohr am Rückflusskühler erwärmt. Die rothe Lösung wird dann abgossen und im Eisschrank abkühlen gelassen. Es scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus, den man absaugt, auf eine Thonplatte abpresst und dann verwittern lässt. Das Verwittern dauert länger als beim Kaliumsalz, bei Sommertemperatur etwa 3—4 Tage. Darauf zieht man die Krystallmasse zunächst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, um etwas beigemengtes Rhodannatrium zu entfernen, und schliesslich fractionsweise mit heissem Wasser. Beim Erkalten der heissen Lösungen krystallisirt das gesuchte Natriumsalz in kleinen, glitzernenden, rothen Kryställchen aus, die abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet werden. Analysenrein sind nur diejenigen Substanzmengen, die aus den mittleren Fractionen stammen.

Das Natriumsalz besteht aus kleinen, rothen Kryställchen, die in wässriger Aufschlämmung glitzern. Beim Erhitzen auf 130° werden sie wasserfrei. Die Eigenschaften des Natriumsalzes gleichen durchaus

denen des Kaliumsalzes. Concentrierte Salpetersäure löst beide Salze unter völliger Zersetzung.

0.1310 g Sbst. verloren zunächst bei 90°, dann bei 130° im ganzen 0.0130 g H₂O. — 0.1634 g Sbst. verloren bei 130° 0.0166 g H₂O.

Ber. für Trihydrat: H₂O 10.40. Gef. H₂O 9.93, 10.19.

0.1802 g einer Substanzprobe, die einige Zeit bei 95° getrocknet, aber noch nicht gewichtsconstant war (es war etwa 1 Mol. Wasser abgegeben worden) gab:

0.0256 g Na₂SO₄, 0.0262 g Cr₂O₃.

Ber. für Dihydrat: Na 4.59, Cr 10.40.

Gef. » 4.61, » 9.96.

5. Pyridin-Additionsproduct an das Natriumsalz

[CrPy₂(SCN)₄]NaPy₄.

5 g reines Natriumsalz werden bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und fein gepulvert in soviel Pyridin eingetragen, dass beim Erwärmen eine klare, rothe Lösung entsteht. Beim Zusammengeben der Componenten tritt deutliche Wärmeentwicklung ein. Aus der heissen Pyridinlösung scheiden sich beim Erkalten compacte, in einander geschachtelte, glänzende Krystalle ab, die auf eine Thonplatte gebracht und in einem Exsiccator neben Pyridin getrocknet werden. Das Product ist analysenrein; die Ausbeute beträgt etwa 2.8 g.

An freier Luft beginnen die Krystalle bald zu verwittern, in einer Pyridin-Atmosphäre sind sie unbegrenzt haltbar.

a) Analyse des Additionsproductes.

0.5095 g Sbst.: 0.2002 g Gewichtsverlust bei 100°. — 0.3862 g Sbst.: 0.1519 g Gewichtsverlust bei 90°. — 0.2356 g Sbst.: 0.0936 g Gewichtsverlust bei 100–110°. — 0.4014 g Sbst.: 0.0396 g Cr₂O₃, 0.0360 g Na₂SO₄.

Ber. Cr 6.67, Na 2.94, 4Py 40.45.

Gef. » 6.75, » 2.91, » 39.30, 39.33, 39.73.

b) Analyse des Erhitzungsproductes.

0.1200 g Sbst.: 0.0196 g Cr₂O₃. — 0.2343 g Sbst.: 0.0376 g Cr₂O₃. — 0.2343 g Sbst.: 0.0346 g Na₂SO₄. — 0.1159 g Sbst.: 0.0233 g BaSO₄.

Ber. Cr 11.20, Na 4.94, S 27.52.

Gef. » 11.18, 11.24, » 4.79, » 27.60.

Zu den Chrom- und Alkali-Bestimmungen wurden die Substanzen in einem hohen, bedeckten Becherglas mit concentrirter Salpetersäure übergossen. Sie lösten sich dann unter völliger Zersetzung klar auf. Beim Verdunsten der Lösungen auf dem Wasserbade hinterblieben in Wasser völlig lösliche Rückstände, deren Chrom- und Alkali-Gehalt wie üblich bestimmt werden konnte. Zur Schwefelbestimmung wurden die Substanzen im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure auf 120° erwärmt; die resultierende Masse war dann in Wasser klar löslich; bei höherer Temperatur bilden sich leicht in Wasser unlösliche Chromverbindungen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1906.