

### 134. Oscar Olsson: Über einen neuen Typus von komplexen Wolfram- und Molybdän-cyaniden.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 20. Februar 1914.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine Lösung von Kalium-wolframi-chlorid,  $K_2W_2Cl_6$ <sup>1)</sup>, bekommt man ein komplexes Wolfram-cyanid von der Zusammensetzung  $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ . Durch Überführung dieser Verbindung in das entsprechende Silbersalz und dessen Umsetzung mit verschiedenen Chloriden, sowie durch direkte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Metallsalzen wurde eine ganze Reihe von komplexen Wolframcyaniden dargestellt, die alle nach dem allgemeinen Typus  $Me_4W(CN)_8 \cdot xH_2O$  zusammengesetzt sind. Die dargestellten Alkaliverbindungen (K, Na,  $NH_4$ , Rb und Cs), sowie die Verbindungen der Erdalkalien (Ca, Sr und Ba) sind in Wasser leicht löslich, etwas schwerer löslich ist das Thalliumsalz und noch mehr das Cadmiumsalz, während die krystallinischen Mangan- und Zinkverbindungen in Wasser ganz unlöslich sind. Auch die entsprechende Säure  $H_4W(CN)_8 \cdot 6H_2O$  wurde durch Zersetzen des amorphen, hellgelben Silbersalzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Einleiten gasförmigen Chlorwasserstoffs bis zur Sättigung unter kräftigem Kühlen mit Eis-Kochsalz als feine, gelbe Krystallnadeln erhalten, die sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich sind. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen sind rot, die mehr verdünnten gelb; sie reagieren gegen Lackmus neutral und enthalten das sehr stark komplexe Anion  $W(CN)_8$ <sup>2)</sup>.

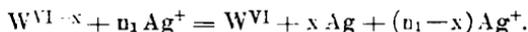
<sup>1)</sup> B. 46, 566 [1913].

<sup>2)</sup> Die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner Untersuchung über die komplexen Cyanide des vierwertigen Wolframs wurden schon am 3. Oktober 1913 in einem Vortrag in Kemiska Sektionen af Naturvetenskapliga Student-sällskapet mitgeteilt. Eine ausführliche Darstellung wird bald an anderer Stelle gegeben werden.

Nachträgliche Bemerkung. Im Heft 2 der Berichte (392 [1914]) befindet sich eine Abhandlung von A. Rosenheim und E. Dehn über Wolframcyanide. Die bisher von diesen Forschern auf andrem Wege erhaltenen Verbindungen scheinen mit den von mir dargestellten vierwertigen Wolframcyaniden völlig übereinzustimmen. Sie haben zuerst ein Cadmium-amminsalz,  $Cd_2(NH_3)_6W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ , und aus diesem ein Cadmium-Salz,  $Cd_2W(CN)_8 \cdot 8H_2O$  bekommen, durch dessen Zersetzung mit Kaliumcarbonat sie die oben erwähnte, von mir aus  $K_2W_2Cl_6$  erhaltene Kaliumverbindung darstellen konnten. Gemäß ihrem Verhalten gegen Permanganat werden diese Verbindungen als Derivate fünfwertigen Wolframs betrachtet und somit als eine Ausnahme der Valenzregel bezeichnet, was wohl nach meinen bisherigen Untersuchungen nicht zutrifft.

Ihrer Zusammensetzung nach sollten diese Verbindungen Derivate des vierwertigen Wolframs sein. Versucht man jedoch die Oxydationsstufe in gewöhnlicher Weise durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen, so verläuft die Titrierung zwar sehr glatt, die anfangs gelbe Lösung wird immer schwächer gefärbt, bis sie ganz farblos erscheint, und der Endpunkt der Titrierung ist völlig scharf, aber es ergeben sich Werte der aufgenommenen Sauerstoffmenge, die exakt auf fünfwertiges Wolfram stimmen, d. h. zwei Atome Wolfram nehmen ein Atom Sauerstoff auf; dies selbstverständlich unter Voraussetzung, daß Wolfram von Kaliumpermanganat wirklich in Wolframsäure oxydiert wird, was bei den tieferen Oxydationsstufen des Wolframs bisher stets gefunden wurde<sup>1)</sup>. Die Anwesenheit von Cyanionen hatte, wie besondere Versuche mit dreiwertigen Wolframchloriden zeigten, keine störende Einwirkung auf die Titrierung niedrigerer Wolframverbindungen mit Permanganat. Da das Vorhandensein fünfwertigen Wolframs sich mit der analytisch sichergestellten Formel  $Me_4W(CN)_3$  nicht in Einklang bringen ließ, wurde zunächst versucht, die Oxydationsstufe des Wolframs durch 10–12-stündiges Erhitzen auf 140–160° im Einschlußrohr mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung festzustellen.

