

Versuche zur Darstellung von β -Lactonen.

In Lösungen von Dibenzalacetone, *p*-Dichlordibenzalacetone, Dianisalacetone, Dicinnamylidenacetone in Benzol oder Chloroform wurde eine $\frac{1}{2}$ -n. Lösung von Diphenylketone in Schwefelkohlenstoff zugegeben. Die Konzentration der Lösungsmittel wurde so gewählt, daß das angewandte Keton in Lösung blieb. Nach 14-tägigem Stehen unter Kohlensäure-Atmosphäre hatte sich bei keinem der Versuche ein β -Lactone ausgeschieden. Nach Entfernen der Lösungsmittel, in der Kälte durch Evakuieren wurden die in guter Ausbeute gebildeten γ -Methylenpentadiene erhalten, β -Lactone waren dagegen nicht nachzuweisen.

Versuche mit Phoron, Ketopentadien-dicarbon säure-dimethylester und -diäthylester.

In kochender Toluollösung reagiert Diphenylketone mit keinem dieser Körper. Beim Erhitzen mit Diphenylketone-Chinolin im Wasserstoffstrom tritt bei Ketopentadiendicarbon dimethylester bis 140—150°, bei dem Äthylester bis 150—160°, bei dem Phoron bis 180—190° Reaktion ein, wie man an der Kohlensäureentwicklung (vorgelegtes U-Rohr mit Barytwasser) beobachten kann. Ein kristallisiertes Produkt konnte ich aber bei keinem der Versuche erhalten.

260. Johanna Maas und J. Sand: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. April 1908.)

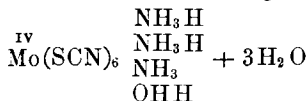
Die Elektroreduktion von Molybdänsäure in rhodanwasserstoffsaurer Lösung¹⁾ ²⁾ liefert neben Verbindungen mit fünfwertigem Molybdän complexe Salze, die auf ein Molybdänatom sechs Rhodangruppen in sehr fester Bindung enthalten. Die analytische Untersuchung dieser Hexarhodanatoreihe ist nun zum Abschlusse gebracht, und wir wollen in den folgenden Zeilen, frühere Angaben stellenweise berichtend, unsere letzten experimentellen Resultate zusammenstellen. Gleichzeitig sei unsere Auffassung über die Konstitution dieser Salzklasse wiedergegeben.

Wird eine Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodanammonium in Salzsäure an Platinkathoden reduziert, so scheiden sich aus der reduzierten Lösung bei längerem Stehen in der Kälte gelbe Kry-

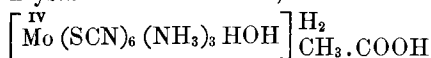
¹⁾ J. Sand und O. Burger, diese Berichte **38**, 3384 [1905]; **39**, 1761 [1906].

²⁾ J. Sand und J. Maas, diese Berichte **40**, 4504 [1907].

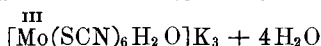
stalle ab, die nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser chlorfrei sind. Die analytisch¹⁾ gefundene Zusammensetzung lösten wir zu der Formel



auf. Das Ammoniumsalz vereinigt sich zu einem sehr charakteristischen und schön krystallisierten Acetate, für das wir die Formulierung

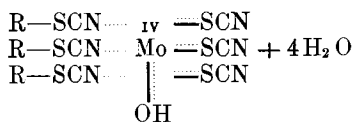


wählten. Wir konnten nun durch Elektroreduktion von salzsauren Kaliummolybdat-Rhodankalium-Lösungen in sehr reiner Form ein Kaliumsalz isolieren, das die Gruppierung $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{R}_3$ aufweist. Das Salz enthält aber neben Krystallwasser von lockerer Bindung pro 1 Molybdän noch ein sehr fest gebundenes Sauerstoffatom. Da die Analyse kaum genügend scharfe Entscheidung über die Zahl der Wasserstoffatome zuläßt, so wäre man zunächst geneigt, in der Verbindung dreiwertiges Molybdän und ein im Komplex sitzendes Aquomolekül anzunehmen. Man würde so zu der Formulierung



gelangen. In der Tat vertritt Chilesotti²⁾, der das Trikaliumsalz, wenn auch in nicht ganz reiner Form schon in Händen hatte, die Dreiwertigkeit des Molybdäns in diesen gelben Rhodanatosalzen.

Geht man aber von einer salzsauren grünen Lösung von reinem Molybdäntrichlorid (Chilesotti³⁾) aus, so lassen sich weder durch Zugabe von viel Rhodanammonium, noch von Rhodankalium die Salze der gelben Reihe auch nur in Spuren isolieren. Wir können deshalb von unserer Anschauung, daß die hochkomplexen Hexarhodanatosalze tetravalentes Molybdän enthalten, nicht abgehen, und müssen somit in dem Kaliumsalz wie in dem entsprechenden Ammoniumsalz nicht ein Wassermolekül, sondern eine Hydroxylgruppe annehmen. Wir kommen so zur Strukturformel

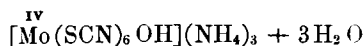


¹⁾ Vergl. Fußnote 2 auf S. 1500.

²⁾ Chilesotti, (Rivista Tecnica IV 4) hat MoCl_6K_3 mit Rhodankalium in wäßriger Lösung an der Luft gekocht, wobei nach unseren Erfahrungen Oxydation eintritt. Titrationsen mit Permanganat bei Gegenwart von Rhodankörpern geben ungenaue Resultate.

