

hol, sehr leicht in Aceton. Die konzentrierte Acetonlösung wird durch wenig Wasser gefällt. Schwer löst sich das Salz in Benzol und Äther.

Das Pikrat wurde nach der früher für die Isolierung von Trimethylenharnstoff gegebenen Vorschrift¹⁾ in den Äthyl-trimethylenharnstoff übergeführt und dieser aus der konzentrierten, alkoholischen Lösung durch vorsichtige Zugabe von Äther kristallisiert. Dabei fielen zuerst einige amorphe Flocken aus, von denen vor der weiteren Zugabe von Äther abfiltriert wurde.

0.0494 g Subst.: 9.6 ccm N (23°, 746 mm).

$C_6H_{12}ON_2$ Ber. N 21.87. Gef. N 21.50.

Der Harnstoff schmilzt bei 170°, kristallisiert aus Äther und Alkohol²⁾ in kurzen, dicken, zu Zwillingen verwachsenen Säulen und ist in Wasser recht leicht, in Alkohol schwerer löslich.

650. J. Sand und G. Bökman: Mehrkernige Kobaltipentammine.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 19. Oktober 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Großmann.)

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen entstehen zwei verschiedene Verbindungsreihen²⁾. Die Salze der einen Gruppe: die Kobalto-nitroso-pentammine enthalten zweiwertiges Kobalt und bilden glänzend schwarze, wasserzersetzbare Krystalle; diese schwarzen Verbindungen isomerisieren sich zu den roten Kobaltipentamminen mit dreiwertigem Kobalt, die gegen Wasser sehr beständig sind.

In letzter Zeit hat uns die große Reaktionsfähigkeit namentlich der schwarzen Kobalto-nitroso-pentammine zu erneuter Bearbeitung dieses Gebietes veranlaßt. Wir haben zunächst eine Einwirkung von schwefeliger Säure und von Halogenen auf das schwarze Chlorid $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_6Cl_4$, und auf das entsprechende Nitrat studiert; in der folgenden Arbeit sind zunächst die Kobaltverbindungen beschrieben, die wir durch Behandlung der schwarzen Salze mit alkoholischer Jodlösung erhielten.

Das schwarze Kobalto-nitro-pentamminchlorid und das entsprechende Nitrat liefern unter siedender, alkoholischer Jodlösung grüne Sub-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3386 [1900].

²⁾ J. Sand und F. Genssler, diese Berichte **36**, 2083 [1903]; Ann. d. Chem. **329**, 194 [1903].

stanzen, die als Ausgangsmaterial für die unten beschriebenen neuen Komplexsalze dienen; der Gesamtverlauf der Wirkung des Jods auf die schwarzen Nitrosoverbindungen soll seiner quantitativen Seite nach in einer späteren Arbeit eingehender untersucht werden.

Das grüne Rohprodukt, das bei der Jodierung des schwarzen Chlorids $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ entsteht, löst sich, nach passender Behandlung mit Salzsäure, in Wasser zu einer zunächst rein grünen, aber wenig haltbaren Lösung. Frisch bereitet, liefert diese mit Jodkalium, Salzsäure und Salpetersäure fein krystalline, apfelgrüne Fällungen von Salzen, die einem noch unbekanntem Typus von kondensierten Kobaltipentamminen angehören.

Die Fällung mit Jodkalium könnte man zunächst für das noch unbekannte Jodopentamminkobaltijodid halten, wenn man das gesamte, analytisch gefundene Halogensilber als reines Jodsilber in die Rechnung einsetzt. Unter dieser falschen Voraussetzung ergaben drei beliebig herausgegriffene Analysen die Prozentzahlen Co:11.51; N:13.55; J:72.47 während für $\text{CoJ}(\text{NH}_3)_5\text{J}_2$ sich berechnet Co:11.24; N:13.33; J:72.57.