Die sich hierbei abspielende Reaktion kann schematisch, wie folgt, geschrieben werden:

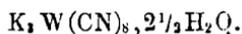


Die ausgeschiedenen Silbermengen gaben für  $x$  folgende Werte:  $x = 1.78, 1.74, 1.88, 1.66$ . Hieraus ergibt sich für  $n$  in  $WO_n$   $n = 2.11, 2.13, 2.06, 2.17$ . Obwohl die Versuche keine gute Übereinstimmung zeigten, ist es wohl nach diesem Befund entschieden, daß diese komplexen Wolframcyanide als Derivate des vierwertigen Wolframs aufzufassen sind. Es blieb aber noch die Frage übrig, warum bei der Titration mit Kaliumpermanganat nur die Hälfte der Sauerstoffmenge aufgenommen wurde, die man unter der Voraussetzung, daß Wolfram von Permanganat in Wolframsäure übergeführt wird, hätte finden müssen. Ein näheres Studium der Reaktion zwischen Permanganat und Kaliumwolframcyanid machte es nun sehr wahrscheinlich, daß dabei Wolfram nicht in Wolframsäure, sondern zu einer stark komplexen Verbindung des fünfwertigen Wolframs oxydiert wird, die von Kaliumpermanganat nicht weiter angegriffen wird. Es wurde erstens festgestellt, daß bei der Oxydation in saurer Lösung kein Cyanwasserstoff wahrgenommen werden konnte; zweitens, daß sich aus der mit

<sup>1)</sup> B. 46, 571 [1913].

Permanganat oxydierten Lösung keine Wolframsäure abschied, wie es z. B. beim Titrieren der in einer vorigen Mitteilung untersuchten Halogenverbindungen stets der Fall ist<sup>1)</sup>, ja die Wolframsäure konnte nicht einmal durch einen Überschuß von Bariumchlorid ausgefällt werden; im letzteren Falle erhält man nur einen Niederschlag von Bariumsulfat.

Wird eine schwefelsaure Wolframcyanid-Lösung mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat titriert und dem Tageslicht ausgesetzt, so verschwindet die Rosafarbe bald, und die Lösung nimmt wieder die gelbe Farbe des  $W(CN)_8^{4-}$ -Ions an. Wird eine gleichfalls mit Permanganat oxydierte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so wird sie reduziert, und es bildet sich wieder das gelbe, vierwertige Wolframcyanion. Wasserstoffsperoxyd oxydiert erst in der Wärme, aber die Reaktion verläuft nicht quantitativ, und bei der Verwendung von überschüssigem Perhydrol bekommt man zwar vorübergehend eine farblose Lösung, die aber sofort eine rotviolette Farbe annimmt. Chlorwasser oxydiert sehr leicht, aus der Lösung konnte aber keine einheitliche Verbindung isoliert werden. Durch Versetzen der mit Kaliumpermanganat oxydierten Cyanidlösung mit überschüssigem Silbernitrat und Zersetzen des hierbei gebildeten Niederschlags mit Kaliumchlorid gelang es endlich, aus der Lösung ein komplexes Cyanid des fünfwertigen Wolframs zu isolieren:



