

in Farbstoffe, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, Anfärbungen zu gewinnen sein werden, die den mit anderen Beizenfarbstoffen darstellbaren an Intensität nicht nachstehen.

Was endlich die künstliche Unterscheidung der Beizenfarbstoffe in solche ersten Grades und solche zweiten Grades anbelangt, so wird sich hierfür schwerlich eine geeignete Grundlage finden lassen, weil die Beizenfarbstoffe wahrscheinlich individuell so verschieden sind, daß sich alle möglichen Abstufungen werden nachweisen lassen. Und selbst wenn sich eine solche Unterscheidung unter Berücksichtigung des qualitativen und quantitativen Anfärbevermögens als stichhaltig erweisen sollte, so wäre damit immer noch nicht bewiesen, daß die Beurteilung der beiden Klassen von Farbstoffen von verschiedenen theoretischen Gesichtspunkten aus erfolgen muß. Für die wissenschaftliche Behandlung der Beizenfarbstoffe scheint mir deshalb eine solche Einteilung vorderhand als nicht genügend begründet.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1908.

405. Arthur Rosenheim und Abraham Garfunkel: Die Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns.

[IV. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs¹⁾.]

(Eingegangen am 27. Juni 1908.)

Der eine von uns ist seit längerer Zeit damit beschäftigt, die Verbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen des Molybdäns mit den Halogenen und den diesen nahestehenden Cyan- und Rhodangruppen im Zusammenhang zu untersuchen. Im Laufe dieser Arbeiten erwies es sich neuerdings als notwendig, auf einige der von J. Sand und seinen Mitarbeitern²⁾ aus elektrisch reduzierten Molybdänsäurelösungen, die im Anschlusse an die ausgezeichneten Arbeiten von A. Chilesotti³⁾ dargestellt waren, gewonnenen Verbindungen einzugehen. So dankenswert nämlich die Abhandlungen von J. Sand in präparativer Beziehung sind, so anfechtbar sind die ausgedehnten theoretischen Konstitutionserörterungen, die, anknüpfend an zum Teil irrige und von den Verfassern selbst wiederholt korrigierte analytische Befunde,

¹⁾ I.—III. Mitteilung. Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 311; **49**, 148; **54**, 97 [1905—1907].

²⁾ Diese Berichte **38**, 3385 [1905]; **39**, 1761 [1906]; **40**, 4504 [1907]; **41**, 1500, 1861 [1908].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **33**, II, 349 und **34**, II [1903/1904]. Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 146 [1906].

dies schon an und für sich ziemlich komplizierte Gebiet nur noch mehr verwirren.

Werden stark salzsaure Lösungen von Molybdänsäure an einer blanken Platinkathode mit nicht zu großer Stromstärke nach den Angaben von Sand und Burger¹⁾ elektrolytisch reduziert, so erhält man bei Gegenwart von Alkalirhodanid zunächst tiefrote Lösungen. Aus diesen Lösungen kann man bei Zusatz organischer Basen, wie Pyridin und Chinolin, zwei verschiedene Gruppen von Verbindungen isolieren, nämlich tiefrote und hellgelbe Salze, die Sand und Burger zunächst als Salze des vierwertigen Molybdäns auffaßten. Die tiefroten Salze erwiesen sich bald darauf nach weiteren Versuchen von Sand und Burger²⁾ als identisch mit Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, die Rosenheim und Koss³⁾ durch direkte Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Molybdänsäure erhalten hatten.

Den Verbindungen der gelben Reihe, von denen Sand und seine Mitarbeiter eine größere Anzahl dargestellt haben, teilten diese Autoren mannigfache teilweise sehr komplizierte Konstitutionsformeln zu, für die sich stets eine »theoretische Erklärung« fand. Nachdem diese Salze zuerst als Verbindungen des vierwertigen Molybdäns aufgefaßt waren, kommen Sand und Maas⁴⁾ nach Vollendung der vorliegenden Versuche in einer kurzen Berichtigung zu dem Ergebnis, daß sich die Rhodanide vom dreiwertigen Molybdän ableiten und daß die einfachsten Salze der Formel



entsprechen.

Nach den sehr genauen Vorschriften von J. Maas und J. Sand⁵⁾ haben wir das Kaliumsalz dieser Reihe in guter Ausbeute rein erhalten können. Die Analyse des Salzes führte uns nun zu Werten, die von denen von Maas und Sand etwas abweichen und es sehr wahrscheinlich machen, daß dieses Salz nicht $5\text{H}_2\text{O}$, sondern nur $4\text{H}_2\text{O}$ enthält.



$\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	Ber. K 18.04, Mo 14.75,	SCN 53.53, H_2O 13.68.
$\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.	Ber. » 18.53, » 15.14,	» 54.98, » 11.35.
	Gef. » 18.77, » 14.97, 14.97,	» 54.90, » 11.20.

