

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  $\text{AgJ}$ ; 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.)

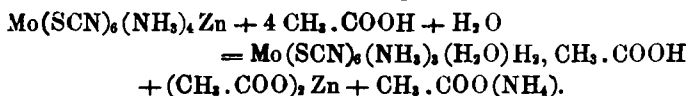
Bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung<sup>1)</sup> entstehen neben Rhodaniden des fünfwertigen Molybdäns hochkomplexe Salze, in denen man ein zentrales Molybdänatom mit vier Hauptvalenzen annehmen muß. Unter anderem wurde das an glatter Platinkathode erschöpfend 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 $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2$ .

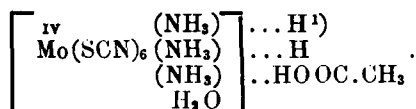
Zunächst mußten Anhaltspunkte darüber gewonnen werden, in welcher Art die Bindung der vier Ammoniakreste im Molekül des Zinksalzes bewirkt wird. In obiger Formulierung erscheinen die basischen Radikale einem vierwertigen, zentralen Molybdänatom koordiniert, in dessen zweiter Sphäre das Zinkatom steht.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

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

salze leicht Ammoniakmoleküle komplex binden, so war auch die schematische Formulierung  $\text{Mo}(\text{SCN})_4 + \text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2$  nicht von der Hand zu weisen. Behandelt man aber das gelbe Zinksalz in der Hitze mit verdünnter Essigsäure, so krystallisiert aus dem Filtrate ein zinkfreies Rhodanid, das aber neben der Stammgruppierung  $\text{Mo}(\text{SCN})_6$  noch drei Ammoniakreste enthält. Das vierte Ammoniakmolekül wird durch Wasser ersetzt, gleichzeitig tritt aber noch 1 Molekül Essigsäure ein, und man erhält nach der Gleichung



das in prachtvoll gelbglänzenden, feldspatähnlichen Krystallen auftretende Acetat der Form



Somit läßt die kochende Essigsäure den Zusammenhalt der Ammoniakmoleküle mit dem Molybdänatom bestehen, nur ein Ammoniak wird durch Wasser ersetzt. Jedes Ammoniakmolekül findet, wie die obige Formulierung anzudeuten versucht, ein Wasserstoffatom zur intramolaren Ammoniumbindung.

Zur Reindarstellung obigen Acetats wird gelbes Zinksalz mit 50-prozentiger Essigsäure gekocht. Aus dem dunkelgrün gefärbten Filtrate krystallisieren glänzendgelbe Krystalle in reichlicher Menge; sie werden nach scharfem Absaugen nochmals aus Essigsäure umkrystallisiert. Waschen mit verdünnter Essigsäure, dann einmal mit reinem Wasser. Die Krystalle werden auf Ton verrieben und einige Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei dieser Trocknung kaum Gewichtsabnahme, wenn vorher Lufttrocknung.

0.1241 g Sbst. mit  $\text{NO}_2\text{H}$  abgeraucht, dann schwache Rotglut: 0.0310 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1541 g Sbst.: 0.0389 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2106 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2153 g Sbst.: 0.0543 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1321 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 719 mm). — 0.0693 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 715 mm). — 0.1077 g Sbst.: 22 ccm N (22°, 718 mm). — 0.1685 g Sbst.: 0.1018 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1757 g Sbst.: 0.1085 g  $\text{CO}_2$ , 0.0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Die schematische Formulierung  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NH}_4)_2 + \text{CH}_3\text{.COOH}$  würde die Bildungsweise aus dem Zinksalz weniger klar zum Ausdruck bringen. Die oben gegebene Formel soll sagen, daß zwei Ammoniakgruppen gleichzeitig dem Molybdänatom und Wasserstoffatomen koordiniert gedacht werden.

$\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2, \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}.$

Ber. Mo 16.68, S 33.43, C 16.68, H 2.96, N 21.90, (SCN) 60.55.  
 Gef. » 16.65, 16.83, » 32.56, » 16.47, » 3.86, » 21.90, 22.22, » 59.10.  
 16.65, 16.81, 16.84, 21.82.