Eine Lösung von 5 g Kaliumwolframcyanid wurde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit Kaliumpermanganat bis zur Rosafarbe oxydiert und sofort mit einer Lösung von 6 g Silbernitrat versetzt, wobei ein roter, schwerer Niederschlag abgeschieden wurde. Dieser wird 8–10-mal mit Wasser dekantiert, aufs Filter genommen, und mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Reaktion auf Silber oder Schwefelsäure gibt. Während aller dieser Operationen ist die Einwirkung des Tageslichtes sorgfältig zu vermeiden. Der vom Waschwasser so vollständig wie möglich befreite Niederschlag wird mit einer konzentrierten Lösung von 1.5 g Kaliumchlorid zersetzt, die farblose Flüssigkeit vom Chlorsilber filtriert, auf dem Wasserbade unter fortwährendem Ausschluß des Tageslichts bis zur beginnenden Abscheidung kleiner gelber Krystalle eingedampft. Darauf wurde die Lösung abgekühlt und der Krystallisation überlassen. Die Verbindung krystallisiert in kleinen hellgelben Krystallen, die zwischen Fließpapier getrocknet wurden. Über Schwefelsäure aufbewahrt, sind die Krystalle ziemlich beständig;

<sup>1)</sup> B. 46, 571 [1913].

auch in feuchter Luft verändern sie sich nicht, wenn man sie sorgfältig vor Tageslicht schützt. Werden sie aber in feuchter Luft der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so werden sie schnell von einer blauvioletten Schicht überzogen und geben mit Wasser eine rotviolette Lösung, die bald wieder farblos wird.

Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Wolframs wurde teils mit Kaliumpermanganat titriert, wodurch die Abwesenheit von etwaigem vierwertigem Wolframcyanid festgestellt werden konnte, teils mit ammoniakalischer Silberlösung im Einschlußrohr auf 140—150° erhitzt. Zur Analyse wurde die Substanz mit konzentrierter Salpetersäure mehrmals eingedampft, Wolfram als Wolframsäure und Kalium als Kaliumsulfat bestimmt.

0.3271 g Sbst.: 0.1361 g  $WO_3$ , 0.1564 g  $K_2SO_4$ . — 0.2130 g Sbst.: 36.7 ccm N (17°, 752 mm). — 0.4629 g Sbst. verlor bei 105° 0.0374 g  $H_2O$ . — 0.2144 g Sbst. verbrauchte weniger als 0.03 ccm 0.1-n.  $KMnO_4$ . — 0.4562 g Sbst. gab bei 140—150° 0.1083 g Ag.

$K_3W(CN)_8, 2\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. W 33.18, K 21.18, N 20.21,  $H_2O$  8.12.

Gef. » 33.00, » 21.47, » 20.07, » 8.08.

Betreffs der Wertigkeitsbestimmung des Wolframs ergab sich also mit Silberlösung der Wert  $x = 1.22$ , woraus  $n$  (in  $WO_n$ ) = 2.39, also entsprechend der Oxydationsstufe  $W_2O_{4.78}$ , also sehr nahe  $W_2O_5$ . Die Ursache, daß etwas zu viel Silber ausgeschieden wird, liegt wahrscheinlich darin, daß die fünfwertigen Cyanide in ammoniakalischer Lösung teilweise wieder in vierwertige Verbindungen übergehen.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und kann daraus umkrystallisiert werden. Die sehr konzentrierte wäßrige Lösung ist gelb, wird beim Verdünnen farblos und reagiert gegen Lackmus neutral. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, scheinen die Lösungen allmählich unter Bildung vierwertiger Cyanide zersetzt zu werden.

Gegen verdünnte Säuren sind die Lösungen ziemlich beständig, von konzentrierter Salpetersäure werden sie in der Hitze unter Abscheidung von Wolframsäure völlig zerteilt. Sie geben mit Cuprisalzen einen grünen, mit Silbersalzen einen roten Niederschlag, dagegen werden sie von Blei-, Cadmium- oder Mangano-Salzen nicht gefällt.

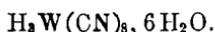
Die Verbindung gibt sehr leicht Additionsprodukte. So bekommt man mit 1 Mol. Kaliumchlorid eine in dünnen Prismen krystallisierende Verbindung von sehr schöner roter Farbe, welcher die Zusammensetzung  $K_3W(CN)_8, KCl, 5H_2O$  zukommt. Dieses Additionsprodukt bekommt man leicht, wenn Kaliumchlorid und fünfwertiges Wolframcyanid in einer Lösung zusammentreten; daher muß man bei der Darstellung von  $K_3W(CN)_8, 2\frac{1}{2}H_2O$  stets einen Überschuß der

Silberverbindung verwenden. Das Additionsprodukt gibt sein Krystallwasser sehr leicht ab, wobei seine Farbe von Rot in Hellgelb übergeht.

