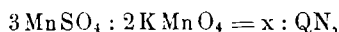


Waschwässer und verfährt weiter wie beschrieben, indem man mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rosafärbung zu Ende titriert.

Es ist notwendig, bei dieser Methode einen Überschuß von Mn(OH)_2 anzuwenden, damit nicht unzersetztes Salz in Lösung bleibt, was zu Fehlern Anlaß geben würde. Wir nehmen stets 2 Teile Mangancarbonat oder -hydroxydul für 1 Teil von dem zu bestimmenden Salz. Übrigens haben Versuche mit Mangan, die im Verhältnis von 3:1, 5:1, 1:1 angestellt wurden, sehr konstante Resultate ergeben.

Man berechnet das Analysenergebnis mittels der Formel:



worin

Q = Menge KMnO_4 für 1 ccm

N = Anzahl verbrauchter ccm KMnO_4 .

Da andererseits $\text{MnSO}_4 = \text{CuSO}_4 = \text{CoSO}_4$ usw., so läßt sich leicht die Menge der zu untersuchenden Substanz berechnen.

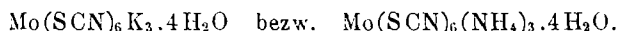
Statt mit Kaliumpermanganat direkt zu titrieren, kann man auch einen Überschuß davon hinzufügen und nach bekannten Methoden zurücktitrieren.

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

(Eingegangen am 30. Juni 1909.)

Hr. A. Rosenheim hat in einer eben erschienenen Notiz¹⁾ die Ergebnisse einer kristallographischen Untersuchung der Hexarhodanatosalze des Molybdäns veröffentlicht und gefunden, daß eine Isomorphie zwischen dem hydratischen Kalium- und dem hydratischen Ammoniumsalz der Reihe nicht besteht, trotzdem beide Salze ebenso wie die entsprechenden Chromverbindungen »volle Analogie in der Zusammensetzung« zeigen sollen.

Nach A. Rosenheim besitzen beide Salze die Formeln



Wir selbst haben zuerst auf das Ausbleiben der Isomorphie bei diesem Salzpaare hingewiesen, gerade weil diese Nichtisomorphie sehr für unsere Angabe spricht, wonach das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz verschiedene Zusammensetzung, nämlich

$\text{Mo(SCN)}_6 \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mo(SCN)}_6 (\text{NH}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2295 [1909].

Zunächst möchten wir die krystallographischen Daten, für die wir Hrn. Dr. Steinmetz¹⁾ nochmals besten Dank sagen, mit den Ergebnissen des Hrn. C. Blaß zusammenstellen, um die volle Übereinstimmung beider Autoren zu zeigen.

Kaliumsalz-Hydrat (pseudohexagonal)			
	C. Blaß	Dr. Steinmetz	
	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$35^{\circ} 42'$	—	$35^{\circ} 48'$
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	—	$37^{\circ} 35'$	$37^{\circ} 46'$
$p : c = (10\bar{1}2) : (0001)$	—	$21^{\circ} 18'$	$21^{\circ} 35'$
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	$52^{\circ} 11.5'$	—	—

Ammoniumsalz-Hydrat (rhombisch)			
	C. Blaß	Dr. Steinmetz	
	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$c : o = (001) : (111)$	$59^{\circ} 35'$	—	$59^{\circ} 40'$
$c : d = (001) : (101)$	$55^{\circ} 31'$	$55^{\circ} 31.5'$	$55^{\circ} 34'$
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$95^{\circ} 14'$	—	$94^{\circ} 42'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$53^{\circ} 11'$	$53^{\circ} 41.5'$	$53^{\circ} 39'$
$c : c = (001) : (001)$	—	$58^{\circ} 25.5'$	$58^{\circ} 27'$

Die Zahlen zeigen, daß beide Autoren, C. Blaß und Steinmetz, fast genau dieselben Resultate fanden, und daß von einer Isomorphie der beiden Salze nicht die Rede sein kann.

Man wird sich nun die Frage vorlegen, wie diese Nichtisomorphie bei den zwei Salzen zu erklären ist, wenn sie wirklich, wie A. Rosenheim behauptet, vollkommen analoge Zusammensetzung besitzen. Man wird zunächst daran denken, die krystallographische Verschiedenheit wäre durch die Verschiedenheit der Kationen Kalium und Ammonium bedingt.