Bei der Rhodanbestimmung wird das Acetat in Wasser gelöst; bei Zusatz von Silbernitrat fällt dann eine rein gelbe Silberverbindung aus. Wird jetzt mit Salpetersäure erwärmt, so sieht man die gelben Flocken rasch in Rhodansilber zerfallen; immerhin ist es möglich, daß die Salpetersäure Rhodangruppen zerstört, ehe sie in Form von Rhodansilber festgelegt werden; das Defizit in der Rhodanzahl kann wohl auf diesen Umstand zurückgeführt werden.

Die Anwesenheit von Essigsäure wurde folgendermaßen nachgewiesen. Kocht man das Rhodanid mit Kalilauge, so fällt unter Ammoniakentwicklung ein grauschwarzes Molybdänhydroxyd aus. Das Filtrat wird mit  $\text{NO}_3\text{H}$  angesäuert und mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Das Filtrat vom Rhodansilber wird nach dem Einengen mit Kalilauge übersättigt; die vom Silberoxyd abgesaugte Lösung wird unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft. Dem Rückstand wird durch erschöpfendes Behandeln mit siedendem, absolutem Alkohol Kaliumacetat entzogen. Die alkoholische Lösung hinterläßt einen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt wird. Der Niederschlag wird nochmals aus Silbernitratlösung umkrystallisiert. Man erhält die charakteristischen Nadeln des Silberacetats.

0.0332 g Sbst. beim Veraschen: 0.0211 g Ag.

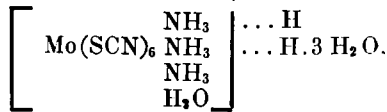
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 63.55.

Vor der Durchführung einer eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchung des Salzes kann noch nicht entschieden werden, ob hier wirklich eine Säure vom Typus der Reineckeschen Säure  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_2]\text{H}$  vorliegt und wie die Bindung des einen Moleküls Essigsäure zu denken ist.

Die molekulare Leitfähigkeit der Substanz steigt mit wachsender Verdünnung in einer recht steilen Kurve, die mit der entsprechenden Kurve etwa der Siliciumfluorwasserstoffsäure große Ähnlichkeit hat.

Das Acetat  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2$  ist nicht ganz leicht löslich in Essigsäure, ziemlich leicht löslich in Wasser (saure Reaktion); leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Löst man aber die Substanz in konzentrierter Rhodanammiumlösung, die mit Salzsäure angesäuert ist, so kann man einen großen Teil des Molybdänsalzes mit Äther ausschütteln. War der ausschüttelnde Äther vorher nicht sorgfältig mit Natriummetall behandelt, so färbt sich das ätherische anfangs gelb gefärbte Extrakt an der Luft rasch tiefgrün, dann schwarz. Äther, der vorher mit Natriummetall getrocknet war, gibt sehr haltbare ätherische Lösungen. Demnach scheint ein Gehalt von Hydroperoxyd im Äther die Luftoxydation der gelben Molybdänrhodanverbindungen katalytisch zu beschleunigen.

Die Grundsubstanz dieser Reihe, ein Rhodanid der Form

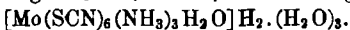


konnten wir durch direkte Verarbeitung der elektrolytisch reduzierten Rhodanidlösung gewinnen, ohne den Umweg über das Zinksalz einzuschlagen.

30 g Ammoniummolybdat, 100 g Rhodaniammonium werden einzeln in Wasser gelöst, so daß das Gesamtvolum höchstens 150 ccm beträgt. Beim Vermischen der Lösungen erfolgt Ausscheidung eines feinen Krystallmehls. Man setzt 150 ccm rauchende Salzsäure zu, wobei sich die Lösung rasch dunkelrot färbt. Die Elektroreduktion erfolgt nach der früheren Vorschrift an einem sehr großen glatten Platinblech unter gutem Durchrühren. Der Strom darf 2 Amp. nicht übersteigen, sonst treten bei zu hohem Kathodenpotential eigentümliche Passivierungserscheinungen am Platin ein. Sind pro 1 Mo 2 F durch den Elektrolyten gegangen, so wird die Kathodenflüssigkeit abfiltriert und in den Eiskasten gestellt. Am nächsten Tage haben sich reichliche Mengen von gelben, spitzen Nadeln einer sicher chlorhaltigen, in reiner Form noch nicht isolierten Verbindung abgeschieden. Die ganze Ausbeute wird zunächst scharf abgesaugt und vollkommen ausgewaschen auf Tontellern abgepreßt. Rohmaterial A (chlorhaltig). Die gelben Krystalle sind in Wasser spielend löslich, rauchende Salzsäure fällt wieder die Nadeln aus. Eine größere Menge des Rohmaterials A wird fein gepulvert und auf schwach saugender Nutsche dreimal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Diese Operation ist mit großen Verlusten verbunden, es bleiben aber reingelbe Krystalle zurück, die nun vollkommen chlorfrei sind.

