

Nachschrift. Nach Zusammenstellung dieser Arbeit erschien eine Mittheilung der HH. Hofmann und Hindlmaier¹⁾, in der sie behaupten, dass Verfasser die von ihnen früher beschriebenen chromatodipersauren Ammoniumsälze nur deshalb nicht erhalten habe, weil er mit stärkeren Ammoniakconcentrationen arbeitete. Demgegenüber verweist Verfasser nochmals auf seine vorbergehende Arbeit²⁾, in der er bereits den Nachweis führte, dass man, auch wenn man genau nach der Hofmann-Hindlmaier'schen Vorschrift verfährt, die von ihnen beschriebenen Salze nicht erhalten kann. Auf den übrigen Inhalt der Mittheilungen der HH. Hofmann und Hindlmaier, in denen sie höhere Oxydationsproducte beschreiben, die Verfasser auch schon erhalten hatte³⁾, und in denen sie auch die Sauerstoffbestimmungsmethode des Verfassers (Addition des gasanalytisch und titrimetrisch bestimmten Sauerstoffs) benutzen, wird noch ausführlich zurückgekommen werden.

585. J. Sand und O. Burger: Complexe Molybdänrhodanide.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1905.)

Bei complexen Kobaltirhodanverbindungen der Tetramminreihe hat A. Werner⁴⁾ Isomerieerscheinungen beobachtet; so wurden zwei isomere Reihen von Dirhodanotodiäthylendiamminkobaltsalzen isolirt, deren Verschiedenheit A. Werner darauf zurückführt, dass hier nicht nur verschiedene räumliche Configuration in den Octäedercomplexen, sondern auch Structurisomerie in den Rhodangruppen vorliegt.

Da reine Structurisomerie bei nicht complexen Rhodaniden noch nicht beobachtet ist, so gewinnt das Studium complexer Rhodanverbindungen von Metallen wechselnder Valenz erhöhtes Interesse, und wir haben deshalb eine Untersuchung der bislang unbekannteren Rhodanide des vierwerthigen Molybdäns in Angriff genommen; es wurden die im Folgenden beschriebenen, sehr gut charakterisirten Pyridinverbindungen von Molybdänrhodaniden isolirt, deren Umlagerung⁵⁾ in isomere Verbindungen versucht werden soll.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3059 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1888 [1905].

³⁾ $(\text{NH}_4)\text{HCrO}_7$: Diese Berichte 38, 1888 [1905]. PyHCrO_5 : Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Basel-Freiburg-Mühlhausen-Strassburg am 25. Februar 1905. $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$: Vorstehende Mittheilung.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 108, 123 [1900].

⁵⁾ J. Sand, diese Berichte 36, 1436 [1903].

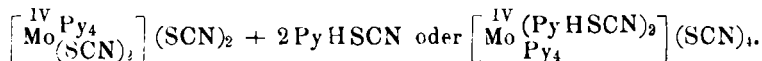
Giebt man zu einer angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodanammonium ein Reductionsmittel, so entsteht eine tief rothbraune Färbung, die zum Nachweis des Molybdäns dient. Die färbende Substanz lässt sich durch Aether oder Amylalkohol ausschütteln, beim Verdampfen der Lösungsmittel bleiben aber nur halb-feste Massen zurück, und Braun¹⁾ konnte die Natur dieser Substanz und namentlich die Oxydationsstufe des Molybdäns in dieser amorphen Verbindung nicht zu ermitteln.

Man erhält aber wohldefinierte krystallisirte Substanzen, wenn man die ätherischen oder amyalkoholischen Auszüge aus den sauren Lösungen des rothen Molybdänrhodanids mit tertiären Basen behandelt. Bei Verwendung von Pyridin entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Körper: Molybdändipyridintetra-rhodanid, $\text{Mo}(\text{SCN})_4\text{Py}_2$ (I); braunrothe, diamantglänzende Krystalle, oder auch wohlausgebildete hellgelbe Tafeln der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{SCN})_4\text{Py}_4 + 2\text{PyHSCN}$ (II); Chinolin vereinigt sich mit dem Rhodanid der amyalkoholischen Lösung zu einem braunvioletten Salz der Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_4\text{Ch}_4$ (III)

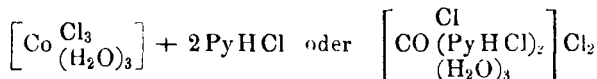
Die Zusammensetzung der Pyridinverbindung I zeigt, dass das in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche rothe Rhodanid sich vom vierwerthigen Molybdän ableitet; das analytische Verhalten des Pyridinsalzes II giebt Aufschluss über die Zahl der Gruppen, die in erster Sphäre an das Metallatom gelagert sind; das Molybdän scheint hier die Coordinationszahl sechs zu entfalten wie das ihm im periodischen System nahestehende Chrom.