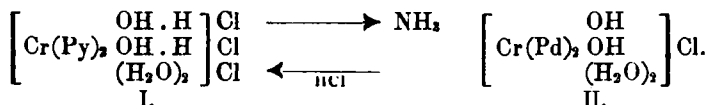
Da aber das untersuchte Jodid so ganz und gar nicht die Farbe der Purpureokobaltsalze zeigt, so war diese Auffassung von vornherein unwahrscheinlich; in der Tat ergab eine eingehende Untersuchung des Salzes sofort, daß es neben Jod noch beträchtliche Mengen Chlor enthält. Nun wurden auch die Fällungen, die aus der grünen Lösung des vorher mit Salzsäure behandelten Rohprodukts mit Salpetersäure und Salzsäure entstehen, genau untersucht, und stets wurden in der analytisch abgeschiedenen Halogensilbermenge Jod und Chlor neben einander quantitativ bestimmt. Die Analysen führten nun zu komplizierten Formeln; man muß in allen untersuchten Verbindungen ein komplexes, drei Kobaltatome enthaltendes sechswertiges Kation annehmen. In der folgenden Tabelle ist auch die grüne Substanz aufgenommen, die resultiert, wenn man das Einwirkungsprodukt von Jod auf schwarzes Kobalto-nitroso-pentamminnitrat mit verdünnter Salpetersäure kocht.

- | | |
|--|---|
| I. Fällung mit Jodkalium: | $\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_{15}\text{J}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| II. » » Salpetersäure: | $\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_{15}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| III. » » Salzsäure: | $\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_{15}\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| IV. Schwarzes Nitrat + Jod; mit NO_3H gekocht: | $\text{Co}_3\text{J}_2(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_{15}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. |

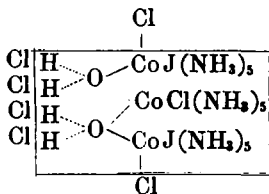
Wir sind zu folgender Auffassung über die Konstitution dieser grünen Salzreihe gelangt. Es wurde die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lösung des grünen Chlorids III bestimmt. Die (auf das drei Kobaltatome enthaltende Molekül bezogen) molekulare Leitfähig-

keit des Chlorides ist etwa dreifach so groß wie die eines ternären Elektrolyten, sie entspricht etwa dem dreifachen Werte der molekularen Leitfähigkeit des Kobaltpurpurechlorids. Daraus ist zu schließen, daß diese Salze auf 1 Kobaltatom zwei weitgehend ionisierbare Säurereste enthalten. Im komplexen Kation sind dann stets auf 3 Co 2 J und 1 Cl, oder 2 J und 1 NO₃ in nicht ionogener Bindung¹⁾ vorhanden neben den 15 »Purpure«-Ammoniakresten. Nun ist es sehr auffallend, daß alle vier Salze nach dem Trocknen im Vakuum pro 3 Co noch 2 Wassermoleküle enthalten. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß gerade diese Wassermoleküle den Zusammenhalt der drei Kobaltatome im Komplex bewirken.

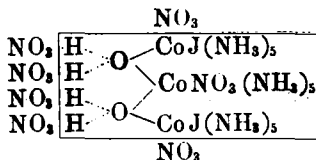
Pfeiffer²⁾ hat in letzter Zeit dargelegt, wie gewisse Aquoverbindungen als Salze vom Oxoniumtypus aufgefaßt werden müssen. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetraaquodipyridin-chromchlorid (I) das basische Salz Dihydroxylo-diaquo-dipyridin-chromchlorid (II), welches letzteres Salzsäure direkt addiert, um (I) zurückzuliefern:



Danach kommen wir in analoger Formulierung zu den Bildern:



Chlorid III; analog Jodid I, Nitrat II



Nitrat IV.

