

dauernder Erhitzung in die Silberlösung gelangen lassen könnten, denn sie sind nicht mit einem Waschgefäße für den durch den Apparat streichenden Gasstrom versehen.

Unter allen Umständen möchte ich die Fachgenossen auffordern, sich durch die Warnung von Manning und Nierenstein nicht bestimmen zu lassen, auf die bewährten Hilfsmittel — Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Phenol —, die bei vielen Substanzen allein brauchbare Methoxyl-Bestimmungen ermöglichen, zu verzichten, sondern sie vielmehr mit vollem Vertrauen in ihre Zuverlässigkeit zu benützen.

58. Arthur Rosenheim und Eitel Dehn: Cyanide des Wolframs. Eine Abweichung von der Valenzregel.

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

(Eingegangen am 26. Januar 1914; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar 1914 von Hrn. Rosenheim.)

Die Darstellung gut charakterisierter Komplexverbindungen der niedrigen Wertigkeitsstufen des Wolframs scheiterte bisher meist an der Schwierigkeit, konzentrierte Lösungen der Wolframsäure zur Reduktion zu gewinnen. Während die Molybdänsäure in Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht löslich ist und in diesen Lösungen ohne Schwierigkeit elektrolytisch bis zum dreiwertigen Molybdän sich reduzieren läßt, kann man von der Wolframsäure höchstens 0.73-prozentige Lösungen in wäßriger und ca. 10.5-prozentige in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure herstellen. Diese Lösungen kann man allerdings auch elektrolytisch reduzieren²⁾; doch sind sie dann zu verdünnt, um sich zur Darstellung der meist leicht löslichen Komplexsalze zu eignen.

In neuester Zeit hat O. Olsson³⁾ durch Behandlung von Kaliumwolframat mit rauchender Salzsäure 3—4-prozentige Wolframsäurelösungen darstellen können. Trotzdem diese Lösungen metastabil sind und bei längerem Stehen den größten Teil der gelösten Wolfram-

¹⁾ VIII. Mitteilung; Z. a. Ch. **66**, 1 [1910].

²⁾ Vergl. A. Rosenheim und R. Bernhardt-Grison: Die Elektroreduktion der Wolframsäure. Ber. des 7. Internationalen Kongresses für angew. Chem., London 1909, Sektion 20. Ausführlichere Angaben über die kathodische Reduktion der Wolframsäure von A. Rosenheim und R. Biłocki werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht.

³⁾ B. **46**, 566 [1913].

säure wieder fallen lassen -- es ist zweifelhaft, ob die Wolframsäure sich ursprünglich als Kolloid oder als ein unbeständiges Hydrat löst --, konnte sie Olsson durch schnelle Behandlung mit Zinn erschöpfend reduzieren und so eine Reihe sehr beständiger Doppelchloride des dreiwertigen Wolframs von der Formel $M^I_3 W_2 Cl_6$ isolieren.

Vor mehreren Jahren haben Rosenheim¹⁾ und seine Mitarbeiter ein zuerst von A. Chilesotti²⁾ beschriebenes Cyanid des Molybdäns, $K_4 Mo(CN)_6 \cdot 2H_2O$, in größeren Mengen dargestellt und nebst zahlreichen Derivaten eingehend untersucht. Es ergab sich, daß in diesen Verbindungen, entgegen den aus den Formeln zu ziehenden Folgerungen, das Molybdän gegen alle oxydierenden Agenzien sich als fünfwertig erwies. Es bestand hier also eine unerklärliche Abweichung von der Valenzregel. Gegen diese wichtige Beobachtung ließen sich aber immerhin noch einige Einwände erheben. Die Oxydation des Molybdäns bei der maßanalytischen Bestimmung durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung, die sehr genau studiert wurde, verlief zwar durchaus eindeutig, so daß eine scharfe Bestimmung der Wertigkeitsstufe möglich war; beim Stehen am Tageslicht wurde jedoch in den austitrierten Lösungen das gebildete sechswertige Molybdän wahrscheinlich infolge katalytischer Beeinflussung durch Mangancyanid-Anionen immer wieder reduziert. Obgleich diese Anomalie in umgekehrter Richtung wirkte wie die Abweichung des analytischen Befundes von den Forderungen der Valenzregel, konnte sie doch das Vertrauen an die Wertigkeitsbestimmung überhaupt erschüttern.

