

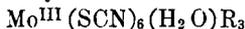
Das von einander abweichende Verhalten der Oxysäuren und ihrer Alkylester beim Benzoylieren kann nach den vorangehenden Mitteilungen wohl als ein gesetzmäßiges angesehen werden. Dadurch klingen die gemachten Erfahrungen in gewisser Weise an das Viktor Meyersche Veresterungsgesetz an. Während dieses bekanntlich besagt, daß Carboxylgruppen aromatischer Carbonsäuren, bei denen beide zugehörigen Orthostellen nicht mehr durch Wasserstoffatome besetzt sind, mittels Alkohol und Chlorwasserstoff nicht alkyliert werden können, macht sich hier bei der Carboxyl- und der Sulfonsäuregruppe eine Gesetzmäßigkeit schon geltend, wenn neben einer dieser Gruppen an einer beliebigen Stelle am gleichen Ringe nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Diese Gesetzmäßigkeit besagt erstens, daß, unabhängig von der Stellung einer Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe am Ringe zur Hydroxylgruppe diese Hydroxylgruppe nach der Schotten-Baumannschen Methode nicht benzoyliert werden kann. Zweitens aber läßt sich der Einfluß der Carboxyl- bzw. Sulfonsäuregruppe hier dadurch ausschalten, daß man die gar so beweglichen Wasserstoffatome dieser beiden Gruppen durch Alkyl festlegt.

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

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

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Wir haben in den letzten zwei Jahren verschiedene Abkömmlinge einer gelben Molybdänhexarhodanatosäure eingehend untersucht¹⁾ und haben gezeigt, daß die analysierten Salze sich vom Grundtypus²⁾



ableiten. Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel haben in allerletzter Zeit eine Arbeit³⁾ veröffentlicht, in der diese Autoren — im Gegensatz zu unserer Auffassung — für die einfachsten Salze der gelben Reihe die Formulierung



aufstellen. Im Folgenden sei auf die kritischen Ausführungen der HHrn. Rosenheim und Garfunkel, soweit sie die Sache selbst betreffen, kurz erwidert.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4504 [1907]; **41**, 1500, 1861 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1861 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 2386 [1908].

Zunächst sei das analytische Material von Rosenheim und Garfunkel mit unseren experimentellen Ergebnissen in Form der beiderseits resultierenden stöchiometrischen Formeln tabellarisch verglichen.

Rosenheim u. Garfunkel:	Maas und Sand:
$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (lufttr.),	$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken),
$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3$ (vakuumtr.),	$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (vakuumtrocken),
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken) ¹⁾ ,
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (vakuumtrocken) ¹⁾ ,
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ (vakuumtrocken),
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ (vakuumtr.),
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot \text{H}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \text{en}_3$ (vakuumtrocken),
»	» $\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{H}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \text{en}_3$ (vakuumtrocken),
$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{12}$	$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Zn}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{11}$ ²⁾ (2 St. Vakuum),
»	$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Ni}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{17} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3 \text{Atm. KOH})$,
»	$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Cd}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{13}$ ($\text{NH}_3 \text{Atm. KOH}$),
»	$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Cd}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{13} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken),
»	$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \text{Cd}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3$ (vakuumtrocken),
»	$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{Cd} \cdot \text{H} \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken),
»	$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{Cd}(\text{NH}_4) \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken),
»	$\text{Mo}_3(\text{SCN})_{18} \text{Cd}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (lufttrocken),
»	$\text{Mo}_3(\text{SCN})_{18} \text{Cd}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (vakuumtrocken),
$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{Ti}_3$	»
»	Alkohol- und Propylalkohol-Verbindungen des Ammoniumsalzes.