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 146, 173, 197 [1906].

für das Kaliumsalz und entsprechend zu der Formulierung

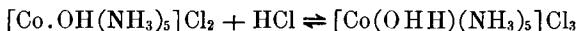


für das früher beschriebene Ammoniumsalz.

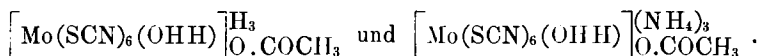
In allen Derivaten der gelben Reihe, in den Essigsäureverbindungen des Ammonium- und des Kaliumsalzes, wie in den Äthylen-diamin-, Zink-, Nickel- und Cadmiumsalzen der Gruppe, läßt sich die Hydroxylgruppe, d. h. ein Sauerstoffatom pro 1 Molybdän, analytisch nachweisen. Nach unserer Auffassung gehören also die Hexarhodanatverbindungen in die Klasse der Hydroxosalze; vielleicht sind sie sogar mit den »Ol« Salzen A. Werners verwandt.

In Verbindungen niederwertigen Molybdäns ist ja das Auftreten von Hydroxylgruppen nichts Seltenes; es sei hier nur an die gut untersuchten Komplexe mit fünfwertigem Molybdän, z. B. an die Salze $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \text{Py}_2$ ¹⁾ und $\text{MoOCl}_3(\text{PyHCl})_2$ ²⁾ erinnert. Das zweite Salz liefert hydrolytisch das basische Salz $\text{Mo}(\text{OH})_3 \text{Cl}_2 \text{Py}$ ²⁾.

Das Hydroxyl in den Molybdänhexarhodanatosalzen besitzt allerdings nicht die ausgeprägt basischen Eigenschaften des Hydroxyls in den typischen Hydroxosalzen des Kobalts. Das Hydroxopentamminkobaltchlorid verbindet sich mit Salzsäure zu dem nur schwach hydrolysierten Aquopentamminkobalttrichlorid (Roseochlorid).



Auch unsere Hydroxohexarhodanatosalze, speziell das Ammonium- und Kaliumsalz, liefern Additionsprodukte mit Säuren, die allerdings in wäßriger Lösung weitgehend in die Komponenten gespalten sind. Beide Salze verbinden sich, wie auf verschiedene Weise sich nachweisen läßt, mit Rhodanwasserstoffsäure, und sehr charakteristisch sind die Kombinationen mit Essigsäure. Hält man den Vergleich mit den Aquosalzen der Kobaltreihe aufrecht, so wird man die Essigsäureverbindungen vom Kalium- und Ammoniumsalz formulieren:

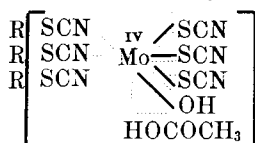


Es erscheint uns aber aus verschiedenen Gründen (Leitfähigkeit der Acetate, Ätherlöslichkeit der Kombinationen mit HSCN) zweckmäßig, hier für das vierwertige Molybdän nicht 7, sondern 8 als Koordinationszahl anzunehmen, im Sinne der Koordinationstheorie wird eine interkomplexe Bindung des Essigsäuremoleküls teils durch die basischen Eigenschaften des Hydroxylsauerstoffs, teils durch die achte Nebenvalenz des Molybdäns bewirkt.

1) Diese Berichte 39, 1768 [1906].

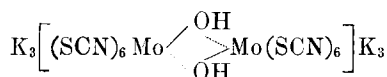
2) Diese Berichte 39, 1769 [1906].

Wir kommen so zu der Formulierung

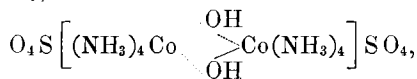


für das Kaliumsalz-acetat, wie für die ganz analog zusammengesetzte Essigsäureverbindung des Triammoniumsalses.

Die Grundsubstanzen, die Hydroxosalze, erscheinen dann, bei der Annahme der Koordinationszahl 8, als »koordinativ ungesättigt«, wenn man nicht in weiterer Anlehnung an Ideen A. Werners die Formel dieser Salze verdoppeln will. Nimmt man auch hier, bei den säurefreien Verbindungen die Koordinationszahl 8 an, so wären die beiden Salze nach dem Bilde



den neutralen »O! \leftarrow «-Verbindungen Werners, z. B. dem Octammin-dioldikobaltisulfat¹⁾,



an die Seite zu stellen.

Für diese Doppelformel der Hydroxohexarhodanatosalze spricht die Zusammensetzung einer Alkoholverbindung²⁾ des Ammoniumsalses, die nach der Bruttoformel $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ gebaut ist. Auch die sehr bevorzugten und charakteristischen Salze der Reihe mit zweiwertigen Metallen stehen dieser Formulierung wohl kaum im Wege. Übrigens sind ja bei den so verschiedenen Grundeigenschaften von Molybdän und Kobalt sehr weitgehende Analogien bei schematisch vergleichbaren Typen nicht zu erwarten.