$K_3W(CN)_8, KCl, 5H_2O$ . Ber. W 27.32, K 23.23, N 16.62,  $H_2O$  13.36.  
Gef. » 27.01, » 23.62, » 16.51, » 13.30.

Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chloriden anderer Metalle ist eine ganze Reihe dieser komplexen Cyanide dargestellt und untersucht worden, wovon an dieser Stelle nur die folgenden erwähnt werden sollen:  $Na_3W(CN)_8, 4H_2O$ ,  $Rb_3W(CN)_8, 2H_2O$ ,  $Cs_3W(CN)_8, 2H_2O$ ,  $Ba_3[W(CN)_8]_2, 10H_2O$  und  $Sr_3[W(CN)_8]_2, 11H_2O$ .

Von etwas größerem Interesse ist vielleicht die Darstellung der freien Säure:



Das Silbersalz wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die so erhaltene schwach gelb gefärbte Lösung unter starker Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Es scheiden sich rote Krystallnadeln ab, die durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit und dann auf Ton getrocknet wurden. Während des Trocknens verloren die Krystalle ihre rote Farbe und wurden orangegeb. Es bildet sich nämlich bei der Darstellung zuerst eine rote Additionsverbindung zwischen der Säure und Chlorwasserstoff, die jedoch beim Trocknen an der Luft ihren Chlorwasserstoff schnell abgibt. Um die Verbindung völlig von Chlorwasserstoff zu befreien, wurde sie kurze Zeit über Ätzkali im Vakuum aufbewahrt. In trockener Luft ist die Säure ziemlich beständig; in feuchter Luft und dem Tageslichte ausgesetzt, zerfließt sie in eine blauviolette Flüssigkeit. Beim Stehen über Schwefelsäure gibt sie Wasser ab und färbt sich dabei rotbraun. Stellt man die so getrocknete Säure in der Luft unter Ausschluß des Sonnenlichts, so nimmt sie wieder Wasser auf und färbt sich orangegeb.

$H_3W(CN)_8, 6H_2O$ . Ber. W 36.56, N 22.27.  
Gef. » 36.49, » 22.09.

Ganz analog mit den komplexen Cyaniden des vierwertigen Wolframs,  $Me_4W(CN)_8, xH_2O$ , ist das zuerst von Chilesotti<sup>1)</sup> dargestellte Molybdäncyanid,  $K_4Mo(CN)_8, 2H_2O$ , das später von Rosenheim<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht wurde. Durch Umsetzung der Kaliumverbindung mit Salzen anderer Metalle konnte Rosenheim eine ganze Reihe komplexer Molybdäncyanide darstellen, denen allen die allgemeine Formel  $Me_4Mo(CN)_8, xH_2O$  zukommt. Beim Titrieren mit Kaliumpermanganat ergab sich nun die-

<sup>1)</sup> G. 34, 2, 497 [1904].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 49, 148 [1906]; 54, 97 [1907]; 65, 166 [1909]; 66, 95 [1910].

selbe Anomalie wie bei den analogen vierwertigen Wolframcyaniden: zwei Atome Molybdän nahmen ein Atom Sauerstoff auf. Ein ähnliches Resultat wurde erzielt, wenn die Verbindungen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung im Einschlußrohr erhitzt wurden: für jedes Atom Wolfram wurde ein Atom Silber ausgeschieden. Nach diesem Befund müßten die Verbindungen vom Typus  $\text{Me}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  als Derivate des fünfwertigen Molybdäns betrachtet werden; aber alle Versuche, dies mit der Valenztheorie in Einklang zu bringen, waren vergeblich<sup>1)</sup>. Da diese Molybdäncyanide eine weitgehende Analogie mit den von mir dargestellten vierwertigen Wolframcyaniden zeigten, war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß der Widerspruch in derselben Richtung wie beim Wolfram zu lösen sei, nämlich so, daß Molybdän von Kaliumpermanganat nicht in Molybdänsäure, sondern in ein stark komplexes Cyanid des fünfwertigen Molybdäns übergeführt wird.