Dann könnte man aber mit hoher Wahrscheinlichkeit erwarten, daß auch bei den vollkommen analog zusammengesetzten Essigsäureverbindungen des Kaliumsalzes wie des Ammoniumsalzes diese krystallographische Diskrepanz auftreten müßte. Dies ist nun in keiner Weise der Fall: die von uns dargestellten Essigsäureverbindungen

$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ und $\text{Mo}(\text{SCN})_6 (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ sind nach den Untersuchungen des Hrn. Dr. Steinmetz vollkommen isomorph.

Es sei gestattet, die Messungen des Hrn. Dr. Steinmetz anzuführen:

¹⁾ J. Maas, Dissertation, München 1909.

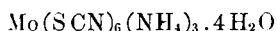
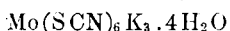
	Mo(SCN) ₆ K ₃ · H ₂ O · CH ₃ COOH		Mo(SCN) ₆ (NH ₄) ₃ · H ₂ O · CH ₃ COOH	
	Rhombisch-pyramidal		Rhombisch-pyramidal	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
o : o = (011) : (0 $\bar{1}$ 1)	—	64° 34'	—	64° 44'
m : o = (110) : (011)	71° 57'	71° 56'	71° 40.6'	71° 40'
m : d = (110) : (101)	57° 17.5'	57° 17'	57° 49.3'	57° 49'
o : d = (011) : (101)	50° 46'	50° 42'	50° 30'	50° 28'
d : d = (101) : ($\bar{1}$ 01)	83° 8'	83° 17'	—	82° 17'

Leider sind Hrn. A. Rosenheim diese Messungen, die eine vollkommene Isomorphie der Kaliumverbindungen mit den Ammoniumverbindungen ergeben, entgangen, trotzdem Hr. A. Rosenheim das Zahlenmaterial des Hrn. Dr. Steinmetz in Händen hatte.

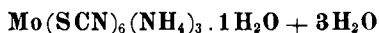
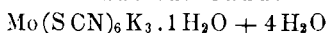
Die Tatsache, daß die Hydrate des Kalium- und des Ammoniumsalzes weitgehend verschieden sind, während die Essigsäureverbindungen beider Salze streng isomorph sind, hatte dann Hrn. A. Rosenheim sicher veranlaßt, eine Angabe von uns nachzuprüfen, wonach das Kaliumsalz- und das Ammoniumsalz-Hydrat noch eine ganz eindeutige, rein chemische Verschiedenheit zeigen.

Denn wenn auch die Molybdän-, Kalium-, Rhodan- und Stickstoffzahlen, die A. Rosenheim einerseits und die Maas und Sand andererseits fanden, nicht genügen sollten, um zwischen den Formulierungen

Rosenheim:



Maas und Sand:



zu entscheiden, so ist doch ein sehr großer Unterschied¹⁾ vorhanden in den Gewichtsverlusten beim Trocknen des Kaliumsalzes und beim Trocknen des Ammoniumsalzes.

Das Kaliumsalz verliert nach etwa 10-stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 4 Moleküle Wasser, um dann gewichtskonstant zu werden. Das Ammoniumsalz dagegen verliert nach unserer Angabe, die A. Rosenheim nicht nachgeprüft hat, nach 10—15 Stunden nur 3 Moleküle Wasser, und das Gewicht bleibt dann nach weiteren 24 Stunden so gut wie konstant.

	Rosenheim	Maas und Sand
Kaliumsalz-Hydrat.	Ber. 4 H ₂ O 11.37	11.05
	Gef. » 11.20	10.86 (10 Stunden).
Ammoniumsalz.	Ber. 4 H ₂ O 12.63	Gef. 3 H ₂ O 9.62 (36 Stunden)
	» 3 H ₂ O 9.47	» » 9.19 (9 »)

¹⁾ Maas und Sand, diese Berichte **41**, 3370, 3371 [1908].

Die Wasserverluste des Ammoniumsalzes und die des Kaliumsalzes bei genau gleicher Trocknungsart sind demnach so sehr verschieden, daß kein Zweifel bestehen kann: Das Kaliumsalz-Hydrat und das Ammoniumsalz-Hydrat unterscheiden sich in der Zahl der leicht abspaltbaren Krystallwassermoleküle. Die krystallographischen Unterschiede beider Verbindungen finden so ihre einfache Erklärung. Wir sind daher der Meinung, daß unsere Auffassung über die verschiedene Zusammensetzung der beiden strittigen Salze auch nach den letzten entgegenstehenden Ausführungen A. Rosenheims vollkommen berechtigt ist.

Das entsprechende Chromhexarhodanatokaliumsalz-Hydrat, das A. Rosenheim anführt, kann nur dann zur Entscheidung dieser Fragen herangezogen werden, wenn die Gewichtsverluste im Vakuum hier und beim Ammoniumsalz bestimmt sind. In den Analysen des Hrn. Dr. Cohn sind Trocknungsversuche nicht angeführt; leider ist auch nicht ersichtlich, auf welchem Wege die entscheidende Rhodanzahl gewonnen ist.