Die Säureverbindungen unserer Hydroxohexarhodanatosalze sind in wäßriger Lösung weitgehend in Hydroxosalz und Säure gespalten. Die Lösungen beider Acetate reagieren sauer, ihre Leitfähigkeit ist fast gleich derjenigen der freien Hydroxosalze. Immerhin läßt sich schon in den Systemen $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]\text{K}_3 + \text{HCl}$ eine Minderung der Leitfähigkeit gegenüber dem zu erwartenden additiven Werte nachweisen. Stärker ist die Leitfähigkeitsverminderung in Mischungen $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]\text{K}_3 + \text{HSCN}$. Die damit sich andeutende Bindung von Rhodanwasserstoffsäure an das Hydroxosalz läßt sich auch qualitativ

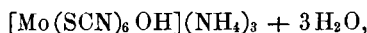
¹⁾ A. Werner, diese Berichte **40**, 4434 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4508 [1907].

zeigen. Das Hydroxotriammoniumsalz, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}](\text{NH}_4)_3$, ist auch bei Gegenwart von Salzsäure in Äther ganz unlöslich; schüttelt man aber eine salzsaure, mit viel Rhodanammium versetzte Lösung des gelben Salzes mit Äther (der über Natrium getrocknet sein muß), so hinterläßt der Äther nach dem Verjagen überschüssiger Rhodanwasserstoffsäure das nun wieder ätherunlöslich gewordene Triammoniumsalz. Danach ist es wahrscheinlich, daß in der gelben ätherischen Lösung eine Säureverbindung der Art $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}, \text{HSCN}](\text{NH}_4)_3$ vorhanden war. Jedenfalls ist es sehr eigentümlich, daß beim Ausschütteln der rhodanwasserstoffsäuren Lösung nicht eine freie Rhodanatosäure, sondern ein (saures?) Ammoniumsalz in den Äther geht.

Ammoniumsalze.

Das Triammoniumsalz,



dessen Verbindungen mit Alkohol und Isopropylalkohol sind früher beschrieben.

Darstellung und Analysen, diese Berichte **40**, 4507, 4508 [1907].

Triammoniumsalz-acetat,



Darstellung und Analyse, l. c. S. 4505, 4506.

Nach kristallographischen Messungen, die wir Hrn. Dr. V. Rosický verdanken, und die noch ausführlicher an anderer Stelle veröffentlicht werden, gehören die wohlausgebildeten Krystalle des Acetats zur rhombisch-pyramidalen Klasse. Das Achsenverhältnis bei passender Wahl der Grundflächen ist

$$a : b : c = 0.7255 : 1 : 0.6338.$$

Das Verhalten des Acetats gegen Natronlauge wurde nach der Leitfähigkeitsmethode untersucht. Zu einer Lösung des Acetats läßt man aus einer Bürette Lauge von bekannter Normalität fließen; nach jedem Zusatze wird die spezifische Leitfähigkeit der Mischung gemessen. Die Leitfähigkeitswerte wachsen zunächst mit wachsender Laugenmenge, bis auf 1 Mol des Molybdänsalzes 1 Mol Natronlauge zugegeben ist. Bei weiterer Zugabe von Lauge sinkt die Leitfähigkeit der Mischung in regelmäßiger Kurve, bis auf 1 Mol des gelben Salzes im ganzen 4 Mole Lauge verbraucht sind, von da an geht die Leitfähigkeit wieder rasch in die Höhe. Die Zahlen einer derartigen Titration nach der Leitfähigkeitsmethode waren:

1.6677 g $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}, \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}](\text{NH}_4)_3$ gelöst zu 100 ccm.

20.0 ccm der Lösung, enthaltend $\frac{1.6677}{5 \cdot 575} = 5.80 \cdot 10^{-4}$ Mol. wurden

versetzt mit n ccm Lauge der Normalität 0.385.

In der folgenden Tabelle ist die für jedes n gemessene spezifische Leitfähigkeit κ (bei 25°) angegeben.

n ccm Lauge pro 20 ccm Lösung	0	0.50	1.01	1.50					
spez. Leitfähigkeit $\kappa \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 25°	8.70	8.88	9.27	9.70					
n_1 ccm Lauge pro 20 ccm Lösung	2.00	2.55	3.04	3.50	4.05	4.56	5.00	5.51	6.00
spez. Leitfähigkeit $\kappa \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 25°	9.39	9.10	8.84	8.62	8.35	8.09	7.93	7.77	7.67
n_2 ccm Lauge pro 20 ccm Lösung	6.50	7.00	7.50	8.05	9.0				
spez. Leitfähigkeit $\kappa \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 25°	8.18	9.43	10.92	11.75	13.81				

Vereinigt man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit K (Ordinate) von n (Abszisse) in einem Diagramme, so erhält man einen Kurvenzug mit einem sehr scharfen ersten Knicke (Maximum) bei $n_1 = 1.52$ ccm.

Sehr scharfer zweiter Knick (Minimum) bei $n_2 = 6.07$ ccm Lauge.

$n_1 = 1.52$ ccm. 0.385 n -Lauge entsprechen $5.85 \cdot 10^{-4}$ Mole NaOH.

$n_2 = 6.07$ » » » $4.585 \cdot 10^{-4}$ » » »

Angewandt waren $5.80 \cdot 10^{-4}$ Mole des Acetats; man erkennt also deutlich, wie zunächst (bis n_1) pro 1 Mol. Molybdänsalz 1 NaOH verbraucht wird zur Bildung von Hydroxosalz, $\text{Mo}(\text{OH})(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3$, und von Natriumacetat. Die Summenleitfähigkeit steigt von 0 bis n_1 . Die nun weiter hinzugesetzte Lauge von n_1 bis n_2 , enthaltend $3 \cdot 5.85 \cdot 10^{-4}$ Mole Lauge, bildet Natriumsalz und schlecht leitendes, freies Ammoniak; in diesem Intervalle wirkt also der Laugenzusatz fast wie eine Verdünnung mit reinem Wasser, die Summenleitfähigkeit sinkt. Von n_2 an geht die Leitfähigkeit der Mischung sprunghaft in die Höhe, weil nun freie, gut leitende Natronlauge im Überschuß bleibt. Diese Titration zeigt also scharf wie das Molekül des Hexarhodanatsalzes pro 1 At. Molybdän 1 Molekül durch Lauge abspaltbare Essigsäure und drei Ammoniumgruppen enthält. Die Annahme von Am-

moniakgruppen innerhalb des Komplexes (Säure vom Typus der Reineckeschen Säure!) ist also unzulässig.