Die Krystalle werden auf Ton verrieben und sofort auf tarierte Uhrgläser gebracht. In 20 Minuten ist die mechanisch anhaftende Feuchtigkeit abgetrocknet, von da an beträgt die Gewichtsabnahme für 15 Stunden in Luft 0.2—0.3 % unter Erhaltung der gelben Farbe; volle Konstanz wird allerdings nie erreicht. Zur Analyse wurden Präparate mit einstündiger Lufttrocknung verwendet. Im Vakuum über Schwefelsäure erfolgt unter Braunfärbung rasche Gewichtsabnahme; so getrocknetes Material wird in Zimmerluft rasch wieder reingelb, und das alte Gewicht stellt sich wieder ein.

0.1404 g Sbst.: 0.0357 g MoO<sub>3</sub>. — 0.2053 g Sbst.: 0.0963 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O. — 0.2054 g Sbst.: 41.05 ccm N (17°, 719 mm). — 0.1872 g Sbst.: 0.4581 g SO<sub>4</sub>Ba (Carius). — 0.1863 g Sbst.: 0.3288 g AgSCN.



Ber. Mo 16.85, S 33.77, C 12.64, H 3.36, N 22.14, SCN 61.18.

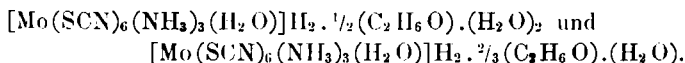
Gef. » 16.95, » 33.60, » 12.79, » 3.85, » 21.91, » 61.74.

Die Substanz unterscheidet sich von dem Acetat scharf durch die Kohlenstoffzahl und durch das Verhalten im Vakuum über Schwefelsäure. Das Acetat zeigt im Vakuum über Schwefelsäure nach 2—3 Stunden kaum Gewichtsabnahme, die Farbe bleibt reingelb. Die obige Verbindung zeigt bei dieser Behandlung starken Gewichtsverlust; die Farbe der Krystalle wird tiefbraun. Deshalb wird in obiger Formulierung für drei Wassermoleküle Stellung außerhalb des Komplexes angenommen. Allerdings konnten bisher scharfe analytische Zahlen für diese stufenweise Abdissoziation der Wassermoleküle noch nicht erhalten werden. Die erhaltenen Prozentzahlen für Schwefel, Kohlenstoff und Rhodan zeigen, daß die analysierten Proben hinreichend chlorfrei waren.

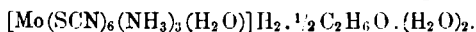
Sehr auffällig ist die Beobachtung, daß sich der Typus  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2$  wie mit Essigsäure, so auch mit Äthylalkohol und Propylalkohol zusammenlagern kann.

Löst man das Rohmaterial A in absolutem Alkohol, so fällt Benzol ein schön gelbes, schweres Krystallpulver. Die Ausfällung wird zweimal wiederholt, dann wird unter fortwährender Gewichtsbeobachtung an der Luft getrocknet. Wieder ist das Material nach circa 1 Stunde gewichtskonstant, die Substanz enthält aber nun Äthylalkohol, wie die Verbrennung deutlich ergibt.