Aus einer wässrigen Lösung des gelben Rhodanides (II), das sechs Rhodanreste im Molekül enthält, werden nämlich nur vier durch Silbernitrat augenblicklich gefällt, die zwei übrigen Rhodangruppen entziehen sich durch ihre Stellung innerhalb des Complexes einer weitergehenden Ionisation.

Danach gelangt man für das gelbe Rhodanid (II) zu den Constitutionsformeln



Demnach liegt hier ein Theil des Pyridins in der Pyridiniumform vor; es sei daher hier an ein von Pfeiffer²⁾ beschriebenes Triaquochromsalz erinnert, dem die Formeln

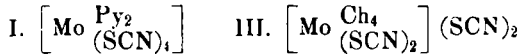


zugeschrieben worden.

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 2, 36; 6, 86.

²⁾ Diese Berichte 34, 2563 [1891].

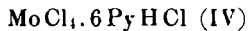
Nachdem so bei dem gelben Rhodanid (II) die Coordinationszahl sechs sehr wahrscheinlich gemacht ist, wird man der braunen Pyridinverbindung (I) und dem braunvioletten Chinolinsalz (III) die Formeln



zuschreiben dürfen.

Diese Formeln sollen noch durch Bestimmung der Zerfallsconstanten dieser Complexe gestützt werden. Die Rhodangruppen des Rhodanids I sind zwar durch Silbernitrat in saurer Lösung fällbar; diese Reaction beweist aber in diesem negativen Falle nichts über die Art und den Betrag der Ionisirung der Rhodanreste, sondern sie zeigt nur, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des Complexes hier ungleich grösser ist als etwa bei dem gelben Hexarhodanid (II).

Die Oxydationsstufe dieser Substanzen lässt sich wegen ihres Rhodangehaltes durch Titration mit Permanganat nicht feststellen; es wurde daher das braune Molybdändipyridintetrarhodanid durch Chlorwasserstoff in Acetonlösung in ein Chlorid der Formel



übergeführt, das in schönen, gelben Prismen erhalten wurde. Man kann dem Dekachlorid (IV) die Formel $[\text{Mo}(\text{PyHCl})_6]\text{Cl}_4$ zuschreiben, doch ist eine definitive Entscheidung unter den möglichen Formulierungen noch nicht getroffen worden.

Dieses Chlorid ist nun in Wasser spielend löslich, alles Chlor in salpetersaurer Lösung als Chlorsilber fällbar (vergl. oben). Die Titration in stark schwefelsaurer Lösung durch Permanganat ergab Zahlen, die dem Uebergange von vierwerthigem in sechswerthiges Molybdän nur angenähert entsprechen; der Mehrverbrauch von Permanganat über den theoretischen Werth ist hier wohl auf Kosten der gelösten Salzsäure und des salzsauren Pyridins zu setzen.

Die Reduction von Molybdänsäure in saurer Lösung durch Metalle von hoher Wasserstoffüberspannung geht quantitativ bis zu der dreiwertigen Form des Molybdäns¹⁾, die Herstellung der rothen Rhodanidlösung geschah daher durch elektrolytische Reduction an einer grossen Platinkathode, deren Spannung²⁾ stets so niedrig gehalten wurde, dass gasförmiger Wasserstoff nicht zum Entweichen kam.

100 g Rhodanammonium und 20 g Ammoniummolybdat werden in Wasser gelöst und mit viel verdünnter Salzsäure versetzt. Gesamtvolumen der Flüssigkeit ca. 750 ccm. In die Lösung taucht als Anode ein Platinblech von 600 qcm. Bleianode in Thonzelle mit verdünnter

¹⁾ Glasmann, diese Berichte 38, 604 [1905].

²⁾ Messungen über das während der Reduction herrschende Kathodenpotential werden noch ausgeführt.

Schwefelsäure. Batteriesp. 12 Volt, Stromstärke 2 Amp. Während der Elektrolyse wird die Kathodenflüssigkeit gut gerührt.