Das Salz gibt seinen ganzen Wassergehalt beim Stehen über Schwefelsäure ab und wird dabei, wie auch Maas und Sand beob-

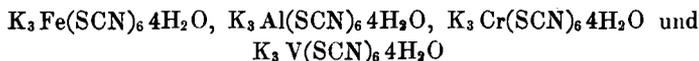
¹⁾ Diese Berichte **88**, 3386 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 1767 [1906].

³⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **49**, 143. ⁴⁾ Diese Berichte **41**, 1861 [1908].

⁵⁾ Diese Berichte **41**, 1506 [1908].

achteten, schwarz. An feuchter Luft nimmt es dagegen unter erneuter Gelbfärbung das Wasser wieder auf.

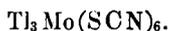
Diese scheinbar geringfügige Differenz im Wassergehalt ist im vorliegenden Falle bedeutungsvoll, weil Maas und Sand auch nach ihrer allerletzten Formel noch das eine Molekül Wasser als Konstitutionswasser und als einen integrierenden Bestandteil des etwas ungewöhnlich konstituierten Anions $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ betrachten. Nach unserem Befund ist die Verbindung jedoch identisch mit einem schon 1904 von A. Chilesotti¹⁾ beschriebenen Salze, das er richtig analysierte und in einfachster Weise als Analogon der Rhodanide:



erklärte.

Um nun exakter nachzuweisen, daß diese Salze wirklich kein Konstitutionswasser und keine Hydroxylgruppe enthalten, stellten wir ein Metallsalz mit möglichst hohem Metallgehalt her, das voraussichtlich krystallwasserfrei sein mußte und bei dessen Analyse durch die Metallbestimmung zwischen den beiden möglichen Formeln mit Sicherheit entschieden werden konnte. Wir fällten zu diesem Zwecke eine Lösung des Kaliumsalz mit einer Nitratlösung des einwertigen Thalliums aus. Es bildet sich hierbei das Thalliumsalz als ein schwerer amorpher, hellgelber Niederschlag, der abgesaugt, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Dabei färbte sich die Verbindung hellbraun.

Zur Analyse wurde die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, die eingedampfte Lösung mit einigen Tropfen schwefliger Säure zur Reduktion des gebildeten dreiwertigen Thalliums versetzt und dann mit schwach ammoniakalischem Wasser zur Lösung der Molybdänsäure aufgenommen. Das Thallium wurde hierauf nach bekannten Vorschriften als Jodid gefällt und gewogen und aus dem Filtrat das Molybdän als Sulfid gefällt.



$\text{Tl}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 8.94, Tl 56.98.

$\text{Tl}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6$. Ber. » 9.09, » 58.01.

Gef. » 8.80, » 57.95, 58.15.

Die erhaltenen Werte für Thallium beweisen einwandfrei, daß diese Verbindung weder Wasser noch Hydroxylgruppe enthalten kann und daß mithin dem komplexen Anion die Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_6^{3-}$ zuzuteilen ist.

Ist, wie es uns scheint, hierdurch die Frage nach der Zusammensetzung dieser Salzreihe auch geklärt, so fehlt doch noch der exakte,

¹⁾ Rivista Tecnica 4 [1904].

experimentelle Nachweis der Dreiwertigkeit des Molybdäns, die aus diesen Formeln zu folgern wäre.

Die Titration mit Permanganat führt, wie die Versuche von Maas und Sand¹⁾ ergeben haben, hier offenbar zu keinem einwandfreien Ergebnis, da die Rhodanionen die Resultate beeinflussen. Wir fanden jedoch, daß man durch ammoniakalische Silbernitratlösung das Molybdän unter Abscheidung der äquivalenten Menge metallischen Silbers bequem oxydieren kann, und daß man mit Hilfe dieser Reaktion die Wertigkeit des Molybdäns mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann.

Versetzt man die wäßrige Lösung einer gewogenen Menge des Kaliumsalzes mit einem Überschuß einer sehr stark ammoniakalischen Silbernitratlösung, so fällt zunächst ein braungelbes Silbersalz nieder, das nach kurzem Sieden der Lösung unter Abscheidung von fein verteiltem, metallischem Silber sich zersetzt. Aus der unausgesetzt erhitzten Lösung wird das Silber abfiltriert und mit heißem, ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Dies ist notwendig, da bei Abkühlung der Lösung das schwer lösliche Silberrhodanid-Ammoniak sich krystallinisch abscheidet. Das metallische Silber wird vom Filter heruntergespritzt und in sehr verdünnter Salpetersäure leicht gelöst, wobei meist eine geringe Menge von Schwefelsilber zurückbleibt, entstanden wahrscheinlich aus einer geringen Menge von Schwefelharnstoff, die sich aus dem Ammoniumrhodanid gebildet hat. Aus dieser filtrierten Lösung wird das Silber durch Salzsäure gefällt und entweder direkt als Silberchlorid oder nach Reduktion im Wasserstoffstrom als Metall zur Wägung gebracht.

