342. Arthur Rosenheim: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung 1) hatte ich eine Bestimmung der krystallograpnischen Eigenschaften der Molybdänhexarhodanide und einen Vergleich derselben mit den analogen Chromrhodaniden angekündigt. Dieser Aufgabe hat sich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Hintze Hr. cand. phil. Curt Blass im Mineralogischen Universitätsinstitut in Breslau unterzogen. Er wird seine Ergebnisse später ausführlich in der Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen, hat mir aber jetzt schon einen Auszug überlassen, wofür ich sowehl ihm, wie Hrn. Prof. Hintze an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Es wurden untersucht die folgenden sechs Salze:

$$\begin{array}{lll} K_3\,M_0\,(SCN)_6\,.\,4\,H_2\,O & (NH_4)_8\,M_0\,(SCN)_6\,.\,4\,H_2\,O & Na_3\,M_0\,(SCN)_6\,.\,12\,H_2\,O, \\ K_3\,C_1\,(SCN)_6\,.\,4\,H_2\,O & (NH_4)_8\,C_1\,(SCN)_6\,.\,4\,H_2\,O & Na_3\,C_1\,(SCN)_6\,.\,12\,H_2\,O. \end{array}$$

Die Messungen ergaben, daß zwischen den Salzen derselben Reihe, also zwischen den Molybdänverbindungen oder den Chromverbindungen Isomorphismus nicht besteht, daß dagegen die analogen Molybdän- und Chromsalze isomorph sind und zwar, daß die Kaliumsalze pseudohexagonal, die Ammoniumsalze rhombisch und die Natriumsalze asymmetrisch krystallisieren. Besonders deutlich wird dieser Isomorphismus aus der folgenden Zusammenstellung einiger bei den verschiedenen Krystallen bestimmter Winkel.

	K	(3)	10 (SCN) ₆ . 4 H ₂ C) K ₃ Cr (SCN) ₆ . 4 H ₂ O
$o:o = (10\overline{1}1):(01\overline{1}1)$.			356 427	33° 57′
$o: m = (10\overline{1}1): (10\overline{1}0)$.			52° 11′ 30″	51° 53′
(NH.	4)3 N	lo($(SCN)_6$. $4~H_2O$	(NH ₄) ₃ Cr (SCN) ₆ . 4 H ₂ O
e: o = (001): (111).			59° 3 5′	59° 15′
c: d = (001): (101).			550 31'	55° 7′
$o: o = (111): \overline{(111)}$.			95° 14′	94° 20′ 30″
$o: o = (111): (1\overline{1}1)$.			53° 11′	53° 16′ 30″
N_{a_3}	M o	(S	CN) ₆ .12 H ₂ O	$\mathrm{Na_3Cr}(\mathrm{SCN})_6$, $12\mathrm{H}_2\mathrm{O}$
c: b = (001): (010).			100° 40′	99º 55 '
a:b = (100):(010).			670 40'	68° 30'
c: a = (001): (100).		٠	78° 4'	77° 40′

¹) Diese Berichte 42, 154 [1909].

Die an dem Kalium- und Ammoniumsalze der Molybdänreihe ausgeführten Bestimmungen stimmen mit den von Steinmetz¹) an Präparaten von J. Sand und J. Maas erhaltenen Resultaten vollständig überein. Dagegen weichen die Bestimmungen der Chromverbindungen von den älteren Messungen von Voit²) gänzlich ab. Dadurch, daß Steinmetz die Richtigkeit dieser älteren Messungen als erwiesen annahm, mußte ihm sowie Maas und Sand der Isomorphismus der beiden Reihen verschleiert werden.

Diese Ergebnisse bilden meines Erachtens eine weitere Stütze dafür, daß dem Molybdänkaliumhexarhodanid die Zusammensetzung $K_3[Mo(SCN)_6].4H_2O$ und nicht, wie J. Maas und J. Sand³) annahmen, $K_3[Mo(SCN)_6H_2O].4H_2O$ zuzuschreiben ist. Denn die Analyse des analogen und ihm isomorphen Chromkaliumhexarhodanides beweist, ebenso wie die früheren analytischen Untersuchungen dieses Salzes, daß ihm unzweifelhaft die Formel $K_3[Cr(SCN)_6].4H_2O$ und nicht etwa $K_3[Cr(SCN)_6H_2O].4H_2O$ zuzuerteilen ist. Die Analysen, die Hr. Dr. Franz Kohn ausführte, ergaben folgende Werte:

Die obigen Messungen zeigen dann noch ferner, daß in der Reihe der Chromsalze trotz voller Analogie in der Zusammensetzung kein Isomorphismus zwischen dem Kalium- und Ammoniumsalz besteht. Es entfällt mithin auch der weitere Wahrscheinlichkeitsbeweis von J. Maas und J. Sand, die für die Molybdänreihe in der Nichtexistenz dieser Isomerie eine Stütze ihres analytischen Befundes sehen, daß das Ammoniumsalz einen anderen Wassergehalt (4 H₂O) hat, als das Kaliumsalz (5 H₂O).

Berlin, den 14. Juni 1909. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

¹) Diese Berichte **41**, **337**2 [1908]; Ztschr. für Krystallographie **46**, Heft 4 [1909].

²) Ann. d. Chem. **141**, 185 [1867]. ³) Diese Berichte **41**, 3377 [1908].