Ein Wert der molekularen Leitfähigkeit des Ammoniumsalz-acetates ergibt sich aus dem α -Werte für $n = 0$. Hier ist die molare Konzentration $c = \frac{16.677}{575} = 0.02901$, $\alpha = 0.00870$.

Daher Molekularleitfähigkeit für $\nu = 34.47$ l, $\mu = 299.9$ (25°).

Auch dieser Wert der molekularen Leitfähigkeit stimmt gut zu der Annahme, daß in der wäßrigen Lösung im wesentlichen freie Essigsäure neben dem Hydroxotriammoniumsalz vorhanden ist.

Kaliumsalze.

30 g käuflichen Ammoniumpolymolybdats und 30 g Kaliumhydroxyd werden in 150 ccm Wasser gelöst. Man kocht die Lösung, bis alles Ammoniak entwichen ist; nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von 120 g Rhodankalium in 100 ccm Wasser und 150 ccm rauchende Salzsäure zu. Die Mischung wird an großer glatter Platin-kathode bei ca. 9 V Klemmenspannung mit max. Amp. reduziert. Bei zu hohem Kathodenpotential treten Passivierungserscheinungen auf. Nach 4 Stdn. wird die Elektrolyse unterbrochen; die filtrierte tiefbraunrot gefärbte Lösung bleibt im Eisschrank über Nacht stehen. Das Filtrat von den sich ausscheidenden, rötlich gefärbten, wahrscheinlich hexagonalen Krystallen wird nach Zugabe von 20 g Rhodankalium nochmals 4 Stunden elektrolysiert; die filtrierte, nun rein gelbe Lösung scheidet in der Kälte eine zweite reichliche Krystallisation ab. Gewicht beider Krystallisationen 42 g. Die Krystalle werden auf der Nutsche einmal mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann auf dem Tonteller scharf abgepreßt.

Zur Reinigung wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Rohmaterials im Vakuum bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Es scheiden sich sehr wohl ausgebildete, bernsteingelbe Krystalle ab, die mit reinem Wasser dreimal gewaschen und auf Ton an der Luft einige Stunden getrocknet werden.

Das lufttrockne Kaliumsalz enthält Krystallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure abdissoziiert; es besitzt die Zusammensetzung:



Zur Molybdän- und Kaliumbestimmung wird das lufttrockne Material mit Salpetersäure oxydiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. In der Hitze wird durch Schwefelwasserstoff das Molybdän als Sulfid ausgefällt (auf Goochtiiegel gesammelt, dieser in großem bedecktem Platintiegel erhitzt, bis rein weißes MoO_3 entstanden); das molybdänfreie Filtrat

wird auf Kaliumsulfat verarbeitet. Zur Rhodanbestimmung versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit ziemlich viel Silbernitrat (gelbe, flockige Ausscheidung), dann erst setzt man Salpetersäure zu und digeriert vorsichtig auf dem Wasserbade. Alle Analysen beziehen sich auf lufttrocknes Material.

0.1786 g Stbst.: 0.0384 g MoO_3 , 0.0720 g K_2SO_4 . — 0.1760 g Stbst.: 0.2715 g AgSCN , 0.0390 g MoO_3 . — 0.1919 g Stbst.: 22.75 ccm N (17° , 725 mm). — 0.4844 g Stbst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0504 g H_2O .

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OHK}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Mo 14.75, SCN 53.53, K 18.04, N 12.91, $4\text{H}_2\text{O}$ 11.07.

Gef. » 14.33, 14.77, » 53.96, » 18.10, » 13.14, » 10.40.

Beim Trocknen im Vakuum färbt sich das zunächst reingelbe Krystallpulver dunkelrotbraun; das Wasser wird in feuchter Luft fast vollständig wieder aufgenommen, die dunkle Farbe bleibt aber bestehen. Löst man solches Material in Wasser, so erhält man zunächst eine dunkelrote Lösung, die aber nach wenigen Augenblicken wieder rein gelb wird.

Die Leitfähigkeit des Salzes entspricht ganz der Annahme, daß in der Lösung ein dreiwertiges komplexes Anion neben drei Kaliumionen vorhanden ist.

Ist das Lösungsvolum pro 1 Mol $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OHK}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (= 651) v Liter, so erhält man die folgenden Werte der molekularen Leitfähigkeit μ (= spez. Leitfähigkeit $\cdot v \cdot 1000$).

v (Liter) Mol. Volum	59.56	75.13	86.50	105.2
μ 25° Mol. Leitfähigkeit	332	339	348	355

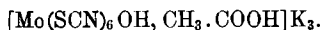
Dieses Hydroxotrikaliumsalz kann in wäßriger Lösung in geringem Maße Salzsäure, in stärkerem Grade Rhodanwasserstoffsäure an sich binden; sehr charakteristisch ist auch hier wie bei dem Ammoniumsalz die Essigsäureverbindung $\left[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3\text{.COOH} \end{array} \right] \text{K}_3$, die in meßbaren Krystallen erhalten wurde.