Es ist bedauerlich, daß die HHrn. Rosenheim und Garfunkel nicht das Ammoniumsalz untersucht haben, das von den vier Wassermolekülen nur drei im Vakuum über Schwefelsäure verliert; auch unsere Angaben über die Äthylendiamin-, Nickel- und Cadmiumsalze ($[\text{Mo}(\text{SCN})_6]_3 \text{Cd}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot 18 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 18 \text{H}_2\text{O} + [\text{Mo}(\text{SCN})_6]_3 \text{Cd}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), sind nicht nachgeprüft worden. Leider haben es die HHrn. Rosenheim und Garfunkel auch unterlassen, die Essigsäure-Verbindungen der Reihe zu analysieren, die zweifellos die schönsten und am meisten charakteristischen Individuen der ganzen Gruppe sind. Diese Essigsäuresubstanzen³⁾ krystallisieren geradezu ausgezeichnet, sie sind

¹⁾ S. unten S. 3371.

²⁾ Die hier und bei den Nickel- und Cadmiumamminen angegebenen Ammoniakzahlen kommen dem analytischen Befund am nächsten. Alle sorgfältig durchgeführten Stickstoffbestimmungen zeigen, daß die Grenztypen $> \text{Zn}(\text{NH}_3)_4$, $> \text{Ni}(\text{NH}_3)_6$, $> \text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ nicht bei jeder Trocknungsweise erreicht werden.

³⁾ Beide Essigsäureverbindungen lassen sich aus reinem Wasser umkrystallisieren; beim Ammoniumsalz wurde die Essigsäuresubstanz öfters in konzentriert-salzsaurer Lösung dargestellt.

schwer löslich, nicht hygroskopisch und vor allem: sie zeigen keinen Gewichtsverlust im Vakuum über Schwefelsäure. Die vakuumtrocknen Substanzen haben aber sicher die Formeln:

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH und $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , wie wir sie aus fast 20 quantitativen Bestimmungen ermittelten.

In experimentell-analytischer Beziehung berührt die Kritik der HHrn. Rosenheim und Garfunkel nur unsere Angaben über die Zusammensetzung des Kaliumsalzes und des Zinkamminsalzes. Wir haben namentlich das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz nochmals mit möglichster Sorgfalt neu hergestellt und analysiert, und wir müssen unsere früheren Angaben, wonach diese beiden Salze, ebenso wie die zwei Acetate, 1 Mol. Wasser pro 1 Mo-Atom in festerer Bindung enthalten, im vollen Umfang aufrecht erhalten.

Kaliumsalz.

Nach Rosenheim und Garfunkel hat das strittige Kaliumsalz die Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$; im Vakuum über Schwefelsäure wird alles Wasser abgegeben. Unsere früheren experimentellen Resultate führten für lufttrocknes Salz zur Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, das über SO_4H_2 im Vakuum getrocknete Präparat enthält noch 1 Mol. Wasser¹⁾.

Wir haben das Kaliumsalz nochmals mit peinlichster Sorgfalt analysiert; wir verwendeten teilweise Präparate, die schon $\frac{1}{2}$ Jahr alt waren, teilweise frisch bereitete Substanzen, die 12 Stdn. auf Ton an der Luft getrocknet waren.

Die stimmende »Krystallwasser«-Zahl bewies zunächst die Abwesenheit von adhätierender Feuchtigkeit. Die Molybdän- und Kaliumzahlen liegen für Verbindungen mit vier und fünf Wassermolekülen einander so nahe, daß diese Werte eine strikte Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nicht zulassen. Wir haben namentlich bei der Wägung des Kaliumsulfats absolute Gewichtskonstanz bei hoher Temperatur erreicht. Bei den Schwefel- und Rhodanzahlen wird aber die Diskrepanz in den berechneten Prozentwerten groß genug; gerade diese Zahlen stimmten sehr gut auf die Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Rhodanzahl könnte dadurch den der Auffassung von Rosenheim und Garfunkel widersprechenden niedrigen Wert zeigen, weil bei der Oxydation bei Gegenwart von Silbernitrat Rhodangruppen zu

¹⁾ Rosenheim und Garfunkel führen in ihrer Analysentabelle für das Kaliumsalz die Zahl: Ber. $5\text{H}_2\text{O}$ an und vergleichen damit den gefundenen Gewichtsverlust. Diese Gegenüberstellung muß bei dem Leser den irrthümlichen Eindruck erwecken, wir (M. und S.) hätten die Existenz von fünf »Krystallwasser«-Molekülen behauptet. Dies ist von unserer Seite nie geschehen.

