

aber ihre Schwierigkeiten, denn die Ausführung solcher Apparate ist an eine bestimmte Größe gebunden, wenn sie noch wirken sollen.

Ich habe die Absicht, falls die Mittel genehmigt werden, einen eigenen Versuchsraum einzurichten, in dem solche technische Apparate wie für Destillationen, ferner Filterpressen, Zentrifugen, Schmelz- und Druckkessel usw. so aufgestellt werden sollen, daß der Studierende auch mit ihnen arbeiten kann.

Diese Darlegungen entsprechen im großen und ganzen bereits der Ausbildung unserer Chemiker, und man sollte meinen, daß die so ausgebildeten Chemiker den an sie gestellten Anforderungen in der Technik voll entsprächen, und doch hört man Klagen über die Ausbildung derselben. Abgesehen von einzelnen Fällen, die sicherlich mehr von der Persönlichkeit selbst als von den Unterrichtsmitteln abhängig sind, halte ich nach meinen Erfahrungen die Klagen nicht für berechtigt.

Es ist richtig, es eignet sich nicht jeder Chemiker, der in die Technik tritt, für die verschiedensten Tätigkeiten im technischen Beruf. Der eine neigt mehr zu einer analytischen, der andere zur rein forschenden und wissenschaftlichen Untersuchung, der dritte hat einen ausgesprochenen Sinn für den Betrieb und ein technisches Gefühl, wieder ein anderer zieht die Propagandatätigkeit in ihren verschiedensten Formen vor, und diese Differenzierung bildet sich in großen Fabriken ganz von selbst.

Ich glaube, wenn wir an unserer bewährten Methode der wissenschaftlichen Ausbildung als Grundlage für jeden technischen Unterricht festhalten, daß die deutsche Industrie, insbesondere die chemische, auch späterhin an der Spitze der Welt marschieren wird trotz der Anstrengungen, die das Ausland machte und noch macht, um uns den Rang abzulaufen.

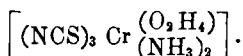
160. A. Werner: Über Trirhodanato-aquo-diammin-chrom.

[Experimentell bearbeitet von J. A. Siemssen.]

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

Im Jahre 1892 hat Otto Nordenskjöld durch Oxydation von tetrarhodanato-diamminchromisäuren Salzen, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{SCN})_4 \end{smallmatrix} \right] \text{R}$ (Reineckes Salz), eine Verbindung von der Formel $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt, die er Chromo-diammin-diaquo-rhodanid genannt hat. Nachdem durch eine von mir gemeinschaftlich mit G. Richter durchge-

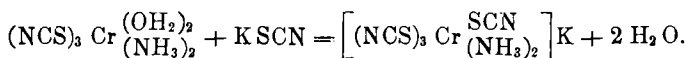
führte Untersuchung die Konstitution der Verbindungsreihe von Reinecke klargelegt worden war, konnte auch die Verbindung von Nordenskjöld konstitutionell erkannt werden. Es ergab sich, daß ein Chromatom mit drei Rhodanresten und zwei Ammoniakmolekülen verbunden ist, und daß die sechste Koordinationsstelle durch ein Doppelwassermolekül eingenommen wird:



Die Annahme eines Doppelwassermoleküls, das nur eine Koordinationsstelle besetzt, ist in der damaligen Zeit, da die Konstitutionsverhältnisse der Koordinationsverbindungen erst in den Hauptzügen klargelegt waren, vielfach als willkürlich angesehen worden und begnet vielleicht auch heute noch einigen Zweifeln.

Es schien mir deshalb von Wichtigkeit, für diese relativ einfache Verbindung mit einer Bisaquogruppe einen möglichst vollständigen Konstitutionsbeweis zu erbringen.

Dafür, daß die Bisaquogruppe nur eine Koordinationsstelle am Chrom besetzt, spricht in erster Linie die schon von Nordenskjöld festgestellte und von mir bestätigte Tatsache, daß bei der Einwirkung von Rhodankalium die beiden Wassermoleküle verdrängt und durch ein Molekül Rhodankalium ersetzt werden, im Sinne von folgender Gleichung:

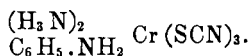


Hierbei wird somit Reineckes Salz zurückgebildet. Es kann sich also nur noch darum handeln, einen Einblick in die Bindungsweise der beiden Wassermoleküle zu gewinnen. Dies ist in recht einfacher Weise möglich gewesen, indem festgestellt werden konnte, daß eines der beiden Wassermoleküle durch die verschiedensten Aminreste unter Bildung salzartiger Verbindungen ersetzt werden kann. Wir haben z. B. mit folgenden Aminen Salze darstellen können: Pyridin, Anilin, α -Picolin, Kollidin, Chinaldin, Brucin, Strychnin, Äthylendiamin und Piperidin.

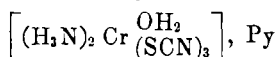
Die beiden letzten Verbindungen sind auch schon von Nordenskjöld erhalten, ihrer Natur nach aber nicht erkannt worden.