Um dies zu bestätigen, wurde eine Lösung von 5 g Kaliummolybdäncyanid mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat oxydiert. Hierzu setzt man sofort eine Lösung von 8 g Silbernitrat, wobei sich ein rotbrauner Niederschlag abscheidet. Nach acht- bis zehnmaligem Dekantieren wurde der Niederschlag aufs Filter genommen, vollständig ausgewaschen und mit einer konzentrierten Chlorkalium-Lösung zersetzt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung besitzt eine gelbe Farbe, die beim Zusatz eines Tropfens 0.1-n. Kaliumpermanganat sofort in Rosa übergeht. Sie enthält somit kein vierwertiges Molybdäncyanid. Die neutral reagierende Lösung scheint doch weniger beständig zu sein als die entsprechende Wolframcyanid-Lösung. Beim Verdunsten auf dem Wasserbade wird sie nämlich unter Abscheidung von Molybdänsäure und wahrscheinlicher Rückbildung des vierwertigen Molybdäncyanids zersetzt, denn die so erhaltene sauer reagierende Lösung reduziert in beträchtlicher Menge Kaliumpermanganat.

Kupferniträt fällt aus der gelben Lösung schwach grüne, fettglänzende Krystalle, Cadmiumsulfat gibt einen gelbweißen, krystallinischen Niederschlag. Obwohl bisher weder diese Verbindungen näher untersucht sind, noch das Kaliumsalz aus ihrer Lösung isoliert ist, dürfte es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß diese Verbindungen zu einer den fünfwertigen Wolframcyaniden entsprechenden Reihe komplexer Cyanide des fünfwertigen Molybdäns gehören. Schon jetzt kann daher wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, daß die Verbindungen  $\text{Me}_4\text{Mo}(\text{CN})_8, x\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 66, 95 [1910].

Derivate des vierwertigen Molybdäns sind, und daß die Anomalie bei der Wertigkeitsbestimmung auf die Bildung eines stark komplexen fünfwertigen Molybdäncyanids zurückzuführen ist, das gegen Kaliumpermanganat-Lösung sehr beständig ist. Die fortgesetzten Untersuchungen werden dies wohl bestätigen.

#### Zusammenfassung.

Aus  $K_2W_2Cl_9$  wurde eine ganze Reihe von komplexen Cyaniden des vierwertigen Wolframs dargestellt, die mit den vorher bekannten Molybdäncyaniden vom Typus  $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$  analog sind.

Beim Titrieren dieser Verbindungen mit Kaliumpermanganat werden sie nicht in Wolframsäure, sondern in komplexe fünfwertige Wolframcyanide von dem allgemeinen Typus  $Me_3W(CN)_8 \cdot xH_2O$  übergeführt. Eine ganze Reihe dieser Verbindungen wurde dargestellt.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anomalie bei der Wertigkeitsbestimmung des Molybdäns mit Permanganat in den komplexen Cyaniden vom Typus  $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$  auf die Bildung fünfwertiger komplexer Molybdäncyanide zurückzuführen ist, und daß somit die Verbindungen  $Me_4Mo(CN)_8 \cdot xH_2O$  im Einklang mit den Forderungen der Valenztheorie als Derivate des vierwertigen Molybdäns aufzufassen sind.

Weitere Studien, speziell über die komplexen fünfwertigen Wolfram- und Molybdäncyanide, sowie über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den vier- und fünfwertigen Wolfram- bzw. Molybdäncyaniden möchte ich mir vorbehalten.

Upsala, Chem. Universitätslaboratorium, den 16. Februar 1914.

#### 135. Th. Zincke und C. Ebel: Über 1-Phenol-3-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 7. März 1914.)

Das 1.3-Phenol-mercaptan oder Monothio-resorcin ist bis jetzt kaum untersucht worden. Szathmary<sup>1)</sup> beschreibt das Bleisalz des Mercaptans, das Mercaptan selbst hat er nicht isoliert. Kehrman und Sava<sup>2)</sup> haben einige Salze des Methyläthers des 1.3-Phenol-dimethyl-sulfoniumhydroxyds dargestellt. Weitere Untersuchungen liegen nicht vor.

<sup>1)</sup> B. 43, 2485 [1910], die von Szathmary benutzte Bezeichnung »Oxythio-resorcin« für das 1.3-Phenolmercaptan habe ich schon früher zurückgewiesen (B. 44, 185 [1911]).

<sup>2)</sup> B. 45, 2895 [1912].