Schwefelsäure oxydiert werden könnten, ehe sie in Form von Rhodansilber festgelegt werden. Wir haben deshalb bei jeder Rhodanbestimmung (1.5 g Silbernitrat in Wasser, Substanz, dann 20-prozentige NO_3H) das Filtrat von Rhodansilber silberfrei gemacht und auf Schwefelsäure geprüft. Nie ließen sich auch nur Spuren von Bariumsulfat nachweisen. Außerdem stimmten die Zahlen für Schwefel (Carius) und für Rhodan (AgSCN) stets so gut überein, daß dieser Einwand wohl erledigt erscheint. Die Gegenwart von Molybdänsäure stört also die Silberrhodanidfällung nicht, der Fehler durch Mitreißen von Silbermolybdat würde ja außerdem eine Abweichung bedingen, die nicht unserer, sondern der gegnerischen Auffassung von Rosenheim und Garfunkel günstig wäre.

Die neuen analytischen Ergebnisse, vereinigt mit denen älteren Datums, sind mit den Resultaten der Analysen von Rosenheim und Garfunkel, dann noch mit denen von Chilesotti¹⁾ in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

0.2178 g Sbst.: 0.3341 g AgSCN . — 0.2214 g Sbst.: 0.3405 g AgSCN . — 0.2297 g Sbst.: 0.0521 g MoO_3 , 0.0934 g K_2SO_4 . — 0.2147 g Sbst.: 0.4657 g SO_4Ba (Carius). — 0.2482 g Sbst.: 0.5367 g SO_4Ba .

$\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

	Ber. Mo 14.73, S 29.51 , N 12.91, K 18.02, SCN 53.44 , 4 H_2O 11.05.
Maas u. Sand	neu Gef. » 15.12, » 29.78 , » — » 18.26 , » 53.66 , » 10.86.
	» » » 29.69 , » » 53.80 .
früher ²⁾	» » 14.77, » — » 13.14, » 18.10 , » 53.96, » 10.40.
	» » 14.33.
Rosenheim u. Garfunkel ³⁾	» » 14.97, » — » — » 18.77, » 54.90, » 11.20.
	» » 14.97.
	» » 14.68, » 30.22, » — » 18.60, » — » 11.40.
Chilesotti ¹⁾	» » 14.94, » 30.35, » 11.54.
	» » 15.00.

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

Ber. Mo 15.14, S **30.34**, N 13.26, K **18.53**, SCN **54.96**, 4 H_2O 11.37.

Die fett gedruckten Zahlen sind nach unserer Meinung für die Formulierung $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entscheidend.

Wir sind geneigt anzunehmen, daß die HHrn. Rosenheim und Garfunkel Präparate in Händen hatten, die etwas feucht und chlorkaliumhaltig waren; das würde erklären, warum diese Autoren zu viel Kalium und Rhodan fanden. Chlorkalium und das Trikaliumhexarhodanatosalz stehen sich in der Löslichkeit noch ziemlich nahe; wir haben für Analysenmaterial immer große Substanzmengen geopfert, um reichliches Auswaschen zu ermöglichen. Das Krystallwasser

¹⁾ Rivista Technica IV, 4 [1904].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1507 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **41**, 2387 [1908].

haben wir stets in einem gewissermaßen dynamischen Verfahren (Knickpunkt in der Kurve, Gewichtsverlust/Zeit) ermittelt, wir wollen nicht behaupten, daß der Dampfdruck über dem System $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ so klein ist, daß das letzte Molekül Wasser einem wochenlangen Stehen über Schwefelsäure im Vakuum stand hält.

Chilesotti hat seine Präparate durch Umlösen aus Alkohol von dem beigemengten Chlorkalium gereinigt. Nach unseren Erfahrungen nimmt das gelbe Ammoniumsalz Alkohol und Propylalkohol leicht in den Molekülverband auf. Es wäre denkbar, daß auch beim Kaliumsalz durch Aufnahme von Alkoholmolekülen Verbindungen niedrigeren Molekulargewichts entstehen, die die hohen Werte von Schwefel und Kalium in den Chilesottischen Analysen erklären würden.