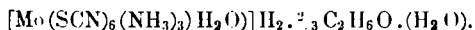
Die Analysen kommen am nächsten den Formulierungen



0.1530 g Sbst.: 0.0387 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1564 g Sbst.: 0.0397 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1617 g Sbst.: 0.3920 g  $\text{SO}_2$ , Ba (Carius). — 0.1733 g Sbst.: 0.0954 g  $\text{CO}_2$ , 0.0635 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2285 g Sbst.: 0.1310 g  $\text{CO}_2$ , 0.0789 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1512 g Sbst.: 30.5 cem N ( $19^\circ$ , 720 mm). — 0.2235 g Sbst.: 0.3953 g  $\text{AgSCN}$ .



Ber. Mo 16.72, S 33.45, C 14.63, H 3.48, N 21.95, SCN 60.63.  
Gef. » 16.84, 16.92, » 33.28, » 15.01, 15.64, » 4.10, 3.86, » 21.98, » 61.90.



Ber. Mo 16.83, S 33.73, C 15.43, H 3.59, N 22.11, (SCN) 61.1.

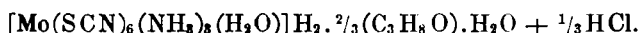
Die Analysen lassen nicht entscheiden, welche der beiden Formulierungen vorzuziehen ist; jedenfalls ist sichergestellt, wie sich die drei äußeren Wassermoleküle der zweiten Verbindung  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  teilweise, vielleicht sogar ohne Einhaltung stöchiometrischer Mengenverhältnisse, durch Äthylalkohol verdrängen lassen.

Das Rohmaterial A ist so leicht löslich in Äthylalkohol, daß es kaum gelingt, die Substanz durch direktes Umkrystallisieren zu er-

halten, dagegen kann Propylalkohol diesem Zwecke dienen. Löst man A in siedendem Propylalkohol, so scheiden sich beim Abkühlen mattglänzende Krystalle einer propylalkoholhaltigen Substanz ab.

Das Produkt wird nochmals aus Propylalkohol umkrystallisiert, mit Propylalkohol und dann mit reinstem über Natrium getrocknetem Äther gewaschen. Das Präparat wurde dann 1 Stunde an der Luft auf Ton getrocknet; eine Probe blieb von da an noch 16 Stunden an der Luft liegen, sie nahm nur noch um 0.16 % ab. Im Vakuum über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  erfolgt Gewichtsabnahme, und schon nach wenigen Stunden ist Gewichtskonstanz erreicht.

Die Substanz wurde sehr häufig unter möglicher Veränderung der Versuchsbedingungen hergestellt; stets ergab die Analyse konstante Werte für Molybdän, Stickstoff und Kohlenstoff, und stets wurde ein geringer Chlorgehalt von ca. 2 % konstatiert. Die Krystalle sehen im Mikroskop sehr einheitlich aus; wir sind daher zur Annahme geneigt, daß die Substanz konstante Mengen von Salzsäure gebunden enthält, und gelangen für diese Propylalkohol-Substanz zur Formulierung



Die Substanz wäre dann, abgesehen vom Salzsäuregehalt, ganz analog der Äthylalkoholverbindung (II. Formulierung) gebaut.

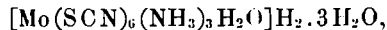
Die Analysen beziehen sich auf lufttrocknes Material. Die Chlorbestimmung geschah einmal direkt, durch Schmelzen des Rhodanids mit chlorfreiem Soda-Salpeter-Gemisch. Dann wurden Rhodansilber und Chlorsilber nach dem sonst gebrauchten Verfahren zusammen ausgefällt. Von dem gefundenen Halogensilber wurde das nach der Annahme 1 Mo : 6 (SCN) aus dem Molybdän gefundene Rhodansilber abgezogen. Der Rest wurde als Chlorsilber in Rechnung gezogen. Diese indirekte Chlorbestimmung ist naturgemäß schon beträchtlich unsicher, wenn die gefundene Gesamthalogensilbermenge auch nur mit geringen Fehlern behaftet ist.