So lange diese Beobachtung ferner vereinzelt blieb, war es nicht angängig, aus ihr Folgerungen über die Gültigkeit unserer Valenzanschauungen zu ziehen, und es war daher notwendig, festzustellen, ob auch bei andren Elementen ähnliche Abweichungen auffindbar seien. Naturgemäß waren diese zunächst bei dem, dem Molybdän am nächsten verwandten Wolfram zu suchen, und es war zu ermitteln, ob hier ein analoges Cyanid, das ebenso wie das des Molybdäns durch die acht dem Zentralatom des komplexen Anions koordinierten Cyangruppen eine Sonderstellung unter allen bisher bekannten Anionen einnahm, darstellbar sei.

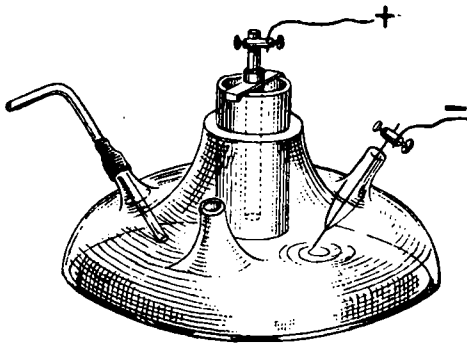
Um konzentrierte, reduzierbare Lösungen von Wolframsäure zu erhalten, bedienten wir uns eines kleinen Kunstgriffes. Wir gingen von der Erwägung aus, daß im Gegensatz zum Wolframtrioxyd die stark komplexen Heteropolysäuren der Wolframsäure in konzentrierter

²⁾ Z. a. Ch. 49, 148 [1906]; 54, 97 [1907]; 65, 166 [1909].

¹⁾ Rivista Tecnica 4, 7 [1904].

Chlorwasserstoffsäure sehr leicht und unzersetzt löslich sind, daß diese Lösungen sich elektrolytisch reduzieren lassen und daß, wenn das sechswertige Wolfram zu vier- oder dreiwertigem reduziert ist, einerseits das komplexe Anion der Heteropolysäure zersetzt ist, andererseits eine Ausflockung der Wolframverbindungen und eine dadurch eintretende Verdünnung der Lösung nicht zu befürchten ist. Am besten eignete sich für diesen Zweck die leicht darstellbare 12-Wolframsäure-kieselsäure Marignacs, $H_6[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$, die auf 81.4 % WO_3 , nur 1.75 % SiO_2 enthält. Wird die Lösung dieser Säure elektrolytisch reduziert, so bleibt die geringe Menge Kieselsäure entweder kolloidal gelöst oder wird ausgeflockt und ist in keinem Fall bei der weiteren präparativen Verarbeitung der Lösungen hinderlich. Andre Heteropolywolframsäuren sind weniger gut anwendbar, da z. B. bei Reduktion von 12-Wolframsäure-phosphorsäure oder 12-Wolframsäure-borsäure die Phosphorsäure bzw. Borsäure in der Lösung bleibt und störende Nebenreaktionen hervorruft und die 12-Wolframsäure-aquosäure¹⁾ (Metawolframsäure) wesentlich schwerer darzustellen und in Lösung sehr viel weniger beständig ist.

Zur Elektrodreduktion der Wolframsäure-kieselsäure wurden jedesmal 20 g der Säure in 100 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.19) gelöst und diese Lösung an einer Quecksilberkathode elektrolytisch erschöpfend reduziert²⁾. Angewandt wurde folgende Apparatur, die sich bei der Darstellung von Verbindungen des dreiwertigen Urans durch A. Rose³⁾ und H. Loebel³⁾ schon früher gut bewährt hat.



Das Glasgefäß von obiger Form hat einen möglichst flachen Boden von ca. 10 cm Durchmesser und eine maximale Höhe von 7 cm. Durch den großen Tubus von 3 cm Durchmesser wird die Anode in dicht eingepaßtem Tondiaphragma eingeführt; die drei kleinen Tubusse von ca. 0.5—0.7 cm Durchmesser dienen der Kathodenzuleitung, einem eingeschmolzenen Platindrachte, zum Einleiten eines indifferenten Gasstromes und zur Ableitung der

der Kathodenzuleitung, einem eingeschmolzenen Platindrachte, zum Einleiten eines indifferenten Gasstromes und zur Ableitung der

¹⁾ Z. a. Ch. 70, 297, 418 [1911]; 74, 351 [1912]; 75, 141 [1912].