Ammoniumsalz.

Wir haben schon früher die Reindarstellung des gelben Ammoniumsalzes beschrieben; unsere Analysen führten zu der Formel $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Wir haben das Salz nochmals nach dem elektrolytischen Verfahren hergestellt und durch eine Rhodanbestimmung identifiziert. Das Salz enthielt also sicher im ganzen 4 Moleküle Wasser. Nach der Auffassung von Rosenheim und Garfunkel müßten diese vier Moleküle Wasser im Vakuum über Schwefelsäure quantitativ entweichen. Tatsächlich findet man aber, daß nur drei Moleküle Wasser im Vakuum über Schwefelsäure abdissoziieren. In Bestätigung unserer Angaben, daß pro 1 Molybdänatom 1 Mol. Wasser relativ fest gebunden ist, werden wir also das Ammoniumsalz in der Form $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ schreiben müssen.

Ammoniumsalz, aus konzentriert-wäßriger Lösung umgefällt mit wenig starker Salzsäure, wird drei- bis viermal mit eiskaltem Wasser gewaschen, auf Ton scharf abgepreßt und ca. 10 Stunden an der Luft getrocknet.

0.2074 g Sbst.: 0.3609 g AgSCN (Filtrat mit Salzsäure, Filtrat von Chlorsilber, mit BaCl_2 , kein Bariumsulfat). — 0.3930 g Sbst.: Vakuum über SO_4H_2 9 Stdn. Gewichtsverlust 0.0361 g, 36 Stdn. Gewichtsverlust 0.0378 g.

$\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	Ber. Mo	16.82,	S	33.71,	SCN	61.06,
	neu Gef.	»	—	»	—	» 60.87.
	früher ¹⁾	»	»	»	16.95,	» 33.60,
						» 61.74,
	Ber. C	12.63,	H	3.53,	N	22.10,
						$3\text{H}_2\text{O}$ 9.47,
						$4\text{H}_2\text{O}$ 12.63.
	neu Gef.	»	—	»	—	» 9.62,
	früher ¹⁾	»	»	»	12.79,	» 3.85,
						» 21.91,
						» —

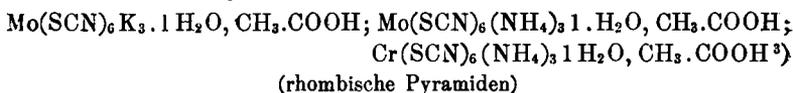
¹⁾ Diese Berichte 40, 4507 [1907].

Nach unseren Formeln, die sich hauptsächlich auf Schwefel, Rhodan, Kalium- und Krystallwasserzahlen stützen, sind also Kaliumsalz $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{K}_3\cdot 1\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumsalz, $\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3\cdot 1\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, verschieden zusammengesetzt. Dieser analytische Befund findet seine Bestätigung durch krystallographische Untersuchungen, für die wir Hrn. Dr. Steinmetz¹⁾ zu größtem Dank verpflichtet sind.

Hr. Dr. Steinmetz teilt uns mit:

»Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz sind nicht isomorph; das Kaliumsalz krystallisiert in rhombischen, pseudohexagonalen Drillingen, während das Ammoniumsalz mit größter Wahrscheinlichkeit hexagonal ist. Da beim langsamen Krystallisieren aus Wasser sich den Krystallen immer Zersetzungsprodukte beimengen, so ist eine genaue optische Untersuchung infolge der durch die Beimengung verursachten Depolarisation nicht möglich, trotzdem kann aber aus den geometrischen Eigenschaften behauptet werden, daß die beiden Salze nicht isomorph sind. Die von Roesler²⁾ dargestellten und von Voit krystallographisch untersuchten analogen Chromverbindungen $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{K}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{SCN})_6(\text{NH}_4)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind nach den loc. cit. publizierten Untersuchungsergebnissen durchaus isomorph.