Das Trikaliumsalz, $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OHK}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, wird in wenig Wasser gelöst, dann wird pro 1 Volum der konzentrierten Lösung $\frac{1}{2}$ Volum zweifachnormaler Essigsäure zugesetzt. Bei starker Kühlung scheiden sich nach einiger Zeit sehr schön ausgebildete, flächenreiche, gelbe Krystalle aus, die mit der entsprechenden Ammoniumverbindung isomorph sind. Sie werden abgesaugt, mit 0.5-normaler Essigsäure gewaschen und dann auf Ton abgepreßt. An der Luft verschwindet

nun bald der Geruch der adhärerenden Essigsäure; das lufttrockne Präparat wird im Vakuum über Schwefelsäure bis etwa 12 Stdn. zur Gewichtskonstanz getrocknet (Abnahme nur ca. 0.3 %), die Krystalle bleiben reingelb (Unterschied von dem ersten Kaliumsalz). Die Substanz ist wie das entsprechende Ammoniumsalz-acetat frei von Krystallwasser und enthält pro 1 Mo 1 Mol $\text{CH}_3\text{.COOH}$, wie aus der Kohlenstoffbestimmung und einer Titration nach der Leitfähigkeitsmethode hervorgeht.

Molybdän und Kalium wurden in getrennten Portionen bestimmt. Molybdän wird als MoS_3 ausgefällt und als MoO_3 gewogen. Die Substanz wird mit Salpetersäure oxydiert; nach dem Verjagen der NO_3H wird in Wasser und sehr verdünnter NO_3H gelöst, das Molybdän als Mercurimolybdat ausgefällt und das Filtrat auf Kaliumsulfit verarbeitet.

0.2468 g Sbst.: 0.0551 g MoO_3 . — 0.3006 g Sbst.: 0.1234 g K_2SO_4 . — 0.1933 g Sbst.: 0.1051 g CO_2 , 0.0198 g H_2O . — 0.2064 g Sbst.: 25.24 ccm N (16°, 711 mm). — 0.2577 g Sbst.: 0.3999 g AgSCN .



Ber. Mo 15.03, (SCN) 54.53, K 18.38, C 15.03, H 0.79, N 13.16.

Gef. » 14.86, » 54.31, » 18.44, » 14.83, » 1.15, » 13.32.

Es wurden 0.4638 g des Acetates, also $\frac{0.4638}{638.9} = 7.26 \cdot 10^{-4}$ Mole in 20.0 ccm Wasser gelöst.

Die Leitfähigkeit für 25° wurde jetzt und nach jeder Zugabe von 0.385-normaler Natronlauge (n ccm) gemessen. Es ergab sich folgende Tabelle:

n -ccm Lauge pro 20 ccm Lösung	0	0.51	1.00	1.50	1.76	2.00	2.50	3.0	4.0	5.0	6.0
$\times 10^2$ spez. Leitfähigk. (25°)	1.080	1.100	1.133	1.161	1.170	1.213	1.364	1.50	1.76	1.99	2.21

Bei graphischer Darstellung der Versuchsergebnisse ergibt sich ein Kurvenzug, der von $n = 0$ an zunächst ziemlich flach verläuft. Bei der Abszisse $n = 1.85$ beginnt plötzlich steiles Anwachsen der κ -Werte. Die Lage des Knickpunktes zeigt, daß 1.85 ccm 0.385- n -Lauge, also $7.12 \cdot 10^{-4}$ Mole Natronlauge verbraucht werden, ehe in der Mischung gut leitende freie Lauge auftritt. Zur Neutralisation der Essigsäure werden also pro $7.26 \cdot 10^{-4}$ Mole des Acetats $7.12 \cdot 10^{-4}$ Mole Lauge verbraucht, die Titration bestätigt also obige Formel.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit des Trikaliumsalz-acetates ergab folgende Werte:

v Liter Volum pro 1 Mol = 638.9 g	22.30	26.23	27.55	30.17	35.41	44.60	148.6	223.0	297.4
μ 25° Mol. Leitfähigkeit	287.3	293.6	297.5	302.3	309.7	318.3	364.7	382.3	398.6

Die Leitfähigkeit des Acetats ist also fast gleich der des freien Hydroxosalzes. Die graphische Interpolation gibt für $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OHK}_3$ bei $v = 64$, $\mu = 335$; für $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{.COOH}$, K_3 bei $v = 64$, $\mu = 334$.

Die Verbindung krystallisiert nach Messungen von Hrn. Dr. V. Rosicky im rhombisch-pyramidalen System wie das entsprechende Acetat des Ammoniumsalses, mit dem sie isomorph ist.

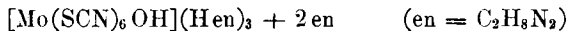
Das Achsenverhältnis ergibt sich dann hier:

$$a:b:c = 0.7124:1:0.6318$$

$$[\text{Ammoniumsalsz-acetat } a:b:c = 0.7255:1:0.6338].$$

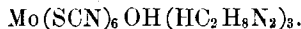
Äthylendiamin-Verbindungen.

Durch Erhitzen des Ammoniumsalses mit alkoholischer Äthylendiaminlösung erhält man ein Salz, das pro 1 Mo 5 Moleküle Äthylendiamin enthält. Die Verbindung ist zu formulieren:



Darstellung und Analyse diese Berichte 40, 4511, 4512 [1907].