Der Reaktionsmechanismus, der vom schwarzen Nitrosochlorid



zu den grünen Substanzen führt, ist noch nicht aufgeklärt; namentlich wäre zu entscheiden, ob das neben den zwei Jodatomen im Komplex sitzende Chloratom (oder bei IV die eine NO₃-Gruppe) schon bei der

¹⁾ Namentlich Nitrat IV, das nach dem Kochen mit NO₃H noch 2J pro 3 Co enthält, ist für diese Auffassung wichtig. Kobaltverbindungen mit komplex gebundenem Jod waren bisher kaum bekannt. Siehe Tschugaeff, diese Berichte 40, 3500 [1907].

²⁾ Diese Berichte 39, 1864 [1906].

Jodierung von außen in den Komplex wandert; oder ob es, was wahrscheinlicher erscheint, erst bei der Behandlung des Rohprodukts mit Salzsäure (oder bei IV mit Salpetersäure) an das Kobaltatom tritt. Die angegebenen Formeln bringen jedenfalls die vorläufig festgelegten Tatsachen (Leitfähigkeit, doppelte Umsetzungen, Wassergehalt) einwandfrei zum Ausdruck.

I. Einwirkung von Jod auf das schwarze Nitroso-pentammin-kobaltochlorid.

Das schwarze Chlorid $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ ist nach der früheren Vorschrift leicht und rasch in großen Mengen darzustellen. Das über Ätzkali in einer Ammoniakatmosphäre getrocknete Salz wird fein gepulvert und dann mit absolut-alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflußkühler gekocht¹⁾. Das ungelöst bleibende, tiefgrüne Krystallpulver wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur weiteren Reinigung ist es notwendig, das Rohprodukt einige Minuten mit 10-prozentiger Salzsäure zu kochen, wenn bei dieser Behandlung — es entweichen Jod und nitrose Gase — auch große Verluste nicht zu vermeiden sind. Der ungelöste, rein grüne Rückstand²⁾ wird mit Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und nun mit einem großen Volumen eiskalten Wassers geschüttelt. Die filtrierte grüne Lösung wird sofort mit kalter Salzsäure versetzt; die sehr feinkrystalline apfelgrüne Fällung wird abgesaugt, mit Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Trotzdem das Präparat die scharfe Behandlung mit kochender Salzsäure durchgemacht hatte, ergab die qualitative Probe das Vorhandensein von Jod.

0.1562 g Sbst.: 0.0750 g CoSO_4 . — 0.1405 g Sbst.: 27.5 ccm N (18.5°, 718 mm).

0.2398 g Sbst., mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt: 0.3646 g AgJ + AgCl ; im Chlorstrom erhitzt: 0.3125 g AgCl .

Gef. 0.06283 g J und 0.0613 g Cl.

$[\text{Co}_2\text{J}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_6$. Ber. Co 18.09, N 21.47, J 25.97, Cl 24.64.

Gef. » 18.27, » 21.28, » 26.20, » 25.58.

Bei der indirekten Art der Halogenbestimmungen ist die Übereinstimmung in der Jod- und Chlorzahl als genügend zu bezeichnen.

Dasselbe Chlorid wird auch erhalten, wenn man die eiskalte Lösung des mit Salzsäure gekochten Rohproduktes mit Chlorkaliumlösung oder mit Alkohol fällt.

¹⁾ Die quantitative Untersuchung der dabei entweichenden Gase steht noch aus.

²⁾ Aus dem heißen Filtrat krystallisieren verschiedene, noch nicht näher untersuchte Verbindungen.

Fällung mit Chlorkaliumlösung:

0.2149 g Sbst.: 0.1038 g CoSO_4 . — 0.1508 g Sbst.: 30.1 ccm N (19°, 716 mm).

$\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}_7(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2$. Ber. Co 18.09, N 21.47.
Gef. » 18.33, » 21.58.

Fällung mit Alkohol:

0.1693 g Sbst.: 0.0815 g CoSO_4 . — 0.2390 g Sbst.: 47.2 ccm N (18.5°, 717 mm).

$\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}_7(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2$. Ber. Co 18.09, N 21.47.
Gef. » 18.32, » 21.44.

