

KONSTITUTION DER VERBINDUNGEN, DIE BEI DEN MIKROREAKTIONEN NACH ARDOINO MARTINI ENTSTEHEN.

Von

J. V. DUBSKÝ und A. LANGER.

Aus dem Institut für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Masaryk-Universität Brno.

(Eingelangt am 14. September 1936.)

Die mikrochemische Mineralanalyse verdankt A. MARTINI zahlreiche neue Beiträge der Technik, um die verschiedenen Kationen (Co, Zn, Fe, V, Ti, Cu, Ni, Cd usw.) mittels der Bildung charakteristischer Mikrokristalle, je nach den Umständen in Gegenwart von Pyridin oder Chinolinschwefelzyan, erkennen zu können¹. Die Arbeitsvorschriften enthalten nicht nur detaillierte Beschreibungen zur Gewinnung der Niederschläge, die kristallographischen Merkmale, zahlreiche mikrophotographische Abbildungen nebst dem Verhalten unter dem Polarisationsmikroskop und eventueller Einreihung in das kristallographische System, sondern auch die wahrscheinliche Zusammensetzung, ohne jedoch dieselbe experimentell zu ergründen. Die mit aller Wahrscheinlichkeit angeführten Formeln der neuen Komplexe sind für den Komplexchemiker zum Teil so merkwürdig, daß wir es nicht unterlassen konnten, unsere Zweifel an ihrer Richtigkeit experimentell zu begründen.

Wir interessierten uns also nur für die Frage, die entstehenden Komplexverbindungen in reinem Zustande zu isolieren und deren Zusammenstellung festzustellen. Freilich kann man die Arbeitsbedingungen einer Tropfmikroreaktion beim präparativen Arbeiten kaum völlig einwandfrei einhalten, aber wir waren bestrebt, uns diesen Arbeitsbedingungen womöglich zu nähern.

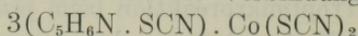
¹ Mikrochemie **7**, 30 (1929); **16**, 233 (1934); **8**, 146 (1930); G. KLEIN-R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie (BENEDETTI-PICHLER).

Besondere Schwierigkeiten bereitete uns die Aufklärung der Reaktion auf Kobalt, der wir dafür die größte Aufmerksamkeit widmeten. Nach MARTINI gibt ein Tropfen einer Kobaltilösung mit einem Tropfen einer gesättigten Rhodanammiumlösung und einem Tropfen Pyridin unmittelbar einen rosafarbenen Niederschlag, der mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure (1:10) eine himmelblaue Färbung und kristallinisches Aussehen annimmt. Die kristallographischen Merkmale entsprechen dem von H. GROSSMANN und F. HÜNSELER² zuerst beschriebenen Tripyridinium-kobaltrhodanid: $3(C_5H_6N \cdot SCN) \cdot Co(SCN)_2$, erhalten aus wässrigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Pyridiniumrhodanid.

Zuerst stellten wir fest, daß der rosafarbige Niederschlag, der beim Vermischen von Ammoniumrhodanid, Pyridin und Kobaltsalz in willkürlichem Verhältnis entsteht, der bekannten Verbindung $[Co(SCN)_2 \cdot 4 Py]$ entspricht, die F. REITZENSTEIN³ zuerst isolierte und in letzter Zeit G. SPACU und J. DICK⁴ zur quantitativen Kobaltbestimmung vorschlugen.

Gibt man zur wässrigen Suspension dieser Verbindung verdünnte Salpetersäure hinzu, so bildet sich anfangs ein blauer Niederschlag, der sich schnell auflöst, so daß man bei Zugabe einer bestimmten Salpetersäuremenge eine rote Lösung erhält, aus der nach einiger Zeit blaue Nadeln auskristallisieren, der Zusammensetzung $Co(SCN)_2 \cdot 4 Py \cdot 2 HSCN$, die man nur als Tetra-rhodanato-dipyridin-kobalto-dipyridiniumsalz: $\left[Co \begin{matrix} Py_2 \\ (SCN)_4 \end{matrix} \right] H_2 \cdot 2 Py$ auffassen kann. Dieselbe Verbindung erhält man auch, falls man ohne das rosafarbige Salz isoliert zu haben, einfach das Reaktionsprodukt beim Vermischen von Kobaltchlorid, Ammoniumrhodanid und Pyridin, also den Brei samt Mutterlauge mit Salpetersäure in Überschuß versetzt, bis der Niederschlag sich blau färbt.