Es ist fraglich, ob Isomorphie besteht bei diesen Chromverbindungen einerseits und etwa dem Molybdänammoniumsalz andererseits. Dagegen sind nach den Untersuchungen von Hrn. Dr. Steinmetz die von uns dargestellten drei Essigsäureverbindungen, die in sehr schön meßbaren Krystallen auftreten:



vollkommen isomorph.

Zinkamminsalz.

Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel haben das von uns beschriebene gelbe Zinkamminsalz, das ausgezeichnet krystallisiert, ebenfalls in den Kreis ihrer Nachprüfungen gezogen. Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel schreiben dem Zinksalze die einfache Formel $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{12}$ zu, während wir bei einem Präparatebestimmter Trocknung die Formulierung $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_1$ als einfachsten Ausdruck der analytischen Zahlen fanden.

¹⁾ Die krystallographischen Untersuchungen werden zusammenhängend an anderer Stelle veröffentlicht.

²⁾ Ann. d. Chem. **141**, 185 ff [1867]. Die Salze werden als tetragonal beschrieben.

³⁾ S unten S. 3374.

Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel haben allerdings eine andere Art der Trocknung gewählt, als die von uns genau und ausdrücklich angegebene (Trocknung bis zum ersten Knicke in der Kurve: Gewichtsverlust/Zeit).

Trotzdem unterscheiden sich die Werte der HHrn. Rosenheim und Garfunkel nur wenig von unseren Analysenzahlen; nur in der Ammoniakzahl liegt eine größere Diskrepanz vor.

$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_3\text{2H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{11}$ (Maas und Sand¹⁾).

Ber. Mo 14.70, S 29.40, Zn 15.02, (SCN) **53.34**,

Gef. » 14.70, 14.71, 14.49, » 14.98, 14.34, » **53.34**,

Ber. N 24.67, C 11.02, H 2.83.

Gef. » **25.04**, **25.11**, » 11.25, » 3.09.

$\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{12}$ (Rosenheim und Garfunkel²⁾).

Gef. Mo 14.93, Zn 14.90, (NH_3) 15.85, S 30.09.

Ber. » 14.91, » 15.22, » 15.84, » 29.87.

Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel finden somit 15.85 % NH_3 , während sich aus unseren wiederholten Stickstoffbestimmungen nach Dumas abzüglich des Rhodanstickstoffes, 14.32 % NH_3 ergaben.

Leider kann man aus den analytischen Buchungen der HHrn. Rosenheim und Garfunkel nicht ersehen, in welcher Weise sie die Ammoniakzahl erhalten haben. Sollten die HHrn. Rosenheim und Garfunkel das Ammoniak durch Destillation der Substanz mit Lauge bestimmt haben, so wäre die Zahl 15.85 % NH_3 nicht einwandfrei, sondern sicher zu hoch. Wir haben uns nämlich oft überzeugt, daß sicher ammoniakfreie Rhodanide, also etwa das gelbe Kaliumsalzacetat oder reines Rhodankalium beim Kochen mit Lauge deutlich Ammoniak abspalten, indem Rhodangruppen verseift werden. Deshalb haben wir stets die Ammoniakbestimmungen aus der Stickstoffverbrennungszahl erschlossen, wenn auch hier bei der Dumas-Methode der Stickstoff- und damit noch in höherem Maße der Ammoniakwert wohl stets etwas zu hoch ausfällt.

Eigentümlich ist es, daß die HHrn. Rosenheim und Garfunkel auch hier von einer Bestimmung des so charakteristischen Rhodanwertes absehen. Die von Rosenheim und Garfunkel gefundene Ammoniakzahl allein können wir nicht als einen strikten Beweis der von diesen Herren aufgestellten vereinfachten Formel des Zinkamminsalzes anerkennen.

Einen ähnlich hohen Stickstoffwert, wie er der Rosenheim-Garfunkelschen Formulierung entspräche, haben wir nur bei einer in Ammoniak-Atmosphäre über Ätzkali getrockneten Substanz gefunden.