Weniger rein gewinnt man die Verbindung, wenn man das erste Einwirkungsprodukt von Jod auf das schwarze Nitroschlorid mit kalter, rauchender Salzsäure verreibt (Gef. Co 17.89, N 22.23, 20.64); oder wenn man das Rohprodukt, ohne es mit Salzsäure zu kochen, mit kaltem Wasser schüttelt und die nun mehr bräunliche Lösung mit Salzsäure fällt (Gef. Co 17.52, N 21.34).

Die Leitfähigkeitswerte des reinsten Chlorids deuten darauf hin, daß pro 1 Kobaltatom zwei Anionen, höchstwahrscheinlich zwei Chlorionen, in die Lösung entsandt werden.

In der folgenden kleinen Tabelle bedeutet: a die Gramme aufgelöster Substanz pro 1 l, φ die molekularen Verdünnungen, bezogen auf 1 Mol. = 970 g in Litern; κ die spezifischen Leitfähigkeiten und $\mu = \kappa \cdot \varphi \cdot 1000$ die auf das Molekül 970 bezogenen molekularen Leitfähigkeiten.

a	4.008	2.672	2.004	0.8015
φ	242	363	484	1210
$\kappa_{25^\circ} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	0.00302	0.00220	0.00175	0.000773
μ	731	799	847	935

Bei der Verdünnung $\varphi = 242$ l ist also die molekulare Leitfähigkeit des Chlorids = 731. Auf 1 Kobaltatom trifft somit die Leitfähigkeit $\frac{1}{3} \cdot 731 = 244$. Die Hälfte dieses Wertes 122 kommt der molekularen Leitfähigkeit des Chlorkaliums für $\varphi = 10$; $\mu = 129$ (25°) ziemlich nahe. Damit ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß unser Chlorid pro 1 Kobaltatom zwei Chlorionen in die Lösung entsenden kann, entsprechend dem oben gebrauchten Konstitutionsbild.

Die Lösung des Chlorids ist schon bei 25° wenig haltbar, die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit zu. Infolgedessen sind namentlich die μ -Werte der höheren Verdünnungen zu hoch ausgefallen. Der erste Wert von μ (731) wurde so rasch wie möglich nach erfolgter Auflösung gemessen.

In Übereinstimmung mit den aus den Leitfähigkeitswerten des Chlorids gezogenen Schlüssen steht die Tatsache, daß von den sieben

Chloratomen des Salzes sechs gegen Jod oder NO_3 in doppelter Umsetzung ausgetauscht werden können. Das mit Salzsäure gekochte Rohprodukt wird wieder in eiskaltem Wasser gelöst; auf sofortigen Zusatz von Jodkalium oder von verdünnter Salpetersäure entstehen schön grün gefärbte, feinkristalline Niederschläge, die mit den fällenden Lösungen, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum.

Der mit Jodkalium erzeugte gelbgrüne Niederschlag ergab bei der Analyse¹⁾:

0.1620 g Sbst.: 0.0490 g CoSO_4 — 0.1879 g Sbst.: 23.5 ccm N (17.5°, 719 mm). — 0.1758 g Sbst.: 0.0537 g CoSO_4 . — 0.3503 g Sbst.: 44.0 ccm N (16.5°, 716 mm). — 0.1111 g Sbst.: 0.0343 g CoSO_4 . — 0.2745 g Sbst.: 33.9 ccm N (18°, 723 mm). — 0.2765 g Sbst.: 0.0858 g CoSO_4 .

0.3302 g Sbst. mit $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$, in der Hitze digeriert: 0.4428 g $\text{AgJ} + \text{AgCl}$; erhitzt im Chlorstrom: 0.2824 g AgCl , daher gef.: 0.2225 J, 0.0077 Cl.



Ber. Co 11.65, N 13.82, J 66.88, Cl 2.33.