Ferner haben wir uns überzeugen wollen, daß H. GROSSMANN und F. HÜNSELER in der Tat die Verbindung

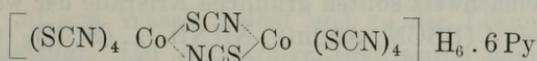


² Ztschr. anorg. Chem. **46**, 369 (1905); O. HUGO, Ztschr. Krist. **44**, 308 (1908).

³ Ztschr. anorg. Chem. **32**, 304 (1902); Py = Pyridin.

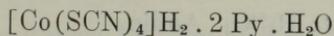
⁴ Ztschr. analyt. Chem. **64**, 342 (1924); **71**, 97 (1927).

in den Händen hatten, deren Zusammensetzung bemerkenswert ist, da scheinbar ein Pentarhodanatosalz vorliegt. Beim Vermischen von Kobaltrhodanidlösung (aus Kobaltsulfat und Bleirhodanid bereitet) mit einer solchen von Pyridiniumrhodanid (aus Pyridiniumsulfat und Bleirhodanid bereitet) erhält man aus der klaren Mutterlauge schöne dunkelblauviolette Kristalle der angegebenen Zusammensetzung, die wir jedoch nicht als Pentarhodanato-kobalto-tripyrindiniumsalz auffassen, mit der Koordinationszahl 5, sondern mit Rücksicht auf unsere noch nicht publizierten Ergebnisse bei der Darstellung organischer Halogenosalze der schweren Metalle, als Oktarhodanato- μ -dirhodanato-dikobalto-hexapyridiniumsalz, also ein zweikerniges Komplexsalz des Kobalts:

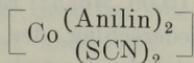


Läßt man auf das Tetrapyrindino-dirhodanato-kobalt freie Rhodanwasserstoffsäure einwirken, so entsteht dasselbe zweikernige Komplexsalz.

Die obige Reaktion wurde auch mit Bariumrhodanid ausgeführt (andere Arbeitsverhältnisse) und das erhaltene Produkt war in diesem Falle das normale blaue Tetrarhodanato-kobalto-dipyrindiniumsalz, das noch nicht beschrieben wurde:



Der Kobaltnachweis mit Anilin und gesättigter Ammoniumrhodanidlösung ergibt einen rosafarbenen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht angegeben ist. Das Präparat wurde so bereitet, daß auf ein Co sechs Mol. Rhodanid kamen und sechs Mol. Anilin. Dennoch wurde beim Einengen nur die Verbindung

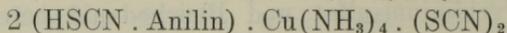
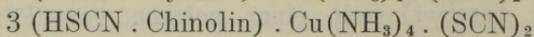
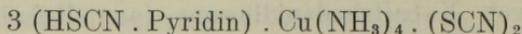


erhalten, als lila violette Nadeln. Die Verbindung dürfte identisch sein mit der von SAND⁵ und H. GROSSMANN und F. HÜNSELER² isolierten (grauviolette bezw. dunkelviolette Nadeln).

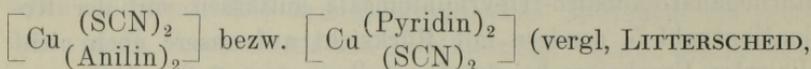
Der Nachweis von Kupfer mit Ammoniumrhodanid und Pyridin bezw. mit Anilin resp. Chinolinsulfat in stark ammoniakalischer

⁵ Berl. Ber. 36, 1446 (1903).

Lösung ergibt grüne Kristalle, die nach MARTINI diesen wahrscheinlichen Formeln entsprechen sollen:



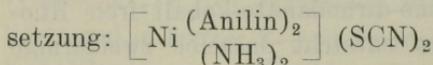
Es gelang uns nachzuweisen, daß sowohl Anilin, als auch Pyridin grüne bis schwarze Kristalle formen der Zusammensetzung:



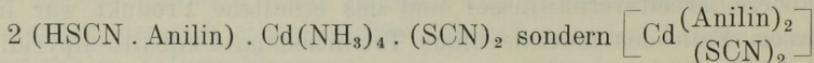
Arch. Pharm. 240, 75 [1902]).