0.1639 g Sbst.: 0.0401 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1030 g Sbst.: 21.0 ccm N (19°, 717 mm).  
 — 0.2651 g Sbst.: 0.0543 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1402 g Sbst.: 28.4 ccm N (18°, 717 mm).  
 — 0.2156 g Sbst.: 0.0529 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.2927 g Sbst. mit  $\text{KNO}_3$  geschmolzen: 0.0258 g AgCl. — 0.2386 g Sbst.: 0.5684 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1826 g Sbst. mit  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ : 0.3329 g AgSCN + AgCl = 0.3109 g AgSCN (ber.) + 0.0220 g AgCl. — 0.1824 g Sbst.: 0.1125 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2103 g Sbst.: 0.1264 g  $\text{CO}_2$ , 0.0658 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1366 g Sbst. mit  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ : 0.2461 g AgSCN + AgCl = 0.2325 g AgSCN (ber.) + 0.0136 g AgCl. — 0.733 g Sbst.: 15 Stunden im Vakuum über  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Gewichtsabnahme 0.0258 g (Braunfärbung). — 0.1724 g Sbst.: 15 Stunden im Vakuum über  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Gewichtsabnahme 0.0056 g (Braunfärbung).

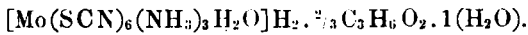
$[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2 \cdot \frac{2}{3} \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{3} \text{HCl}$		
Ber. Mo	16.40,	S 32.86, C 16.40, H 3.52, N 21.54.
Gef. »	16.31, 16.45, » 32.71, » 16.82, » 3.50, » 22.08,	
	16.35,	16.40, 22.05.
Ber. Cl	2.02	(SCN) 59.60, (1 H <sub>2</sub> O) 3.07.
Gef. »	2.17 (direkt)	» (59.60,) » 3.52.
	2.97, 2.46 (indirekt)	» (59.60,) » 3.17.

Die drei letztgenannten Verbindungen lassen sich sämtlich leicht in das Acetat überführen, das zuerst aus dem gelben Zinksalz gewonnen wurde. Man löst die Substanzen in wenig Wasser, gibt etwas Eisessig zu und läßt im Vakuum krystallisieren. Man erhält in sehr schöner Ausbildung die charakteristischen, flächenreichen Krystalle der Essigsäureverbindung  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ .

Es ist bemerkenswert, daß die auf analogem Wege hergestellte Propionsäureverbindung nicht wie die Essigsäuresubstanz auf 1 Atom Mo 1 Mol Fettsäure enthält. Ganz wie die zuletzt genannte Propylalkoholverbindung nur  $\frac{2}{3}$  Mole des Alkohols auf 1 Komplexmolekül festhält, so entsteht auch beim Eindampfen einer Lösung von

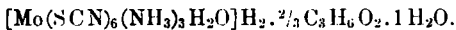


der Propionsäure zugesetzt ist, die Verbindung



Zur Analyse wurden die scharf abgessaugten Krystalle zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, dann auf Ton an der Luft getrocknet:

0.1581 g Sbst.: 0.0390 g MoO<sub>3</sub>. — 0.1839 g Sbst.: 0.1103 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1358 g Sbst.: 26.95 ccm N (17.5°, 719 mm).



Ber. Mo 16.48, C 16.48, H 3.29, N 21.64.

Gef. » 16.45, » 16.36, » 3.65, » 21.71.

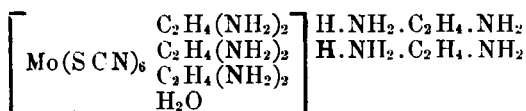
Es ist also eine scharf ausgeprägte Eigenart der wahrscheinlich amphoteren Gruppierung  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}] \ll \text{H}_2$ , sauerstoffhaltige organische Moleküle an sich zu binden. Es ist auffällig, daß 1 Molekül des Molybdänrhodankomplexes im Maximum nur 2 Kohlenstoffatome an sich ketten kann.

## II. Verbindungen mit Äthylendiamin.

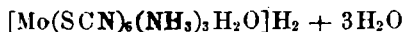
Das aus alkoholischer Lösung mit Benzol gefällte Rhodanid der Formel  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2 \cdot \frac{2}{3} \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})$  wird in Alkohol gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge Äthylendiaminhydrats, gelöst in Alkohol, versetzt. Man kocht nun einige Minuten in offenem Gefäße, wobei unter starker Ammoniakentwicklung Umsetzung erfolgt. Aus der von einigen Flocken abfiltrierten Lösung scheiden

sich beim Erkalten schön gelbe, perlmutterglänzende Blättchen ab, die leicht aus äthylendiaminhaltigem Alkohol umkrystallisiert werden können.