²⁾ Über die kathodische Reduktion von Wolframsäurelösungen wird demnächst berichtet werden.

³⁾ Z. a. Ch. 57, 236 [1908].

Gase. Als Anode dient ein Graphitpol; das Diaphragma wird mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure beschickt; die Kathode besteht aus einer ca. 0.3 cm hohen Quecksilberschicht, die den Boden des Gefäßes bedeckt. Der ganze Apparat wird während der Elektrolyse in Eiswasser gekühlt.

Elektrolysiert wurde bei einem Strome von 110 Volt mit ca. 3—4 Ampere Stromstärke, was einer ungefähren Stromdichte von 0.05 Ampere pro qcm Kathodenoberfläche entspricht. Die Lösung nimmt sofort eine ultramarinblaue Färbung an, die dann in Hellgrün, weiterhin in Braun und schließlich in Gelbgrün übergeht. Die vollständige Reduktion, die, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, bis zum dreiwertigen Wolfram fortschreitet, ist unter den angegebenen Verhältnissen nach ca. zehnstündiger Elektrolyse eingetreten. Die Lösung, die bei Beginn des Versuches ungefähr 16-prozentig an Wolframsäure war, ist nunmehr infolge der Verdünnung durch die von der Anode diffundierte Chlorwasserstoffsäure noch ungefähr 10-prozentig auf Wolframsäure berechnet. Der Verlauf der Reduktion kann durch gewichtsanalytische Wolframbestimmungen als Wolframsäure und gleichzeitige jodometrische Bestimmung der Wertigkeit in saurer Lösung ermittelt werden.

In der reduzierten Lösung wird möglichst schnell die Hauptmenge der Säure durch starkes Alkali abgestumpft, doch möglichst so, daß nicht alkalische Reaktion eintritt, da sich sonst Wolframoxyde ausscheiden, die sehr schwer wieder in Lösung gehen und dadurch die Ausbeute verschlechtern. Alsdann wird die noch stark sauer reagierende Lauge mit einem großen Überschuß von gepulvertem Kaliumcyanid versetzt — bei den angegebenen Mengenverhältnissen ungefähr 20—25 g — und auf dem Wasserbade eingeeengt.

Bei geeigneter Konzentration scheiden sich beim Erkalten große Mengen von Kaliumchlorid ab, von denen die Lösung abgesaugt wird.

Man erhält dieselbe Lösung, wenn man das von Olsson beschriebene Kaliumsalz $K_3W_2Cl_9$ in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Kaliumcyanid behandelt, doch ist naturgemäß hier die Ausbeute auf die angewandte Wolframsäure berechnet, angesichts der geringen Ausbeute an der Olssonschen Verbindung wesentlich schlechter.

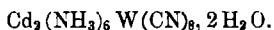
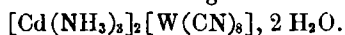
Die auf einem oder dem andren Wege erhaltene, stark alkalische Lauge hat eine tiefbraungelbe Färbung ganz gleich der bei der Darstellung des Molybdän-kaliumcyanides, $K_4Mo(CN)_6, 2H_2O$, beobachteten; sie enthält niedrige Wertigkeitsstufen des Wolframs, denn sie reduziert schwefelsaure Permanganat-Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, und das Wolfram ist offenbar in ihr stark komplex gebunden, denn es ist nur durch vollständiges Eindampfen mit Sal-

petersäure nach Vertreibung der gesamten Cyanwasserstoffsäure zu Abscheidung zu bringen.

Durch bloßes Einengen kann man jedoch aus dieser Lösung kein reines Doppelcyanid isolieren: während die Molybdänverbindung $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen leicht in großen Krystallen sich ausscheidet, ist die analoge Wolframverbindung so außerordentlich löslich, daß sie sich durch Krystallisation von den andren Salzen, die in der Darstellungslauge euthalten sind, nicht trennen läßt. Man mußte daher ein Schwermetall suchen, das mit dem Wolframcyanid-Komplex zwar ein schwer lösliches, mit Cyanid aber und Halogenen leicht lösliche Salze bildete. Für die Zwecke erwies sich das Cadmium als am besten geeignet.