Die beiden äußeren Aminmoleküle sind nach Art der vier Krystallwassermoleküle im Trikaliumsals gebunden, sie können relativ leicht aus der Verbindung entfernt werden. Die perlmutterglänzenden Krystalle obiger Formel werden mit absolutem Alkohol übergossen. Beim Zuleiten trocknen Ammoniaks tritt unter schwacher Wärmeentwicklung vollständige Lösung ein. Diese liefert mit Benzol eine zähflüssige, gelbbraune Masse, die nach dem Verdunsten von anhaftendem Benzol und Ammoniak allmählich gelbe Krystalle ausscheidet. Diese werden auf Ton abgepreßt und aus Sprit mit Benzol umgefällt. Man erhält ziemlich harte, quadratische Prismen. Schmp. 128° (Zersetzung). Die Verbindung hat die Zusammensetzung



Die Analysen beziehen sich auf lufttrockenes Material.

0.1235 g Sbst.: 0.0279 g MoO_3 . — 0.2185 g Sbst.: 0.0471 g MoO_3 . — 0.1185 g Sbst.: 0.0985 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.1191 g Sbst.: 27.8 ccm N (13°, 722 mm).

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}(\text{Hen})_3$. Ber. Mo 14.89, C 22.33, H 4.38, N 26.07.
Gef. » 15.06, 14.37, » 22.67, » 4.61, » 26.19.

Salze mit zweiwertigen Schwermetallen.

Zinksalz, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]_2 \text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{11}$.

Löst man Hydroxotriammonium- oder Hydroxotrikaliumsalz, auch deren Acetate, in Ammoniakwasser und fügt ammoniakalische Chlorzinklösung zu, so erhält man die gelbe Fällung eines sehr charakteristischen Zinksalzes, das sich aus kochendem Ammoniakwasser sehr gut umkrystallisieren läßt und so in Gestalt langer, gelbglänzender Nadeln erhalten wird. Das Salz wurde schon früher (diese Berichte **39**, 1766 [1906]) beschrieben, die analytische Trennung von Molybdän und Zink muß aber mit einem Fehler behaftet gewesen sein, der zu der falschen Formulierung $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ führte.

Die mit aller Sorgfalt oft wiederholte Trennung von Molybdän und Zink ergab glatt das Atomyverhältnis 2 Mo : 3 Zn.

Das Salz wird mehrmals aus Ammoniak umkrystallisiert und nach dem Waschen mit Ammoniak eine Stunde lang auf Ton an der Luft getrocknet. Dieses Material wird nun in abgewogenen Portionen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, indem das Gewicht etwa alle 30 Minuten festgestellt wird. Die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme wird nach zwei Stunden plötzlich geringer (Knick in der Kurve: Gewicht/Zeit). Die Gewichtsabnahme bis zum Knick beträgt 4 %, weitere Gewichtskonstanz wird nicht abgewartet. Die Analysen beziehen sich auf Material, das zwei Stunden im Vakuum über Schwefelsäure verweilte.

0.2322 g Sbst., mit Salpetersäure oxydiert und abgeraucht, in Schwefelsäure aufgenommen, mit H_2S MoS_2 ausgefällt, das im Goochtiegel zu MoO_3 geröstet wird, Filtrat nach Zusatz von Ammoniumacetat mit H_2S gefällt.

0.0512 g MoO_3 , 0.0405 g ZnO .

0.4153 g Sbst.: 0.0900 g MoO_3 . — 0.2951 g Sbst.: 0.0550 g ZnO . — 0.1845 g Sbst.: 0.2813 g AgSCN ; Filtrat mit Salzsäure; Filtrat von Chlorsilber mit Schwefelwasserstoff: 0.0401 g MoO_3 . — 0.1577 g Sbst.: 35.8 ccm N (16°, 716 mm). — 0.1250 g Sbst.: 28.2 ccm N (16°, 710 mm). — 0.1881 g Sbst.: 0.0776 g CO_2 , 0.0523 g H_2O .

$[\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{OH})_2]\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{11}$.

Ber. Mo 14.70,	Zn 15.02,	SCN 53.34, N 24.67,
Gef. » 14.70, 14.71, 14.49,	» 14.34, 14.98,	» 53.34, » 25.04, 25.11,
	C 11.02, H 2.70.	
	» 11.25, » 3.09.	

Wahrscheinlich hat das lufttrockne Salz die Zusammensetzung $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]_2 \text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Verliert das Salz über Schwefelsäure im Vakuum pro 2 Mo-Atome $1\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, so berechnet sich ein Gewichtsverlust von 3.90 %, während 4.0 % beobachtet wurden.

Bringt man das Zinksalz über Ätzkali in einer Ammoniakatmosphäre zur Gewichtskonstanz, so wird noch Ammoniak aufgenommen.

0.3215 g Sbst.: 0.4811 g AgSCN. — 0.1683 g Sbst.: 40.6 ccm N (18.5°, 717 mm).

$[\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{OH})_2]\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{13}$. Ber. (SCN) 51.99, N 26.13.

Gef. » 52.35, » 26.21.

Die Ammoniakgruppen sind wohl den Zinkatomen koordinativ zugeordnet; aber es ist immerhin bemerkenswert, daß beim Umkristallisieren des ammoniakalischen Zinksalzes aus Essigsäure nicht etwa eine ammoniakfreie Zinkverbindung, sondern das Acetat des Ammoniums Salzes $[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}, \text{CH}_3\text{.COOH}](\text{NH}_4)_3$, durch doppelte Umsetzung entsteht.