Die Darstellung der meisten Salze gelingt ohne jede Schwierigkeit, da sie schwer löslich sind und deshalb auf Zusatz der betreffenden Amine zur wäßrigen Lösung der Trirhodanatoverbindung in ziemlich reinem Zustande ausfallen. Nur beim Anilinsalz hat die Darstellung einige Schwierigkeiten bereitet, weil sich neben der den anderen Aminsalzen entsprechenden Verbindung ein neues Produkt

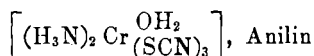
bildet, welches durch Eintritt von Anilin in das komplexe Molekül entsteht und der nachstehenden Formel entspricht:



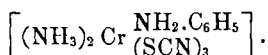
Behandelt man nämlich die gebildete Anilinverbindung mit Wasser, so geht nur ein Teil derselben in Lösung, und versetzt man diese Lösung mit Pyridin, so fällt die Pyridinverbindung:



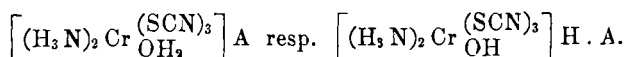
aus, wodurch bewiesen wird, daß das Anilinsalz



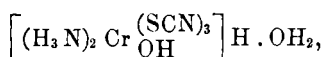
in Lösung gegangen ist. Der in Wasser unlösliche Rückstand entspricht der Zusammensetzung:



Welche Bedeutung kommt nun den von uns gewonnenen salzartigen Verbindungen von Trirhodanatochrom für die Feststellung der Konstitution zu? Da die Aminreste durch Säuren sehr leicht aus den gewonnenen Salzen herausgenommen werden können, so kann diesen nur folgende Konstitution zukommen:

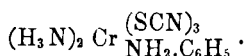


Dementsprechend muß die ursprüngliche Verbindung folgender Konstitution entsprechen:



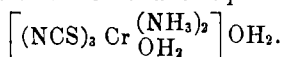
d. h. sie ist die zugrunde liegende Säure resp. deren oxoniumsalzartige Verbindung mit Wasser. Daß dem an Chrom gebundenen Wassermolekül die Fähigkeit zukommt, ein Wasserstoffatom als Säure-Wasserstoffatom zu betätigen, entspricht vollkommen dem neuerdings vielfach nachgewiesenen Verhalten solcher Wassermoleküle.

Die wasserfreie Anilinverbindung ist durch Substitution des am Chrom gebundenen Wassermoleküls durch Anilin entstanden, im Sinne von folgender Konstitutionsformel:



Durch vorliegende Untersuchung hat somit die Frage nach der Konstitution des Chrom-diammin-diaquorhodanids ihre Erledigung gefunden.

Darstellung von Trirhodanato-aquo-diammin-chrom,



Dieses Salz wird nach folgendem Verfahren dargestellt, wobei aus 30 g Reineckeschem Salz 5 g Trirhodanato-aquo-diamminchrom erhalten werden können.

10 g Natriumsuperoxyd werden nach und nach in 30 ccm durch Zugabe von 20 g Eis abgekühlte, konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.190, welche sich zweckmäßig in einem von außen durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) gekühlten Becherglas befinden, eingetragen. Man erhält auf diese Weise eine starke Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die sogleich in einen $\frac{1}{2}$ l fassenden Erlenmeyer-Kolben, in dem sich 10 g reines, umkrystallisiertes Salz von Reinecke befinden, gegeben werden. Die Reaktion beginnt gewöhnlich momentan unter lebhafter Cyanwasserstoff-Entwicklung. Eine Kühlung des Kolbens ist nicht nötig, da eine Verharzung des Oxydationsproduktes nie beobachtet wurde. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde saugt man von ausgeschiedenem, unzersetztem Reineckeschem Salz ab. Das Filtrat wird an einem luftigen Ort bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen. Schon nach 10 Minuten beginnt die Ausscheidung des Salzes. Sobald sich am Boden der Schale Kochsalzwürfel absetzen, wird das Salz abgesaugt und auf einer Tonplatte im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Trennung von beigemengtem Kochsalz löst man das Salz in wenig Alkohol auf, filtriert die Lösung und läßt das Filtrat im Vakuum vollständig eindunsten. Zur Reinigung krystallisiert man den Rückstand aus der etwa fünffachen Menge 30—40° warmem Wasser um, in welchem das Salz außerordentlich leicht löslich ist. Man erhält es in Form mehrere Millimeter großer Krystalle.

Brucinsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{HO})(\text{SCN})_3]\text{H}$, Brucin.

Die Darstellung dieses Salzes wurde folgendermaßen ausgeführt. Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Trirhodanids wurde unter Umrühren mit einer konzentrierten alkoholischen Brucinlösung versetzt. Dabei fiel ein hellrotes Salz aus, das im Überschuß löslich ist. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.1044 g Sbst.: 0.0117 g Cr_2O_3 . — 0.1063 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 731 mm). — 0.0982 g Sbst.: 0.1052 g BaSO_4 .

Für obige Formel: Ber. Cr 7.68, N 14.59, S 14.29.

Gef. » 7.67, » 14.40, » 14.43.

Pyridinsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{HO})(\text{SCN})_3]\text{H}$, Pyridin.

Dieses Salz wurde wie das Brucinsalz dargestellt. Es mußte wiederholt mit Wasser ausgewaschen werden, um den Pyridinüberschuß zu entfernen.

Es stellt ein schwach perlmutterglänzendes, aus kleinen Blättchen bestehendes Krystallpulver dar.

0.1040 g Sbst.: 0.0225 g Cr_2O_3 . — 0.1039 g Sbst.: 0.0221 g Cr_2O_3 . — 0.1498 g Sbst.: 32.0 ccm N (21°, 730 mm). — 0.1242 g Sbst.: 0.2418 g BaSO_4 .

Für obige Formel: Ber. Cr 14.56, N 23.53, S 26.88.

Gef. » 14.77, 14.58, » 23.50, » 26.73.

In ganz gleicher Weise wurden das Strychnin-, α -Picolin-, α -Kollidin- und Chinaldinsalz gewonnen. Amylamin-, Benzylamin- und Anisidinsalz konnten nicht erhalten werden. Über die physikalischen Eigenschaften der Salze ist nichts besonderes auszusagen; sie werden alle als mikrokristallinische, in Wasser unlösliche, rosarote bis blau-rote Pulver gewonnen. Über die erhaltenen Analysendaten orientiert folgende Zusammenstellung:

0.1044 g Sbst.: 0.0126 g Cr_2O_3 . — 0.1284 g Sbst.: 0.1477 g BaSO_4 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$, Strychnin: Ber. Cr 8.49, S 15.69.

Gef. » 8.48, » 15.80.

α -Picolinsalz. 0.1841 g Sbst.: 0.0380 g Cr_2O_3 . — 0.0901 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 720 mm).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$, Picolin: Ber. Cr 14.03, N 22.64.

Gef. » 14.13, » 22.63.

α -Kollidinsalz. 0.1067 g Sbst.: 0.0204 g Cr_2O_3 . — 0.1079 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 726 mm).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$, Kollidin: Ber. Cr 13.03, N 21.06.

Gef. » 13.09, » 21.10.

Chinaldinsalz. 0.1038 g Sbst.: 0.0188 g Cr_2O_3 . — 0.1380 g Sbst.: 24.9 ccm N (21°, 728 mm).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$, Chinaldin: Ber. Cr 12.35, N 19.95.

Gef. » 12.40, » 20.11.

Anilinsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SCN})_3]$, Anilin.

Das Anilinsalz wurde nach der Vorschrift von Nordenskjöld¹⁾ dargestellt. Man setzt zu 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirrhodanid in Wasser. Nach einiger Zeit beginnt schon eine Krystallausscheidung, die nach einer Stunde beendet ist. Die ganze Lösung ist dann zu einem Krystallbrei erstarrt, den man abfiltriert, abpreßt und mit wenig Benzol wäscht, um den Überschuß von Anilin zu entfernen. Das Salz stellt ein hellrotes, fein krystallinisches Pulver dar. Die Analysen des Salzes zeigten, daß wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Salze vorlag.

¹⁾ Z. a. Ch. 1, 129 [1892].

Für obige Formel: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{OH}_2]$, Anilin

Ber. Cr 14.03, N 22.64.

Gef. » 11.54, 11.62, 11.46, 11.48, » 21.82, 21.93.

Nachdem das Anilinsalz nochmals mit Benzol gut gewaschen worden war, ergaben sich folgende Analysenwerte:

0.1141 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3 . — 0.1021 g Sbst.: 0.0233 g Cr_2O_3 . —
0.1082 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 720 mm).

Für obige Formel: Ber. Cr 14.03, N 22.64.

Gef. » 15.61, 15.63, » 21.47.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Behandlung des Salzes mit Wasser ein Teil in Lösung geht, während ein anderer Teil ungelöst bleibt. Beim Versetzen der entstandenen wäßrigen Lösung mit Pyridin fiel ein hellrotes krystallinisches Pulver aus, welches sich als identisch mit dem schon beschriebenen Pyridinsalz erwies.

0.1061 g Sbst.: 0.0234 g Cr_2O_3 . — 0.1186 g Sbst.: 24.8 ccm N (24°, 736 mm).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})_3]$, Pyridin. Ber. Cr 14.56, N 23.50.

Gef. » 14.75, » 23.52.

Der in Wasser unlösliche Teil des Salzes ergab folgende Analysenresultate:

0.1056 g Sbst.: 0.0226 g Cr_2O_3 . — 0.1118 g Sbst.: 0.0238 g Cr_2O_3 . —
0.1045 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 728 mm).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2(\text{SCN})_3]$. Ber. Cr 14.75, N 23.74.

Gef. » 14.65, 14.58, » 23.52.

Der Rückstand ist somit Anilino-diammin-trirhodanatochrom. Es wurde versucht, das Salz durch Oxydation abzubauen, jedoch waren sämtliche Versuche mit Brom, Wasserstoffsuperoxyd, (3 % und 30 %), sowie mit Chlor erfolglos.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Salz.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1916.