Die Elektrolyse wird fortgesetzt bis die für den Uebergang von MoO_3 in MoO_2 berechnete Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passirt hat; die undurchsichtig purpurroth gefärbte Kathodenlösung darf kaum den Geruch von Schwefelwasserstoff erkennen lassen.

Molybdän-dipyridin-tetrarhodanid, $\text{Mo}[\text{Py}_2(\text{SCN})_4]$.

Der durch elektrolytische Reduction gewonnenen rothen Rhodanidlösung lässt sich durch Schütteln mit dem halben Volumen Aether nahezu sämmtliche färbende Substanz entziehen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht wird mit Pyridin versetzt, bis der Aether fast farblos abläuft. Man giesst von dem ausgeschiedenen violettbraunen, zähen Oele ab und wäscht dieses mehrmals mit reinem Aether aus. Das Oel erstarrt manchmal nach Stunden zu einer braunen Krystallmasse; schueller und schöner aber erhält man die Substanz, wenn man das Oel mit absolutem Alkohol kurz aufkocht. Es entstehen dann in der Siedehitze plötzlich Krystalle, von welchen man rasch abfiltrirt. Man erhält so dunkelbraunrothe, federförmig an einander gereihte Krystalle von charakteristischem Diamantglauze. Sie sind in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Aceton und Aether, leicht in Pyridin und Mineralsäuren. Schmp. unscharf 180° .

Die Molybdänbestimmung geschah durch Abrösten im Rose-Tiegel; das Rhodan wurde in salpetersaurer Lösung als Silbersalz gefällt. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab hier wie bei den anderen Substanzen zu niedrige Werthe.

Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1902 g Sbst.: 0.0566 g MoO_3 . — 0.1611 g Sbst.: 0.0481 g MoO_3 . — 0.230 g Sbst.: 0.2903 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.1687 g Sbst.: 22.6 cem N (14° , 716 mm). — 0.3005 g Sbst.: 0.3206 g AgSCN .

$\text{MoPy}_2(\text{SCN})_4$.

Ber. Mo 19.75, C 34.56, H 2.06, N 17.28 (SCN) 47.69.

Gef. » 20.11, 19.91, » 34.29, » 2.74, » 14.83 » 47.07.

Direct krystallisirt erhält man das Tetrarhodanid auch, wenn man der amyalkoholischen Lösung des rothen Molybdänrhodanides wenig Pyridin zusetzt; doch scheiden sich leicht schon bei geringem Pyridinüberschuss die gelben Krystalle der folgenden Verbindung mit aus, die man dann mittels Methylalkohol herauswaschen muss.

Hexarhodanid, $\text{Mo}(\text{PyHSCN})_2\text{Py}_4(\text{SCN})_4$.

Die rothe, durch elektrolytische Reduction gewonnene Molybdänrhodanidlösung wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt, die alkoholische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und dazu ein grosser Ueberschuss von Pyridin, etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens

gegeben. Aus der nöthigenfalls filtrirten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen in der Kälte rein hellgelbe, glänzende, tafelige Krystalle aus. (Bei Pyridinmangel mischen sich diesen Krystallen die braunen Krystalle des Tetra-rhodanides bei.) Wenn weitere Reinigung nöthig, werden die Krystalle in wenig Methylalkohol unter Zugabe von etwas Pyridin gelöst, aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten die gelben Krystalle in ganz reiner Form aus. Waschen mit pyridinhaltigem Alkohol, Trocknen auf Thon in pyridinhaltiger Atmosphäre.

Die Krystalle schmelzen bei 115° zu einer braunen Flüssigkeit; sie sind leicht löslich in Alkohol, Aceton und Mineralsäuren.

0.1969 g Sbst.: 0.0302 g MoO_3 . — 0.1923 g Sbst.: 0.0297 g MoO_3 . — 0.2143 g Sbst.: 0.8646 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 0.184 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.1748 g Sbst.: 28.6 ccm N (16° , 714 mm). — 0.2210 g Sbst.: 0.3275 g SO_4Ba (Carius).

$\text{MoPy}_4(\text{SCN})_4(\text{PyHSCN})_2$.

Ber. Mo 10.45, C 46.62, H 3.49, N 18.30, S 20.91.

Gef. » 10.23, 10.29, » 46.40, 46.23, » 3.74, 4.07, » 17.90, » 20.35.