Mit Chinolin gelang es nicht eine einheitliche Verbindung zu erhalten.

Beim Nickelnachweis sollten grünliche Kristalle der wahrscheinlichen Formel $4 (\text{HSCN} \cdot \text{Anilin}) \cdot \text{Ni}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{SCN})_2$ entstehen. Es gelang uns, lila grünliche Kristalle zu isolieren der Zusammen-



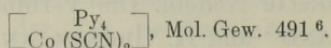
Beim Kadmium entspricht der weiße kristallinische Niederschlag ebenfalls nicht der von MARTINI vermuteten Formel:



Beim Zinknachweis entsteht nicht $\text{HCl} \cdot \text{Anilin} \cdot \text{ZnCl}_2$, sondern unreines Anilinsulfat: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Anilin}$.

Experimenteller Teil.

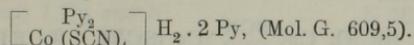
1. 2,3 g Kobaltchlorid (0,01 Mol.) wurden in 250 ccm Wasser gelöst und eine gesättigte wässrige Lösung von 4,7 g Ammoniumrhodanid (0,06 Mol.) zugefügt. Diese violett-rote Lösung wurde mit 5 g Pyridin versetzt (0,06 Mol.). Es bildete sich sofort ein rosafarbiger, amorpher Niederschlag, der, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde:



⁶ Py = Pyridin, An = Anilin. Die ersten Vorversuche verdanken wir Herrn Dr. HAUER und Herrn ŠOUKAL.

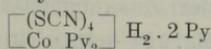
0,1343 g	0,0425 g CoSO_4 : Gef.	12,04% Co,	Ber. 12,01%,
0,1509 g	0,1020 g AgSCN :	23,65% SCN,	23,65%,
10 25 mg (19°, 730 mm) .	1,550 $\text{cm}^3 \text{N}_2$:	16,98% N,	17,10%.

2. 5 g der oben beschriebenen Verbindung wurden im Wasser suspendiert und teilweise in kleinen Portionen verdünnte Salpetersäure zugegeben (10 ccm konz. Salpetersäure wurden zu 100 ccm mit Wasser verdünnt). Anfangs bildete sich ein blauer Niederschlag, der sich wieder löste, sodaß nach dem Zufügen von größerer Säuremenge eine braunrote Lösung entstand. Aus dieser Lösung kristallisieren nach längerer Zeit blaue Nadelchen aus, dieser Zusammensetzung:



0,1334 g	0,0346 g	CoSO ₄ : Gef.	Co 9,86%, Ber.	9,68%,
0,1248 g	0,1364 g	AgSCN:	SCN 38,25%,	38,12%,
7,63 mg (20°, 731 mm)	1,290 ccm N:		N 18,94%,	18,39%.

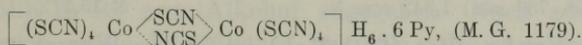
3. 0,01 Mol. Kobaltchlorid und 0,06 Mol. Ammoniumrhodanid wurden in 50 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung 0,06 Mol. Pyridin zugefügt. Der rosafarbige Brei wurde dann in kleinen Portionen mit verdünnter Salpetersäure versetzt, wodurch die Färbung des Niederschlages ins Blaue übergeht, wenn ca. 30 ccm der Säure zugefügt wurden. Nach dem Absaugen wurde die luftgetrocknete Substanz analysiert:



0,1720 g	0,0454 g	CoSO ₄ : Gef.	Co 10,04%, Ber.	9,68%,
0,1746 g	0,1959 g	AgSCN:	SCN 39,26%,	38,12%,
4,41 mg (21°, 738 mm)	0,740 ccm N:		N 18,92%,	18,39%.

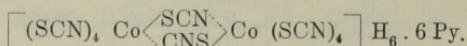
Es handelt sich in diesem Fall um eine ein wenig verunreinigte Verbindung.