Ganz reiner Alkohol wirkt leicht zersetzend auf die Substanz, bei längerer Berührung scheiden sich an den gelben Krystallen leicht weiße Flocken (Äthylendiamincarbonat) ab. Das zur Analyse dienende Material wurde zunächst mit Äthylendiamin-haltigem Alkohol und zuletzt einmal mit reinem absolutem Alkohol gewaschen, dann auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 106—107°. Die Substanz enthält auf eine Hexarhodanmolybdängruppe fünf Moleküle Äthylendiamin, und wir sind geneigt, die Verbindung als ein basisches Salz der Formel



anzusehen. In dieser Formulierung<sup>1)</sup> kommt die Analogie mit der im vorhergehenden beschriebenen Stammsubstanz

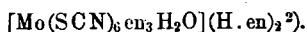


zum Ausdruck.

Da die Verbindung leicht (extrakomplex gebundenes) Amin verliert, so konnte bis jetzt die richtige Stickstoffzahl nicht erreicht werden.

Analysen aus Material verschiedener Aufbereitungen:

0.1562 g Subst.: 0.0297 g MoO<sub>3</sub> (Abrauchen mit NO<sub>3</sub>H, schwaches Glühen, nochmals Abrauchen mit NO<sub>3</sub>H usw.). — 0.1321 g Subst.: 0.0248 g MoO<sub>3</sub>. — 0.1406 g Subst.: 0.2650 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1648 g Subst.: 0.1499 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O. — 0.1689 g Subst.: 0.1537 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Subst.: 31.5 ccm N (13°, 724 mm) (1). — 0.1125 g Subst.: 28.5 ccm N (16°, 719 mm) (2). — 0.2054 g Subst.: 54.2 ccm N (19°, 716 mm) (3). — 0.1458 g Subst.: 36.1 ccm N (18°, 723 mm) (4). — 0.1156 g Subst.: 29.4 ccm N (16°, 725 mm) (5).



Ber. Mo 12.55, S 25.15, C 25.10, H 5.80, N 29.32.

Gef. » 12.68, » 25.88, » 24.80, » 5.62, » 28.54 (3), 27.73 (2), 27.18 (4),  
12.52, 24.82, 5.50, 28.26 (5), 26.82 (1).

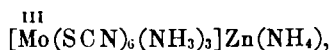
Noch nicht näher untersucht sind die Derivate dieser Verbindung; mit Ammoniak erhält man ein Salz, das gleichzeitig Ammoniak und Amin enthält (Mo 14.37); Chlorzink fällt aus wäßriger Lösung ein schön krystallisierendes gelbes Zinksalz; mit Säuren entstehen Äthylendiamin-ärmere Rhodanide.

<sup>1)</sup> In der Kobalt und Chromreihe ist die Regel, daß 1 Äthylendiamin 2 Koordinationsstellen besetzt; hier würde 1 Äthylendiamin 1 Ammoniak wechselseitig ersetzen. <sup>2)</sup> en = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.

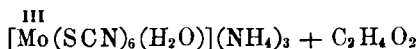


### III. Die Wertigkeit des Molybdäns in den gelben Komplexrhodaniden.

Die analytisch gefundenen Prozentzahlen allein lassen eine Entscheidung über die Zahl der Molybdän-hauptvalenzen in diesen Komplexmolekülen nicht zu. Man könnte zunächst auch dreiwertiges Molybdän annehmen und dem Zinksalz die Formel



dem Acetat die Formel



zuschreiben. Schon früher konnte aber gezeigt werden<sup>1)</sup>, daß eine salzsaure Lösung von reinem Molybdäntrichlorid, nach Chilesotti dargestellt, mit Rhodanammonkrystallen gesättigt rein grün bleibt. Die dann mit Ammoniak versetzte Lösung gibt reichliche Hydroxydfällung, im Filtrate aber keine Spur des Zinksalzes. Auch die gelbe, schwer lösliche Pyridinverbindung  $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Py}_4\text{H}_2$  konnte so nicht erhalten werden. Läßt man aber die grüne Lösung an der Luft stehen, so kann man nach einiger Zeit das Auftreten der Rhodanide der gelben Reihe nachweisen. Es ist nun aber auch auf direktem Wege möglich, trotz des großen Rhodangehaltes, die Vierwertigkeit des Molybdäns z. B. im gelben Zinksalz nachzuweisen.