Von den sechs durch die Schwefelbestimmung nachgewiesenen Rhodangruppen sind nur vier durch Silbernitrat in wässriger Lösung unmittelbar fällbar.

0.2519 g Sbst.: 0.1292 g AgSCN .

Ber. 4 SCN 25.27. Gef. 4 SCN 22.63.

Molybdän-tetrachinolin-tetra-rhodanid, $\text{MoCh}_4(\text{SCN})_4$.

Die rothe Molybdänrhodanidlösung wird mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Schicht wie oben ein schweres dunkles Oel mittels Chinolin gefällt, das ebenfalls unter kochendem Alkohol schöne, braunviolette Krystalle liefert. Die Substanz hat grösste Aehnlichkeit mit dem Molybdändipyridintetra-rhodanid; auffallend erscheint, dass hier das grössere Chinolinmolekül bei der Complexbildung bevorzugt ist, gegenüber dem einfacheren Pyridinmolekül.

0.3490 g Sbst.: 0.058 g MoO_3 . — 0.1521 g Sbst.: 0.0265 g MoO_3 . — 0.2971 g Sbst.: 0.3280 g SO_4Ba . — 0.2085 g Sbst.: 0.2396 g SO_4Ba . — 0.2745 g Sbst.: 34.6 ccm N (21° , 719 mm).

$\text{MoCh}_4(\text{SCN})_4$. Ber. Mo 11.37, S 15.16, N 13.27.

Gef. » 11.08, 11.62, » 15.16, 15.77, » 13.50.

Dechlorid, $\text{Mo}(\text{PyHCl})_5\text{Cl}_4$.

Man übergiesst die braunen Krystalle des Pyridintetra-rhodanids (oder direct das braune Oel) mit Aceton und leitet trocknes Chlorwasserstoffgas ein. Die Krystalle gehen allmählich in Lösung, und die Farbe der Lösung geht schliesslich von rothbraun in moosgrün

über. Ist die Lösung nun nicht zu verdünnt, so scheiden sich im Augenblicke des Farbumschlages grünlich-gelbe, prismatische Krystalle aus, deren Menge man durch Zugabe von Aether und Kühlung noch vermehren kann. Man saugt bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit ab, wäscht mit Aether nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Krystalle zerfliessen an der feuchten Luft, sie sind in Wasser spielend mit brauner Farbe löslich.

0.3307 g Sbst.: 0.0496 g MoO_3 . — 0.1451 g Sbst.: 0.0210 g MoO_3 . — 0.1924 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 723 mm). — 0.1769 g Sbst.: 0.2723 g AgCl (Carius). — 0.2647 g Sbst.: 0.4005 g AgCl (Fällung in H_2O -Lösung).

$\text{Mo}(\text{PyHCl})_6\text{Cl}_4$. Ber. Mo 10.32, Cl 38.07, N 9.03.
Gef. » 9.99, 9.65, » 38.06, 37.41, » 7.49.

Der Fehler in der Stickstoffzahl ist vielleicht wie oben beim Tetrahydroxid auf die Bildung schwer zersetzlicher Molybdänstickstoffverbindungen zurückzuführen.

Die gelbe Färbung dieses Dekachlorides ist ausserordentlich ähnlich der des gelben Hexachlorides; diese Aehnlichkeit kann man zum Ausdruck bringen in der Gegenüberstellung



wonach beide Substanzen sich von derselben Molybdänpyridin-Luteo-reihe durch intercomplexe Salzbildung ableiten.

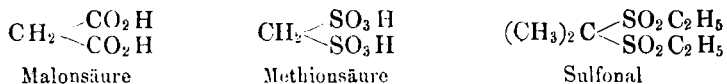
586. G. Schroeter und Gustav Herzberg: Ueber die Methionsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die Darstellung der Methionsäure aus Acetylen (vergl. G. Schroeter, Ann. d. Chem. 303, 131 [1898]) haben wir neuerdings so ausgearbeitet, dass man mit leichter Mühe und geringen Kosten grosse Mengen dieser Säure darstellen kann.

Die Formelbeziehungen der Methionsäure einerseits zur Malonsäure, andererseits zu den Sulfonylen und ähnlichen Körpern:



erregten schon früher unser Interesse (vergl. l. c. S. 117). Den directen Anlass zu erneuter Untersuchung der Umsetzungen der Methionsäure gab uns das Studium gewisser Nebenproducte der Einwirkung von