Da bei dieser Reaktion das Molybdän in die Sechswertigkeit übergeht, so mußte jedes Molekül des Salzes, falls das Molybdän in dreiwertiger Form vorlag, drei Atome Silber in Freiheit setzen. Es wurden folgende Werte erhalten:

$K_3Mo(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ angewandt in g	Ag gefunden in g	Ag in Atomen auf 1 Mol. des Salzes
0.5468	0.3444	3.70
0.4949	0.3056	3.63
0.5254	0.3374	3.77
0.3988	0.2361	3.48
0.5372	0.3001	3.28
0.4400	0.2443	3.26

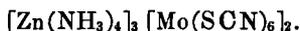
Bei den ersten drei Bestimmungen war das ausgeschiedene Schwefelsilber nicht von dem metallischen Silber getrennt worden, während dies bei den letzten drei Bestimmungen der Fall war. Diese Werte beweisen mit genügender Exaktheit, daß tatsächlich in diesen Verbindungen dreiwertiges Molybdän enthalten ist. Die Gegenwart von

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4512 [1907].

zweiwertigem Molybdän, die man aus den zu hoch gefundenen Zahlen vielleicht folgern könnte, ist nach allen bekannten Eigenschaften des Molybdäns ganz ausgeschlossen, da diese Wertigkeitsstufe, deren Existenz übrigens noch nicht ganz sicher gestellt ist, sich niemals bei elektrolytischer Reduktion von Lösungen, wie auch Chilesotti bestätigt hat, bilden kann.

Nachdem nun diese einfache Formel für die gelben Molybdänalkalirhodanide wohl als erwiesen betrachtet werden kann, gestaltet sich die Auffassung der zahlreichen von Sand und seinen Mitarbeitern dargestellten Metallammoniaksalze ebenfalls wesentlich einfacher. Allerdings hat auch hier bereits Sand selbst in seiner letzten Mitteilung die anfänglich sehr komplizierten Konstitutionsformeln wesentlich modifiziert. Diese Metallamine erscheinen nunmehr lediglich als Salze des komplexen Anions $\text{Mo}(\text{SCN})_6'''$.

Wir haben nur die Zinkamminverbindung analytisch untersucht, die nach den Vorschriften von Sand und Burger¹⁾ in guter Ausbeute rein erhalten wurde. Die Analyse der Substanz, die wir im Exsiccator über Ätzalkali trockneten, um einen Ammoniakverlust zu verhindern, führte zu der Formel:



Ber. Mo 14.91, S 29.87, NH_3 15.84, Zn 15.22.

Gef. » 14.93, » 30.09, » 15.85, » 14.90.

Die Verbindungen, die durch Anlagerung von Essigsäure, Propionsäure oder Alkoholen an die Alkalisalze entstehen²⁾, haben wir nicht untersucht. Es scheint uns nach den obigen Resultaten jedoch kaum zweckmäßig und angängig zur Erklärung der Konstitution dieser Verbindungen die angelagerten Moleküle mit in den »Kern« des komplexen Anions hineinziehen zu wollen. Wahrscheinlich werden die Säuren analog dem Krystallwasser angelagert sein und die Natur des Komplexes nicht wesentlich beeinflussen; doch müssen hierüber Versuche, von denen wir Abstand nehmen, erst noch Aufklärung schaffen.

Durch Einwirkung von Pyridin im Überschuß auf die elektrolytisch reduzierten Molybdänrhodanidlösungen erhält man nach Sand und Burger³⁾ eine gut krystallisierende gelbe Verbindung. Analytisch konnten wir hier die Resultate von Sand und Burger vollständig bestätigen; die Analyse der bei 115° schmelzenden Verbindung führte zu der Formel:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 1766 [1906].

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

³⁾ Diese Berichte **38**, 3387 [1905].

Ber. Mo 10.45, C 47.07, H 3.49, N 18.30, S 20.95.

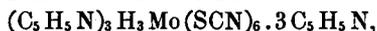
Gef. » 10.70, » 46.98, » 3.22, » 17.65, » 21.03.

Läßt man die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so gibt sie unter Annahme einer dunkelroten Färbung Pyridin ab. Schneller erreicht man dasselbe, wenn man sie im Kohlensäurestrom auf 90—100° erwärmt. Setzt man dies bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes fort, so findet man, daß ca. 3 Moleküle Pyridin entweichen:

0.2549 g Sbst. verloren 0.0624 g Pyridin = 2.85 Mol.