4. 2,8 g Cobaltosulfat (0,01 Mol.) wurden im Wasser gelöst, mit 1 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert (0,015 Mol.), 2,4 g Pyridin (0,03 Mol.) und 8,0 g Bleirhodanid (0,025 Mol.) zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde Alkohol zugefügt und ausgeschiedenes Bleisulfat abfiltriert. Aus dem eingedunsteten Filtrat schieden sich dunkelblau-violette Kriställchen aus, die, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.



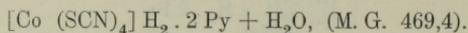
0,1857 g	0,0519 g	CoSO ₄ : Gef.	Co 10,63%, Ber.	10,01%,
0,1372 g	0,1907 g	AgSCN:	SCN 48,64%,	49,26%,
9,43 mg (16°, 735 mm)	1,549 ccm N:		N 18,76%,	19,01%.

5. 2,5 g Tetrapyridino-kobalto-rhodanid (0,02 Mol.) wurden im Wasser fein verteilt und eine Lösung von 6 g Bariumrhodanid (0,02 Mol.), sowie 1,2 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Dies Gemenge wurde einige Minuten zum Sieden erwärmt und ausgeschiedenes Bariumsulfat abfiltriert. Nach dem Verdunsten scheiden sich dunkelblau-violette Kriställchen aus, die an der Luft getrocknet dieselbe Zusammensetzung, wie die oben beschriebene Verbindung haben:



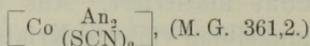
0,1329 g	0,1846 g	AgSCN: Gef.	SCN 48,60%,	Ber.	49,26%,
0,1386 g	0,0368 g	CoSO ₄ :	Co 10,10%,		10,01%,
7,81 mg (17 ^o , 746 mm)	1,274 ccm N:		N 18,85%,		19,01%.

6. 2,8 g Kobaltosulfat (0,01 Mol.), 5,8 g Bariumrhodanid (0,02 Mol.), 1,6 g Pyridin (0,02 Mol.) und 0,9 g Schwefelsäure (0,01 Mol.) wurden mit Wasser gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der dunkelroten Flüssigkeit wurde dann Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat noch weiter eingedunstet. Aus der blauen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit violettstichig blaue Nadelchen der Zusammensetzung:



0,1398 g	0,0453 g	CoSO ₄ : Gef.	Co 12,33%,	Ber.	12,56%,
0,1105 g	0,1571 g	AgSCN:	SCN 49,75%,		49,50%,
8,27 mg (16 ^o , 738 mm)	1,339 ccm N:		N 18,57%,		17,92%.

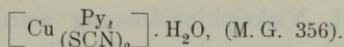
7. 10 ccm einer normalen Kobaltnitratlösung (0,01 Mol.) wurden mit einer Lösung von 5,7 g Anilin in 50 ccm Alkohol und gesättigter Lösung von 4,5 g Ammoniumrhodanid versetzt. Die zuerst klare Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit unter Bildung von lila bis braunvioletten Kriställchen. Diese wurden nach dem Absaugen auf Ton getrocknet. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung:



0,1269 g	0,0524 g	CoSO ₄ : Gef.	Co 15,71%,	Ber.	16,33%,
0,1016 g	0,0939 g	AgSCN:	SCN 32,34%,		32,16%,
9,80 mg (19 ^o , 730 mm)	1,342 ccm N:		N 15,37%,		15,51%.

8. 2,5 g Kupfersulfat (0,01 Mol.) im 50 ccm Wasser und 50 ccm konz. Ammoniak wurden mit einer gesättigten Lösung von 4,5 g Ammoniumrhodanid (0,06 Mol.) und mit 5 g Pyridin (0,06 Mol.)

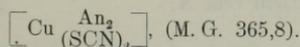
versetzt. Die dunkelblaue Lösung entfärbte sich nach zwei Tagen und dunkelschwarzgrüne, lange Nadeln schieden sich aus. Diese wurden, nach dem Absaugen der Mutterlauge, an der Luft getrocknet.



0,1502 g	0,0342 g	CuO: Gef.	Cu 18,19%,	Ber. 17,87%,
0,1478 g	0,1342 g	AgSCN:	SCN 31,77%,	32,65%,
12,37 mg (22°, 739 mm)	1,774 ccm N:		N 16,11%,	15,75%.