Die braungelben Lösungen wurden mit einer konzentrierten Cadmiumsulfat-Lösung (ca. 5 g) versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert und einige Zeit auf dem Wasserbade schwach digeriert. Es schied sich, während die Lauge ihre braungelbe Farbe behielt, eine reichliche Menge eines mikrokrystallinischen, schmutzig-gelben Niederschlages ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Die Analysen ergaben, daß diese Substanz zwar Cadmium, Wolfram und Cyan enthielt, aber in wechselnden Mengen und offenbar durch Beimengungen verunreinigt war. Sie ist fast unlöslich in Säuren sowie in Wasser und zersetzt sich damit beim Erhitzen hydrolytisch unter Abscheidung brauner Oxyde oder Hydroxyde.

Dagegen geht sie, mit konzentriertem Ammoniak behandelt, größtenteils in Lösung und gibt, von einer kleinen Menge brauner Hydroxyde abfiltriert, eine klare, braungelbe Lauge. Sättigt man diese unter Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Gemisch mit Ammoniakgas, so krystallisieren fast quantitativ lange, goldgelbe Nadeln aus, die abgesaugt und in einer Ammoniak-Atmosphäre über Ätzalkali kurze Zeit getrocknet wurden. Sie geben an der Luft sehr schnell einen Teil ihres Ammoniak-Gehaltes ab, doch konnte immerhin, trotzdem die Analysen infolge dieser Zersetzlichkeit nicht gut stimmten, mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß das Cadmium-triammin-salz des Wolframcyanid-Anions vorliegt:



Ber. Cd 29.77, NH_3 13.51, W 24.37, CN 27.55.

Gef. » 29.22, » 12.70, 12.63, » 23.89, » 28.71.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge der Verbindung mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, das abgeschiedene Cadmiumcarbonat filtriert, in Salzsäure gelöst und als Sulfid gefällt und bestimmt. Das gelbe Filtrat der Cadmiumcarbonat-Fällung wurde unter Zusatz von Salpetersäure

zur Trockne verdampft und die abgeschiedene Wolframsäure abfiltriert, gegläht und gewogen. Ammoniak wurde titrimetrisch bestimmt und Cyan aus dem nach Dumas bestimmten Stickstoffgehalt berechnet.

Das Wolframcyanid-Anion, $[\text{W}(\text{CN})_6]^{IV}$, hat hiernach, wie erwartet wurde, eine ganz analoge Zusammensetzung wie das Molybdäncyanid-Anion: es ist mithin der zweite sehr beständige Komplex, der acht dem Zentralatom koordinierte Radikale enthält. Die Frage, ob hier auch dieselbe Anomalie in Bezug auf die Valenz auftreten werde wie beim Molybdän, ließ sich leicht entscheiden, da die oxydimetrische Titration mit Permanganat ganz einwandfrei verlief.

Gewogene Mengen des Salzes wurden mit Kaliumcarbonat gekocht, das klare, gelbe Filtrat des erschöpfend ausgewaschenen Cadmiumcarbonates wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ließ sich mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-Lösung sehr scharf titrieren. Nach Beendigung der Titration trübte sich die austitrierte schwach rosa gefärbte Lösung schnell durch ausgeschiedene Wolframsäure.

Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von $\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_6\text{W}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. für W^{IV} 2.14, für W^V 1.07 % O. Gef. 1.06, 1.05 % O.

Das Wolfram reagiert also hier entgegen der Forderung der Formel als fünfwertiges Element.

Blieb die Cadmium-triammin-Verbindung an der Luft stehen, so gab sie, wie erwähnt, einen Teil des Ammoniaks ab. Schneller geschah dies, wenn man das ganz unlösliche Salz mit kaltem Wasser auswusch, solange es noch Ammoniak abgab. Es verblieb dann das an der Luft ganz beständige, in den andren Eigenschaften der Cadmiumtriammin-Verbindung vollständig gleichende Cadmium-diammin, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{W}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cd 31.11, NH_3 9.44, W 25.53, CN 28.86, H_2O 4.99.

Gef. » 31.39, » 10.00, 10.14, » 25.15, » 30.08, » 4.03.

Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von W^V ber. 1.08 %, gef. 0.96 %.

Ließ man das Triammin oder Diammin einige Stunden unter wiederholtem Umrühren unter 1–2-prozentiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verwandelten sich die Nadeln in gelbe, mikroskopische, gut ausgebildete Prismen. Es entstand das ammoniakfreie Cadmiumsalz, das der früher von Rosenheim¹⁾ beschriebenen Molybdänverbindung $\text{Cd}_2[\text{Mo}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vollständig analog ist:

$\text{Cd}_2[\text{W}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cd 29.48, W 24.18, CN 27.35, H_2O 18.92.