Abgewogene Mengen des Zinksalzes werden im Kohlensäurestrom mehrere Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Die Rhodanwasserstoffsäure entweicht sehr langsam. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wird reichlich Mangansulfat und namentlich verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; die nur schwach gefärbte Lösung läßt sich nun scharf mit Permanganat titrieren. Wenn auch die letzten Spuren von Rhodan schwer zu entfernen waren, wodurch die Permanganatzahlen etwas zu hoch ausfielen, so spricht doch der gemessene Sauerstoffverbrauch weit mehr für vierwertiges als für dreiwertiges Molybdän.

0.1626 g  $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_3)_4\text{Zn}$ : 5.8 ccm  $\text{MnO}_4\text{K}$  0.1015-n.

Ber. 5.5 » » für  $\text{Mo}_{\text{IV}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$

» 8.3 » » »  $\text{Mo}_{\text{III}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$ .

0.2136 g Subst. verbrauchten 8.7 ccm  $\text{MnO}_4\text{K}$  0.1015-n.

Ber. 7.2 » ( $\text{Mo}_{\text{IV}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$ )

» 10.8 » ( $\text{Mo}_{\text{III}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$ ).

0.2712 g Subst. verbrauchten 10.7 ccm  $\text{MnO}_4\text{K}$  0.1015-n.

Ber. 9.1 » ( $\text{Mo}_{\text{IV}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$ )

» 13.7 » ( $\text{Mo}_{\text{III}} - \text{Mo}_{\text{VI}}$ ).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1767 [1906].

Da alle bis jetzt beschriebenen Rhodanide der gelben Reihe, auch die Pyridin- und Äthylendiaminverbindungen, in das gelbe Zinksalz übergeführt werden können, so ist die Vierwertigkeit des Molybdäns in diesen Rhodankomplexen mit genügender Schärfe sicher gestellt.

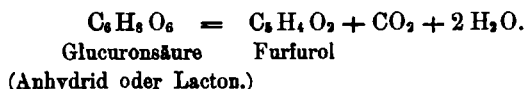
**652. K. U. Lefèvre und B. Tollens:**

**Untersuchungen über die Glucuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

1. Einleitung und Übersicht.

Ebenso wie die Pentosen zerfällt auch die Glucuronsäure beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Furfurol, doch entsteht zugleich ein Mol. Kohlendioxyd:



Diese von Günther, de Chalmot und Tollens<sup>2)</sup>, sowie von Mann und Tollens<sup>3)</sup> studierte Reaktion haben wir verfolgt und auf dieselbe zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Glucuronsäure-Lactons oder (nach Neubergs Vorschlage) kürzer ausgedrückt, des **Glucurons**, gegründet.

Bei der ersten wird das entstandene Furfurol auf die jetzt gebräuchliche Art, nämlich durch Fällung mittels Phloroglucin und Wägung des Furfurol-Phloroglucids, bestimmt; bei der zweiten Methode dagegen die entweichende Kohlensäure durch Absorption und Wägung ermittelt. Das zu diesen Untersuchungen erforderliche Glucuron haben wir uns aus dem Piuri oder Indischgelb hergestellt und bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Piuri ausgeführt.

Ferner haben wir das Verhalten des Glucurons zu Bials Orcin-Reagens untersucht.

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug aus der Dissertation von Dr. K. U. Lefèvre, Göttingen 1907. Ein ausführlicherer Auszug erscheint in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie. Frühere Angaben über Glucuronsäurebestimmung findet man u. a. in der Zeitschrift für physiol. Chemie 44, 127 (Neuberg und Neimann) und ebendasselbst 44, 368 (Tollens).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2569 [1892].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 290, 155.