In diesem Falle lag aber die Rhodanzahl bedeutend tiefer, was uns zu der Formulierung $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{13}$ führte.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1510 [1908].

²⁾ Diese Berichte 41, 2390 [1908].

Ein ähnlich behandeltes Cadmiumsalz hatte genau dieselbe Zusammensetzung $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cd}_3(\text{NH}_3)_{13}$. Wir haben wiederholt deutlich betont, daß das analytisch nachgewiesene dreizehnte Mol Ammoniak wohl nur mechanisch adsorbiert ist.

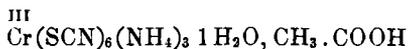
Thalliumsalz.

Die HHrn. Rosenheim und Garfunkel haben auch das Thalliumsalz ¹⁾ der Reihe dargestellt und gefunden, daß die Thalliumzahl der wasserfreien Substanz $\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{Tl}_3$ entspricht. Es erscheint fraglich, ob die analytisch gefundene Zusammensetzung dieses Salzes die hohe Beweiskraft besitzt, die ihr die HHrn. Rosenheim und Garfunkel zuschreiben. Rosenheim und Garfunkel betonen selbst, wie zersetzlich im allgemeinen diese gelben Rhodanide sind; nun ist Rhodanthallium so äußerst schwer löslich, daß eine Beimengung von TlSCN zum Thalliumsalz der Molybdänrhodanatoreihe wohl nicht außerhalb des Bereiches aller Möglichkeit liegt. Wir haben das Thalliumsalz ebenfalls dargestellt, die Einheitlichkeit ließ sich aber infolge seiner teils flockigen, teils sehr feinpulverigen Beschaffenheit unter dem Mikroskope nicht feststellen.

Wir glauben also nach den obenstehenden Befunden unsere früheren Resultate aufrecht erhalten zu müssen. Das Kaliumsalz und Ammoniumsalz, ebenso wie die beiden Essigsäureverbindungen enthalten pro 1 Molybdänatom noch 1 Mol Wasser, das im Vakuum über Schwefelsäure nicht oder doch nur äußerst langsam entweicht. Es ist möglich, daß das Thalliumsalz entsprechend der Formulierung von Rosenheim und Garfunkel wasserfrei auftritt.

Essigsäureverbindung des Chromi-hexarhodanatommoniumsalzes.

Die Dreiwertigkeit des Molybdäns in den gelben Molybdänrhodanverbindungen folgt indirekt aus der Tatsache, daß das neu dargestellte Salz



mit dem früher beschriebenen



isomorph ist. Die kristallographische Untersuchung hat Hr. Dr. Steinmetz durchgeführt; er wird über die Gesamtheit der in dieser Arbeit erwähnten kristallographischen Messungen ausführlicher in der Zeitschrift für Kristallographie berichten.

¹⁾ Diese Berichte 41, 2388 [1908].

Die neue Chromverbindung wurde folgendermaßen dargestellt:

Das grüne Chromchloridhydrat $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung der berechneten Menge Rhodanammonium versetzt. Dann gibt man einen kleinen Überschuß von Eisessig zu. Man erhitzt nun zum Sieden, wobei ebenso wie bei der Umwandlung von Molybdäntrichlorid in die gelben Rhodanide rasche Umsetzung eintritt. Beim Abkühlen kristallisieren rotviolette rhombische Nadeln; größere Krystalle haben fast schwarze Oberflächenfarbe mit Metallglanz und ähneln dem Magnetite.

Die Verbindung wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen und vakuumtrocken (SO_4H_2) analysiert.

0.2297 g Sbst.: 0.0334 g Cr_2O_3 . — 0.1969 g Sbst.: 0.0287 g Cr_2O_3 . — 0.1993 g Sbst.: 0.1308 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1712 g Sbst.: 36.95 ccm N (21°, 721.5 mm). — 0.2101 g Sbst. mit verdünnter NO_3H nach Carius (bei Wasserbadtemperatur): 0.5504 g SO_4Ba .