Gef. » 29.41, » 23.80, » 27.74, » 19.00, 19.05.

¹⁾ Z. a. Ch. 54, 101 [1907].

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 130° ermittelt, wobei eine Zersetzung der Verbindung nicht eintrat.

Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von WV ber. 1.07 % O, gef. 1.06 % O.

Gewogene Mengen des Cadmiumsalzes wurden in einer Lösung suspendiert, welche die zur Abscheidung des Cadmiumcarbonats notwendige Menge Kaliumcarbonat enthielt. Es wurde gekocht, bis die Umsetzung vollständig war; die vom Cadmiumcarbonat abfiltrierte, hellgelbe Lösung wurde eingeeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Es schied sich ein hellgelbes, aus schönen mikroskopischen Prismen bestehendes Kaliumsalz ab, das ebenfalls der Molybdänverbindung vollständig analog zusammengesetzt ist.

$K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$. Ber. K 26.76, W 31.48, CN 35.59, H_2O 6.16.
Gef. » 27.03, » 31.14, » 35.24, » 6.63, 6.58.

Zur Alkali- und Wolframbestimmung wurde das Salz mit Salpetersäure wiederholt eingedampft, der Rückstand unter Zusatz von wenig Ammoniak gelöst und die Wolframsäure mit Quecksilberoxydulnitrat-Lösung und Quecksilberoxyd ausgefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde verglüht und die zurückbleibenden WO_3 gewogen. Aus dem Filtrat wurde Quecksilbersulfid niedergeschlagen und nach der Filtration desselben das Kalium als Sulfat zur Wägung gebracht.

Der Wassergehalt wurde durch Erwärmen auf 130° bestimmt. Dabei trat keine Zersetzung des Salzes ein, das unverändert in Wasser löslich blieb und wie die folgende Bestimmung zeigt, auch sein Reduktionsvermögen gegen Permanganat bewahrte.

Hieraus folgt, daß, ebenso wie früher bei den Molybdänverbindungen gezeigt wurde, der Wassergehalt der Salze auf die Struktur des komplexen Anions keinen Einfluß hat.

Sauerstoffverbrauch zur Oxydation von WV in $K_4W(CN)_8 \cdot H_2O$. Ber. O 1.37.
» » » » » » Gef. » 1.34.
» » » » » » entwässert. Salze. Ber. » 1.46.
» » » » » » Gef. » 1.48.

Aus dem Kaliumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzung leicht andre Salze des Wolframcyanid-Komplexes sowie die freie Wolframcyanwasserstoffsäure gewinnen, worüber später eingehender berichtet werden soll.

Die früher bei den Molybdäncyaniden beobachtete Abweichung von der Valenzregel hat sich, wie die vorstehenden Resultate zeigen, bei den Wolframcyaniden wiedergefunden und darf hiermit, da in diesen Falle gar keine analytischen Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden, als bewiesen betrachtet werden. Eine besondere Hypothese zur Erklärung dieser Abweichung aufzustellen, erscheint uns verfrüht; man muß danach streben, noch andre beständige Komplexverbindun-

gen mit acht dem Zentralatom des Komplexes koordinierten Gruppen zu finden und möglichst auch solche, die andre Radikale als den Cyanrest enthalten. Dann wird sich zunächst ermitteln lassen, ob diese Abweichung von der Valenzregel eine Folge dieser nach unseren bisherigen Erfahrungen ungewöhnlichen Anhäufungen von Radikalen oder Nebenvalenzen im Komplexen oder ob sie etwa mehr eine spezifische Eigenschaft der Cyanreste ist. Immerhin kann man erwägen, ob diese Erscheinungen sich vielleicht den heutigen Anschauungen über Valenz anpassen lassen.

Die Arbeiten A. Werners haben bewiesen, daß eine Erweiterung und Ausgestaltung der Valenzregel notwendig ist, und besonders seine grundlegenden Versuche über die optisch-aktiven Metallverbindungen haben gezeigt, daß die von ihm zuerst als Haupt- und Nebenvalenzen unterschiedenen Affinitätswirkungen, als Strukturelemente vollständig gleichartig, sich nur graduell unterscheiden. »Diesen graduellen Unterschied«, sagt er in seiner neuesten Rede bei Entgegennahme des Nobel-Preises¹⁾ »erblicke ich darin, daß der wechselnde Affinitätsbetrag, welcher einer Hauptvalenz entspricht, so groß ist, daß er genügt, um ein Elektron zu ketten, während der Affinitätsbetrag einer Nebenvalenz dafür zu klein ist.«