Gef. » 11.51, 11.62, 11.75, 11.82, » 13.70, 13.80, 13.55, » 67.38, » 2.33.

Würde man den geringen Chlorgehalt der Verbindung übersehen, also das gefundene Halogensilber ganz als Jodsilber in Rechnung ziehen, so käme man zu der einfachen, aber falschen Formel $\text{CoJ}(\text{NH}_3)_5\text{J}_2$. Am deutlichsten enthüllt sich die nicht ionogene Gruppierung: J_2Cl in dem folgenden Nitrat.

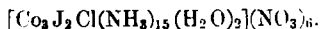
Die Fällung mit Salpetersäure gab folgende Analysenzahlen:

0.0611 g Sbst.: 0.0253 g CoSO_4 . — 0.1144 g Sbst.: 0.0475 g CoSO_4 . — 0.1135 g Sbst.: 0.0463 g CoSO_4 . — 0.0939 g Sbst.: 0.0383 g CoSO_4 . — 0.2543 g Sbst.: 0.1051 g CoSO_4 . — 0.1239 g Sbst.: 28.8 ccm N (16°, 717 mm). — 0.0966 g Sbst.: 23.3 ccm N (17°, 725 mm). — 0.0882 g Sbst.: 20.1 ccm N (15°, 718 mm). — 0.1381 g Sbst. mit $\text{NO}_3\text{H} + \text{AgNO}_3$ heiß digeriert: 0.0762 g $\text{AgJ} + \text{AgCl}$; im Chlorstrom geglüht: 0.0544 g AgCl .

Daher gef. 0.0301 g J und 0.0051 g Cl.

0.0876 g Sbst. mit $\text{NO}_3\text{H} + \text{AgNO}_3$: 0.0496 g $\text{AgJ} + \text{AgCl}$. Daher unter der Annahme 2 AgJ ; 1 AgCl

$$\text{gef.: } \frac{470 \cdot 0.0496}{613.4} = 0.0380 \text{ g AgJ und } 0.0116 \text{ g AgCl.}$$



Ber. Co 15.67, N 26.04, J 22.43, Cl 3.14.

Gef. » 15.76, 15.53, 15.80, » 25.56, 26.72, » 21.80, 23.45, » 3.66, 3.27.
15.73, 15.51. 25.21.

¹⁾ Die Analysen beziehen sich zum Teil auf fraktionierte Fällungen der frisch bereiteten Lösungen.

Das löslichste Salz dieser Reihe ist das Chlorid $\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}_7(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2$; schwer löslich ist das entsprechende Hexanitrat, sehr schwer löslich das Jodid $\text{Co}_3\text{J}_8\text{Cl}(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2$.

Die frisch bereitete Lösung des Chlorids zeigt eine grüne Farbe; bei Zimmertemperatur erfolgt in der Lösung rasche Zersetzung unter Abscheidung dunkler Flocken, gleichzeitig färbt sich die Lösung braunrot. Die Art dieser Zersetzung soll noch eingehender untersucht werden.

II. Einwirkung von Jod auf das schwarze Nitroso-pentammin-kobaltonitrat.

Beim Einleiten von Stickoxyd in ammoniakalische Kobaltonitratlösung beobachtet man sehr eigentümliche Erscheinungen¹⁾. Die anfangs hellrote Lösung färbt sich mit Stickoxyd fast schwarz, und bald beginnt, namentlich in der Kälte, die Ausscheidung glänzend schwarzer Krystalle. Arbeitet man stets unter guter Kühlung, so kann man bald große Mengen dieses schwarzen Nitrats absaugen. Wenn man aber die Einwirkung des Stickoxyds zu lange fortsetzt und dabei die Kühlung abstellt, so verwandeln sich die zuerst ausgeschiedenen schwarzen Krystalle unter der Lösung in das rote Nitroso-pentamminnitronitrat um, indem sich gleichzeitig die Farbe der Lösung nach rot zu aufhellt. Bei vorsichtig geleiteter Reaktion und bei guter Kühlung erhält man in kürzester Zeit reichliche Mengen des schwarzen Salzes $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_2)_4$, das nach dem Waschen mit konzentriertem Ammoniak einige Minuten auf Tontellern im Ätzkali-exsiccator getrocknet wird. Dann werden die schwarzen Krystalle mit alkoholischer Jodlösung verrieben, wobei schon in der Kälte die Jodierung eintritt; nach kurzem Digerieren am Rückflußkühler ist die Umwandlung in eine grüne Verbindung vollständig geworden.