Nickelsalz, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}]_2\text{Ni}_3(\text{NH}_3)_{17} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus der ammoniakalischen Lösung des Ammonium- oder Kaliumsalzes fällt Nickelsulfatammoniak einen lichtgrünen Niederschlag, der sich aber im Gegensatz zum Zinksalz nur schwer aus Ammoniak umkristallisieren läßt. Die Fällung wurde mit Ammoniak, Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton über Ätzkali in Ammoniakatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz leicht Ammoniak. Die früher (diese Berichte 39, 1766 [1906]) angegebene Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Ni}(\text{NH}_3)_4$ ist unrichtig.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Probe in Silbernitratlösung mit Salpetersäure heiß digeriert. Das von Silber befreite Filtrat von Rhodansilber wird eingedampft, dann das Molybdän mit Schwefelwasserstoff abgeschieden (als MoO_3 abgewogen). Im molybdänfreien Filtrat wurde elektrolytisch das Nickel bestimmt.

0.2590 g Sbst.: 0.3623 g AgSCN, 0.0525 g MoO_3 , 0.0322 g Ni (elektrolytisch). — 0.1328 g Sbst.: 35.2 ccm N (16°, 708 mm).

$[\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{OH})_2]\text{Ni}_3(\text{NH}_3)_{17} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Mo 13.48, Ni 12.36, (SCN) 48.92, N 28.52.

Gef. » 13.51, » 12.43, » 48.95, » 28.75.

$[\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{OH})_2]\text{Ni}_3(\text{NH}_3)_{18} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Mo 13.49, Ni 12.37, (SCN) 48.97, N 29.52.

Nach der Stickstoffbestimmung wird also die Zusammensetzung eines reinen Nickelolutesalzes (1 Ni:6 NH_3) nicht erreicht.

Cadmiumsalze.

Dem Zink- und Nickelsalze der Reihe entspricht die Cadmiumammoniakverbindung der Reihe, die man durch Fällern einer ammoniakalischen Lösung des Ammoniums Salzes mit ammoniakalischer Cad-

miumsulfatlösung in hellgelben Krystallen erhält. Die Substanz wird in einer Ammoniakatmosphäre über Ätzkali zur Gewichtskonstanz gebracht, sie zeigte dann ganz die Zusammensetzung des analog dargestellten und getrockneten Zinksalzes. Die Analyse ergab die Formel:



Die Trennung von Molybdän und Cadmium wurde nach der Oxydation mit NO_3H mit Hilfe von Kaliumsulfid durchgeführt.

0.2576 g Sbst.: 0.0499 g MoO_3 , 0.1074 g CdSO_4 . — 0.1209 g Sbst.: 26.2 ccm N (19° , 716 mm).

$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{OH})_4 \text{Cd}_3 (\text{NH}_3)_{13}$. Ber. Mo 12.96, Cd 22.76, N 23.64.

Gef. » 12.91, » 22.53, » 23.44.

Wird das frisch gefällte Salz nach dem Waschen mit Ammoniak, Alkohol und Äther kurz an der Luft auf Ton getrocknet, so ergibt die Analyse pro Mo_2 2 Moleküle Krystallwasser.

0.2920 g Sbst.: 0.3827 g AgSCN , 0.0546 g MoO_3 . — 0.0998 g Sbst.: 21.6 ccm N (19° , 711 mm).

$[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]_2 \text{Cd}_3 (\text{NH}_3)_{13} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 12.65, (SCN) 45.92, N 23.08.

Gef. » 12.47, » 45.85, » 23.24.

Beim Trocknen dieser lufttrocknen Substanz im Vakuum über Schwefelsäure beträgt der Gewichtsverlust 13.71 %. Demnach scheint hier durch Abdissociation von Wasser und Ammoniak das Ammin $[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}]_2 \text{Cd}_3 (\text{NH}_3)_3$ zu entstehen.

Ber. $(\text{NH}_3)_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ 13.59. Gef. Gewichtsverlust 13.71.

Versetzt man eine saure Lösung eines der gelben Rhodanide mit Cadmiumsulfatlösung, so erhält man Niederschläge von variabler Zusammensetzung; die Fällungen sind auch verschieden, je nachdem man von den Ammoniumverbindungen oder von den Kaliumverbindungen der Reihe ausgeht.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung der Essigsäureverbindung



oder eine mineralsaure Lösung des Zinksalzes mit wenig angesäuertem Cadmiumsulfatlösung versetzt, gibt eine ziegelrote Fällung, die aus sehr kleinen Würfeln und Oktaedern besteht. Der Niederschlag wurde mit angesäuertem Wasser und Alkohol gewaschen und einmal lufttrocken, ein zweites Mal nach Trocknung über Schwefelsäure im Vakuum analysiert.

Die Analysen lassen die Substanz als das saure Cadmiumsalz der Reihe erkennen.

Lufttrocknes Material:

0.2650 g Sbst.: 0.4308 g AgSCN ; Filtrat silberfrei mit Salzsäure, Mo und Cd mit Schwefelkalium getrennt; MoS_2 zu MO_3 geröstet; 0.0618 g MoO_3 .

$[\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{OH}] \text{CdH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 15.71, (SCN) 57.03.

Gef. » 15.55, » 56.87.

Vakuumtrocknes Material:

Zur Bestimmung von Molybdän und Cadmium wurde das Rhodanid mit Salpetersäure oxydiert, die Lösung eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Es bleibt $\text{MoO}_3 + \text{CdSO}_4$ zurück, das gewogen wurde. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. So ergab sich indirekt die Menge CdSO_4 und daraus die Menge MoO_3 .