Die Fortentwicklung dieser experimentell wohlbegründeten Anschauungen führt logisch zu der Möglichkeit, daß unter gegebenen Verhältnissen die Affinitätsbeträge einer größeren Anzahl von Nebenvalenzen sich summieren und dieselbe Wirkung ausüben können, wie eine Hauptvalenz. Dieser Fall wird naturgemäß nur dann eintreten können, wenn die Träger der Nebenvalenzen außerordentlich fest gebunden sind und wenn weder durch Hydrolyse noch durch elektrolytische Dissoziation eine Abspaltung erfolgen kann, d. h. in außerordentlich stark komplexen Ionen. Solche ungewöhnlich beständigen Komplexe liegen sowohl im $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^-$ - wie im $[\text{W}(\text{CN})_6]^-$ -Ion vor; sie erscheinen ihrem chemischen Verhalten nach wesentlich stabiler als die Anionen der Blutlaugensalze und demnach wäre die Annahme wohl berechtigt, daß in dem Salze: $(\text{CN})_6 \equiv \text{W} \cdots (\text{NCK})_4$, die Summierung der Affinitätsbeträge der vier durch Nebenvalenzen gebundenen Cyanide die Anlagerung eines weiteren Elektrons am Zentralatom Molybdän bzw. Wolfram außer den vier schon durch Hauptvalenzen geketteten bewirkte, so daß dieses statt vier-fünfwertig reagierte. Unsere bisherige Art der Formulierung chemischer Verbindungen und Reaktionen kann allerdings einen solchen Vorgang nicht deutlich zum Ausdruck bringen. Bewährt sich diese Betrachtung

¹⁾ Die Naturwissenschaften **2**, 4 [1914].

tungsweise, so wäre sie eine weitere Bestätigung der aus der Werner'schen Koordinationslehre zu ziehenden Schlüsse.

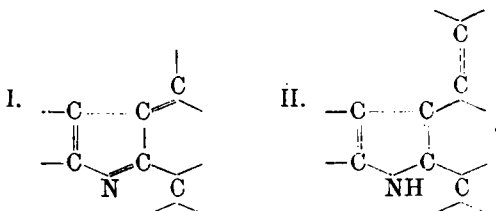
Eine andre Möglichkeit erwägt Werner selbst in der neuesten Auflage¹⁾ der »Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.« Er meint, daß die »Elektrochemische Seite der Hauptvalenz-Absättigung ein vom rein chemischen Vorgang verschiedener zweiter Vorgang ist, der ihn begleiten oder ihm folgen kann, aber nicht immer eintreten muß.« Er sagt dann weiter: »Für nicht dissoziierte Verbindungen ist aber ein Fall bekannt, welcher vielleicht dadurch seine Erklärung findet, daß Hauptvalenz und Elektrovalenz nicht übereinstimmen, nämlich das von A. Rosenheim genauer untersuchte Salz $K_4[Mo(CN)_8]$. Nach der chemischen Zusammensetzung sollte das Molybdän vierwertig sein: nach der experimentellen Bestimmung der nötigen Menge Oxydationsmittel, welche das Molybdän auf die sechswertige Stufe der Sauerstoffvalenz bringt, ist es aber fünfwertig, hätte also ein Elektron mehr abgegeben, als die chemische Zusammensetzung erwarten läßt.«

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

**59. O. Piloty, J. Stock und E. Dormann:
Zur Konstitution des Blutfarbstoffs; Dipyrrylmethan-Derivate
mit Farbstoff-Charakter.**

(Eingegangen am 26. Januar 1914.)

Vor einiger Zeit haben Piloty und Thannhauser²⁾ durch Reduktion des Bilirubins eine farblose Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}N_2O_3$ oder $C_{17}H_{24}N_2O_3$ erhalten, die sie Bilinsäure nannten und durch gelinde Oxydation³⁾ in eine intensiv gelb gefärbte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2O_3$, die sogenannte Dehydro-bilinsäure, verwandeln konnten. Die Autoren nahmen an, daß der Übergang der farblosen Bilinsäure in die gefärbte Dehydrobilinsäure durch Entstehung eines Systems von konjugierten Doppelbindungen zu erklären sei, wie folgende beide Schemata ausdrücken:



¹⁾ 3. Auflage [1913], S. 71. ²⁾ A. 390, 191. ³⁾ B. 45, 2393 [1912].