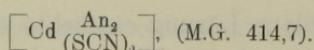
9. Zu 0,01 Mol. Kupfersulfat wurde überschüssiges konzentriertes Ammoniak, 0,06 Mol. Ammoniumrhodanid in konz. wässriger Lösung und 0,06 Mol. Chinolinsulfat in wässriger Lösung zugegeben. Nach der Zugabe des Chinolinsulfats bildete sich an der Flüssigkeitsoberfläche ein kontinuierlicher, öligler Überzug, der durch Erwärmen auf dem Wasserbade nicht gelöst werden konnte. Auch nach der Trennung der beiden Schichten konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden.

10. 1,7 g Kupferchlorid (0,01 Mol.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung nacheinander zugegeben: 50 ccm konz. Ammoniak, 4,5 g Ammoniumrhodanid (0,06 Mol.) in gesättigter wässriger Lösung, 5,7 g Anilin in 30 ccm Alkohol (zum Auflösen von Anilin). Aus der klaren Flüssigkeit scheiden sich nach längerer Zeit fast schwarze derbe Kriställchen, die abgepreßt und an der Luft getrocknet folgende Zusammensetzung haben:



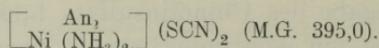
0,1668 g	0,0360 g	CuO: Gef.	Cu 17,24%,	Ber. 17,38%,
0,1665 g	0,1521 g	AgSCN:	SCN 31,96%,	31,76%,
9,16 mg (20°, 734 mm)	1,236 ccm N:		N 15,12%,	15,32%.

11. 2,3 g Kadmiumchlorid (0,01 Mol.) wurden in größerer Wassermenge gelöst und 50 ccm konz. Ammoniak, 4,5 g Ammoniumrhodanid in wässriger Lösung (0,06 Mol.) und 5,7 g Anilin (0,06 Mol.) in 30 ccm Alkohol zugegeben. Nach zwei Tagen schieden sich weiße Kriställchen aus, die aus warmem Alkohol umkristallisiert und an der Luft getrocknet, das Dianilinosalz vorstellen:



0,1783 g	0,0891 g	CdSO ₄ : Gef. 26,94%	Cd, Ber. 27,10%,
0,1105 g	0,0897 g	AgSCN: 28,41%	SCN, 28,01%,
7,35 mg (19°, 728 mm)	0,882 ccm N:	13,44%	N, 13,51%.

12. Zur 0,01 Mol. Nickelchloridlösung wurden überschüssiges Ammoniak, 0,06 Mol. Ammoniumrhodanidlösung und eine alkoholische Lösung von 0,06 Mol. Anilin zugegeben. Aus der Mutterlauge schieden sich zwei Substanzen aus, eine grünliche, amorphe und daneben eine kleinere Menge einer blauen Substanz. Nach Umkristallisieren aus ammoniakalischem 50%igem Alkohol konnten wir lila-grünliche Kriställchen erhalten, die, luftgetrocknet, diese Zusammensetzung ergaben:



0,1779 g	0,1285 g	Ni(DH) ₂ : Gef. Ni 14,67%,	Ber. 14,85%,
0,1509 g	0,1242 g	AgSCN: SCN 28,80%,	29,40%,
7,01 mg (17°, 737 mm)	1,292 ccm N:	N 21,04%,	21,28%.

13. Zu 0,01 Mol. Zinksulfat wurden 50 ccm verdünnter Salzsäure und 0,06 Mol. einer alkoholischen Anilinlösung zugegeben. Das Gemisch wurde teilweise auf dem Wasserbade eingengt. Nach dem Erkalten schieden sich dünne, fadenartige Kriställchen aus. Diese aber, von der Mutterlauge abgesaugt und auf Ton getrocknet, stellen nur verunreinigtes Anilinsulfat vor.

0,1096 g	0,0003 g	ZnO,	
0,1049 g	0,0088 g	AgCl,	Ber. f. An ₂ . H ₂ SO ₄ :
0,1078 g	0,0844 g	BaSO ₄ : Gef. SO ₄ 32,22%;	33,80% SO ₄
7,96 mg (17°, 739 mm)	0,570 ccm N:	N 8,20%;	9,86% N.