Das gewaschene und getrocknete Rohprodukt wird zweimal mit 20-prozentiger Salpetersäure aufgekocht, es bleibt ein blaßgrüner, schwer löslicher Rückstand, der nach dem Waschen mit Salpetersäure, Alkohol und Äther 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

Wie die vorhergehenden Salze im Komplex auf 3 Co 2 J und 1 Cl enthielten, so enthielt hier das Kation die Gruppierung $\text{Co}_3\text{J}_2(\text{NO}_2)_6$; sechs weitere Nitratgruppen sind in zweiter Sphäre ionogen gebunden.

0.1796 g Sbst.: 0.0741 g CoSO_4 . — 0.1419 g Sbst.: 34.4 ccm N (18°, 722 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.0714 g AgI (chlorfrei), durch Digerieren mit AgNO_3 und NO_2H .

$[\text{Co}_3\text{J}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_6$. Ber. Co 15.31, N 26.66, J 21.97, Cl 0.
Gef. » 15.70, » 26.57, » 21.28, » 0.

¹⁾ Ann. d. Chem. **329**, 194 [1903].

Die hier berechneten und gefundenen Prozentzahlen für Co, N und J liegen sehr nahe den entsprechenden Werten des im Vorhergehenden beschriebenen grünen Nitrats $\text{Co}_3\text{J}_2\text{Cl}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})_3$. Der Unterschied liegt in der Halogensilberbestimmung. Das Nitrat aus schwarzem Nitrosinitrat ist bei dem ganzen Verfahren der Reindarstellung nie mit chlorhaltigem Material in Berührung gekommen, das gewogene Halogensilber ist reines AgJ ; das früher beschriebene grüne Nitrat aus schwarzem Nitroschlorid enthält nach der indirekten Bestimmung beider Halogene 3.66% bzw. 3.24% Chlor.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

651. J. Sand und Johanna Maas: Verbindungen des vierwertigen Molybdäns.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 19. Oktober 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Großmann.)

Bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung¹⁾ entstehen neben Rhodaniden des fünfwertigen Molybdäns hochkomplexe Salze, in denen man ein zentrales Molybdänatom mit vier Hauptvalenzen annehmen muß. Unter anderem wurde das an glatter Platinkathode erschöpfend reduzierte Reaktionsgemenge auf ein sehr charakteristisches gelbes Zinksalz verarbeitet: Wird die reduzierte Lösung mit Ammoniak übersättigt, so fällt ammoniakalische Chlorzinklösung aus dem Filtrat das in langen, glänzend gelben Nadeln kristallisierende Zinksalz der Formel $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4]\text{Zn}$. Diese Zinkverbindung war der Ausgangspunkt für eine erneute Untersuchung der Reihe, deren nächste Resultate in den folgenden Zeilen niedergelegt sind.

1. Verbindungen vom Typus $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2$.

Zunächst mußten Anhaltspunkte darüber gewonnen werden, in welcher Art die Bindung der vier Ammoniakreste im Molekül des Zinksalzes bewirkt wird. In obiger Formulierung erscheinen die basischen Radikale einem vierwertigen, zentralen Molybdänatom koordiniert, in dessen zweiter Sphäre das Zinkatom steht. Da nun aber auch die Zink-

¹⁾ J. Sand und O. Burger, diese Berichte **38**, 3384 [1905]; **39**, 1761 [1906].