0.3618 » » » 0.0838 » » = 2.69 »

Der rote Rückstand löst sich klar in Methylalkohol und gibt bei Zusatz von Pyridin wieder die ursprüngliche Verbindung. Läßt man den trocknen roten Rückstand an feuchter Luft oder in einer Ammoniakatmosphäre stehen, so nimmt er eine hellgelbe Farbe an. Aus diesem ganzen Verhalten ergibt sich, daß die ursprüngliche Pyridinverbindung durch Vertreiben der 3 Mol. Pyridin in ihrem Grundcharakter eine Veränderung nicht erfahren hat, und daß sie demgemäß ausgedrückt werden kann durch die Formel



d. h. 3 Mol. Pyridin sind als »Krystallpyridin« in der Verbindung vorhanden. Auch hier läßt sich durch ammoniakalische Silberlösung nachweisen, daß das Molybdän in dreiwertiger Form vorhanden ist. Mithin entspricht diese Pyridinverbindung vollständig den obigen Alkali- und Metallaminsalzen.

Es ist nun anzunehmen, daß das »krystallpyridinfreie« Pyridiniumsalz, das offenbar beim Vertreiben des Krystallpyridins entsteht, sich direkt bildet, wenn man statt in alkalischer Lösung ohne Überschuß von Pyridin in neutraler oder schwach saurer Lösung arbeitet. Tatsächlich scheinen Sand und Burger diese Verbindung schon in Händen gehabt zu haben, denn ein Salz, das sie auf diese Weise dargestellt haben, und das sie in einer ihrer ersten Veröffentlichungen als die »freie Säure« $H_2[Mo(SCN)_6Py_4]$ ansprechen, stimmt nach ihren eigenen Analysen — bis auf die Kohlenstoffbestimmungen — sehr gut auf die Formel:



Ber. Mo 12.75, S 25.50, N 16.73, C 33.34.

Gef. » 12.86, 12.98, » 26.07, » 17.43, » 41.00, 38.07.

(von Sand und Burger).

Es erscheint uns möglich, daß die übrigen komplizierteren Reaktionsprodukte dieser Pyridinverbindungen mit Chlorwasserstoffsäure sich auf ähnliche, einfache Formeln werden zurückführen lassen.

Nach diesen Ausführungen sind bisher nur Rhodanide des fünfwertigen und dreiwertigen Molybdäns beständig. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß überhaupt keine Verbindungen des vierwertigen Molybdäns existieren; denn bei Durchsicht der Literatur findet man, daß die wenigen Verbindungen, die vom vierwertigen Molybdän bisher abgeleitet werden, noch sehr einer genaueren Untersuchung bedürfen. Diese Annahme stimmt mit den Messungen von Chilesotti bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäuren überein, der Anzeichen für das Vorhandensein eines vierwertigen Molybdäns nicht auffinden konnte. Unsere weiteren Versuche, über die wir später berichten wollen, beschäftigen sich mit dieser Frage.

Von diesem Gesichtspunkte aus mußten wir auch schon gegenwärtig in die vorliegende Kritik der Arbeiten von Sand eintreten, trotzdem dieser Verfasser offenbar noch selbst auf diesem Gebiete weiter arbeitet. Wie schon am Anfang hervorgehoben, boten uns die sehr exakten, präparativen Angaben hierzu keine Veranlassung; auch irrtümliche analytische Befunde sind hier, wo es sich teilweise um unbeständige, immer aber um sehr schwer analytisch zu behandelnde Stoffe handelt, begreiflich und entschuldbar. Durchaus nötig aber erschien es uns, zu betonen, daß in diesen Arbeiten auf teilweise ganz unsichere, analytische Grundlagen hin zur angeblichen Erklärung der Verbindungen mehr als gewagte, zum Teil auch ohne theoretische Begründung ganz neuartig konstruierte Konstitutionsformeln aufgestellt werden, die häufig in der nächsten Arbeit durch ebenso neuartige Formeln ersetzt werden. Hierfür kann jeder Leser in den zitierten Abhandlungen Belege finden.

Berlin. Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium.

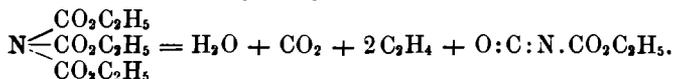
408. Otto Diels und Ernst Jacoby: Über Carboxäthylisocyanat.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

Bei der Behandlung von Stickstofftricarbonsäureester mit Phosphorpentoxyd entsteht nach den Beobachtungen von O. Diels und B. Wolf¹⁾ das Carboxäthylisocyanat:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 686 [1906].