0.1581 g Sbst.: 0.0931 g MoO_3 , 0.0616 g SO_4Ba (aus CdSO_4). — 0.1784 g Sbst.: 23.1 ccm N (21°, 719.5 mm).

$[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}]\text{CdH} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 16.19, Cd 18.96, N 14.17.

Gef. » 16.11, » 18.76, » 13.94.

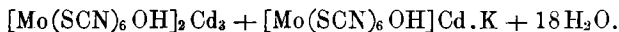
Aus einer ziemlich stark schwefelsauren Lösung des Triammoniumsacetylats mit viel Cadmiumsulfatlösung erhielten wir mehrmals ein Präparat mit höherem Stickstoffgehalt, das der Zusammensetzung eines Cadmiumammoniumsalses entsprach. Lufttrocknes Material. Die Analysen beziehen sich auf verschiedene Darstellungen.

0.1716 g Sbst.: 0.2654 g AgSCN . — 0.2051 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 724 mm). — 0.1812 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 712 mm).

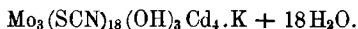
$[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}]\text{Cd}(\text{NH}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. (SCN) 53.94, N 15.18.

Gef. » 54.10, » 15.11, 15.40.

Sehr komplizierte Zusammensetzung zeigt eine Cadmiumverbindung aus dem Acetat der Kaliumreihe. Zu einer Lösung des Kaliumsalz-acetates, $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{OH}$, CH_3COOH , K_3 , in wenig verdünnter Schwefelsäure wird Cadmiumsulfatlösung zugesetzt. Es entsteht eine sehr feinkrystalline, rötlichbraune Fällung; bei den Darstellungen ergab sich immer die gleiche Zusammensetzung. Die Analyse des an der Luft auf Ton getrockneten Materiales läßt die Verbindung als eine Kombination von 1 Molekül normalen Tricadmiumsalses mit einem Molekül eines Cadmiumkaliumsalses erkennen, von der Formel:



0.3502 g Sbst.: 0.0688 g MoO_3 , 0.1336 g CdSO_4 (Trennung der gelösten Schwermetalle mit Kaliumsulfid). — 0.4968 g Sbst.: 0.0174 g K_2SO_4 (aus dem Filtrat von $\text{MoS}_2 + \text{CdS}$). — 0.2693 g Sbst.: 0.3671 g AgSCN . — 0.1448 g Sbst.: 0.1960 g AgSCN . — 0.1998 g Sbst.: 21.38 ccm N (18°, 717 mm). — 0.3066 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure): Gewichtsverlust 0.0448 g.



Ber. Mo 13.11, Cd 20.46, K 1.78, (SCN) 47.57, N 11.48, $18\text{H}_2\text{O}$ 14.76.

Gef. » 13.10, » 20.57, » 1.57, » 47.68, 47.35, » 11.65, » 14.61.

Das in der vorliegenden Arbeit niedergelegte analytische Material beweist an vielen Beispielen, daß alle Salze von einer dreibasischen Hexarhodanatosäure abzuleiten sind. Diese komplexe Säure ist aber sicher sauerstoffhaltig, und es ist ein am zentralen Molybdänatom

sitzendes Hydroxyl, also vierwertiges Molybdän, anzunehmen. Das Hydroxyd besitzt noch basische Eigenschaften, Essigsäure und Rhodanwasserstoffsäure können durch Vermittlung dieses Hydroxydes (Oxoniumsalz) in den Komplex aufgenommen werden. Auf die komplizierten Pyridinverbindungen der gelben Reihe wird noch zurückzukommen sein; ebenso soll die Gruppe auch in physikalisch-chemischer Richtung noch eingehender untersucht werden.

261. A. Michaelis: Über die *p*-Dimethylaminophenyl-arsinsäure (Dimethyl-atoxyl).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April 1908.)

Die *p*-Dimethylaminophenylarsinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, ist schon früher von A. Michaelis und V. Bruder¹⁾ durch Oxydation von Dimethylanilinsenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}$, das in Wasser suspendiert war, durch Quecksilberoxyd enthalten, bildet sich aber so nur in geringer Menge. Sehr leicht und bequem läßt sich die Arsinsäure durch Oxydation des Dimethylanilin-arsenoxyds mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten. Zur Darstellung übergießt man 5 g der genannten Arsenverbindung mit 100 ccm Wasser, fügt 20 ccm 15-prozentiger Natronlauge hinzu, versetzt dann allmählich mit 6 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd und fällt, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, mit verdünnter Essigsäure.

Das Dimethylanilin-arsenoxyd wird, wie früher von Michaelis und Rabinerson²⁾ angegeben, durch Einwirkung von Arsen-trichlorid auf Dimethylanilin dargestellt. Man kann diese Verbindung auch direkt, ohne sie vorher zu isolieren, in die Arsinsäure umwandeln. Man verfährt dann folgendermaßen:

15 g Dimethylanilin werden mit 25 g Arsen-trichlorid vermischt, das Ganze zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann in 3—400 ccm kaltes Wasser gegossen. Die Lösung wird mit überschüssiger, konzentrierter Natronlauge versetzt, bis sich alles abgeschiedene Dimethylanilinsenoxyd wieder gelöst hat, das ebenfalls abgeschiedene überschüssige Dimethylanilin mit Petroläther ausgeschüttelt und die rückständige alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Essigsäure fällt dann, wie oben angegeben, die gebildete Arsinsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. **320**, 295.

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 139.