Ber. Cr 9.78, S 36.11, C 18.02, H 3.40, N 23.62.

Gef. » 9.96, 9.98, » 35.97, » 17.90, » 3.80, » 23.30.

Wichtig ist auch hier die Tatsache, daß das eine Wassermolekül, das sich vor allem in der Zahl für Schwefel ausprägt, im Vakuum über Schwefelsäure nicht entweicht.

Die Anwesenheit von 1 Mol Essigsäure und 3 Molen Ammoniak pro 1 Atom Chrom folgt aus der Titration nach der Leitfähigkeitsmethode, die bei 0° durchgeführt wurde.

20 ccm der Lösung, enthaltend $\frac{0.6885}{532.7} = 1.293 \cdot 10^{-3}$ Mole Salz, wurden nach und nach versetzt mit n ccm Natronlauge der Normalität 0.384 Mol/Liter. Nach jedem Zusatz von Lauge wird (bei 0°) die spezifische Leitfähigkeit K gemessen.

Tabelle.

n ccm	0	1.05	2.1	3.1
$K \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 0°	8.98	9.12	9.28	9.48

n ccm	3.73	4.38	6.38	8.38	10.38	11.48	12.57	13.09	13.65
$K \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 0°	9.35	9.01	8.36	7.74	7.19	6.90	6.68	6.59	6.54

n	14.67	16.67	18.67	19.87
ccm				
$K \cdot 10^3$	6.80	8.49	10.5	11.4
$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$				
0°				

Stellt man die Abhängigkeit der beiden Variablen graphisch dar (n Abszisse, K Ordinate), so erhält man eine Kurve mit zwei scharfen Knicken.

Erster Knick bei $n_1 = 3.34$ ccm (Maximum); zweiter Knick bei $n_2 = 13.80$ ccm (Minimum).

Zur Neutralisierung der Essigsäure werden also $1.283 \cdot 10^{-3}$ Mole Lauge verbraucht, berechnet sind $1.293 \cdot 10^{-3}$ Mole. Der Ersatz von Ammonium durch Natrium (Leitfähigkeitsrückgang) verlangt $13.80 - 3.34 = 10.46$ ccm Lauge, also sind zum Austreiben des Ammoniaks erforderlich $4.02 \cdot 10^{-3}$ Mole Lauge.

Der Versuch ergibt also $4.02 \cdot 10^{-3}$ Mole Ammoniak; angewandt wurden $3 \cdot 1.293 \cdot 10^{-3} = 3.88 \cdot 10^{-3}$ Mole Ammoniak.

Die Chromrhodanessigsäureverbindung verhält sich also auch bei diesem Titrationsversuche ganz wie die entsprechende Molybdänsubstanz; damit ist ein neuer (indirekter) Beweis für die Dreiwertigkeit des Molybdäns in den gelben Rhodaniden gegeben.

541. C. Neuberg und B. Brahn: Über Inosinsäure.

[Aus d. Chem. Abteilung d. Pathologischen Instit. d. Universität Berlin.]
(Eingeg. am 1. Oktober 1908; vorgetragen in der Sitzung am 27. Juli 1908 von Hrn. C. Neuberg.)

Durch unsere früheren Versuche¹⁾ ist die Zusammensetzung der Inosinsäure dahin aufgeklärt, daß nur drei Bestandteile an ihrem Aufbau beteiligt sind, Phosphorsäure, Hypoxanthin und Pentose. Aus der Inosinsäure, für die mit aller Schärfe die Formel $C_{10}H_{13}N_4O_8P$ nachgewiesen ist, entstehen die drei Spaltungsprodukte bei der Hydrolyse nach der Gleichung:



Die Pentose wurde in Form ihres Phenylsazons als *l*-Xylose (bezw. *d*-Lyxose) charakterisiert.

Auf Grund dieser Befunde einerseits und der Möglichkeit andererseits, die Hydrolyse so zu leiten, daß intermediär eine Pentose-

¹⁾ C. Neuberg u. B. Brahn, Biochem. Ztschr. 5, 439 [1907].