In der Tat sind die Werte für Rhodan auch bei unseren Untersuchungen über die Molybdänrhodanide sehr wichtig.

Der Versuch, unsere Rhodanbestimmung zu kontrollieren und als unzuverlässig hinzustellen, ist von Rosenheim am ungeeigneten Objekt¹⁾ ausgeführt worden. Wir haben diese Methode nicht bei Chromrhodaniden angewandt, wo sie versagt, sondern bei Molybdänrhodaniden, wo sie in glatter Reaktion zu den besten Resultaten führt. Die Angaben, die Hr. Rosenheim über das Verhalten »dieser Verbindungen« beim gelinden Erwärmen mit Silbernitrat und Salpetersäure macht, sind unrichtig, denn er hat die Molybdänverbindungen dabei gar nicht beobachtet. Die auffällige Verschiedenheit im Verhalten der Chrom- und Molybdänverbindungen ist darauf zurückzuführen, daß sich 3-wertiges Chrom, im Gegensatz zu Molybdän, in salpetersaurer Lösung nicht oxydiert. Der Chromrhodanidkomplex erhält dadurch eine sehr große Widerstandsfähigkeit, so daß das Chromrhodanid-silbersalz, das sich beim Zusatz von Silbernitrat bildet, nur unter teilweiser Zerstörung der Rhodangruppen aufgespalten werden kann. Dem Molybdänrhodanid-silbersalz geht diese Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Mittel völlig ab. Wir haben die Methode der Rhodanbestimmung übrigens schon früher²⁾ sehr genau beschrieben und wären gar nicht noch einmal darauf zurückgekommen, wenn diese Bestimmung bei dem prozentual sehr hohen Rhodangehalt unserer Verbindungen nicht für die Konstitutionsermittlung außer-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 151 Anm. [1909].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3367 ff. [1908].

ordentlich wichtig wäre. Wir wiederholen nur noch einmal, daß wir das Filtrat vom Rhodansilber mehrere Male auf Schwefelsäure geprüft und niemals Spuren davon gefunden haben. Es wundert uns gar nicht, daß Hr. Rosenheim im Filtrat seines aus einem Chromisalz gewonnenen Rhodansilbers Schwefelsäure nachgewiesen hat.

Bonn und Berlin, Juni 1909.

392. Hermann Grossmann: Über anomale Rotationsdispersion.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Die im vorletzten Heft der Berichte erschienene interessante Arbeit von L. Tschugaeff¹⁾ über die anomale Rotationsdispersion farbiger Xanthogenide in Toluollösung, gibt mir Verlassung, über einige frühere und andere noch im Gange befindliche eigene Arbeiten auf dem gleichen Gebiete kurz zu berichten.

Zuerst muß ich mich jedoch gegen die Behauptung von Hrn. Prof. Tschugaeff wenden, als ob das Studium der zuerst von Cotton²⁾ entdeckten Anomalien in der Rotationsdispersion von farbigen Lösungen bisher vom chemischen Standpunkt aus noch nicht untersucht worden sei. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle nur auf die von mir in Gemeinschaft mit A. Loeb ausgeführte Arbeit über die Rotationsdispersion von komplexen Kupferverbindungen³⁾ hinzuweisen, die Hrn. Prof. Tschugaeff wohl entgangen ist. Die noch nicht abgeschlossenen und bisher nur in der Dissertation des Hrn. Loeb⁴⁾ publizierten weiteren Angaben über Rotationsdispersion bei Kobalt-, Nickel-, Uran-, Eisen-, Mangan- und Chromverbindungen haben zwar bisher in chemisch-konstitutiver Hinsicht noch keine allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, aber dafür scheint überhaupt das ganze Gebiet noch viel zu unbekannt zu sein. — Immerhin trat vielfach als eine charakteristische Erscheinung bei farbigen Lösungen die Tatsache einer abnormen Drehungssteigerung, und zwar häufig verbunden mit Drehungsumkehrung, hervor. Derartige Fälle wurden früher⁵⁾ als außerordentliche Seltenheiten bezeichnet. Ich

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2244 [1909].

²⁾ Ann. chim. phys. [7] **8**, 347 [1896].

³⁾ Zeitschr. des Vereins der deutsch. Rübenzuckerindustrie 1908, S. 994, referiert im Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1996.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation der Universität Münster i. W. 1908.

⁵⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, S. 176 und 187.