

**145. Arthur Rosenheim und Eitel Dehn:
Die Cyanide des Wolframs und Molybdäns.**

Die Wertigkeit der Zentralatome in ihren komplexen Anionen.

[X. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.]

(Eingegangen am 24. Juni 1915.)

Die eingehendere Durcharbeitung¹⁾ der in der vorigen Mitteilung²⁾ beschriebenen Darstellungsmethoden der von uns aufgefundenen Wolframcyanide hat zu einigen Verbesserungen geführt, die diese Verbindungen leichter zugänglich macht. Wir erhielten Lösungen des Wolframkaliumcyanids durch Zusatz von Kaliumcyanidlösung zu elektrisch stark reduzierten salzsauren Lösungen der Wolframsäure-Kieselsäure in bester Ausbeute. Weniger vorteilhaft war die Einwirkung von Kaliumcyanidlösung auf die von Olsson³⁾ entdeckte Verbindung $K_3W_2Cl_9$, da diese bisher nur in sehr schlechter Ausbeute zu erhalten war. Die Darstellungsweise dieses letzteren Salzes konnte nun folgendermaßen verbessert werden:

In ein Liter rauchende Chlorwasserstoffsäure, die auf ungefähr 90° erhitzt ist, wird schnell unter kräftigem Durchschütteln eine Aufschlammung von 50 g K_2WO_4 in 15—20 ccm Wasser eingetragen. Es geht fast alles in Lösung und diese wird bei ungefähr 60° mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit 30 g granuliertem Zinn reduziert.

Die Lösung hat nach 1½ Stunden eine bräunlichgrüne Färbung angenommen; sie wird unter starker Eiskühlung wieder mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann mehrere Tage im verschlossenen Kolben bei 0° sich selbst überlassen. Nach 2 Tagen hatten sich 26—28 g $K_3W_2Cl_9$ ausgeschieden; dies entspricht einer Ausbeute von 55 %, während Olsson früher nur 15 % erhielt.

Endlich gelang es noch eine andere bequem zugängliche Wolframverbindung darzustellen, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Wolframcyanide dienen kann. A. Rosenheim und M. Koß⁴⁾ haben durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Molybdäntrioxyd und Behandlung der tiefroten Lösung mit Pyridin die Verbindung des fünfwertigen Molybdäns $Mo(OH)_2(SCN)_3 \cdot (C_5H_5N)_3$ erhalten, aus der die Molybdäncyanide in großer Ausbeute gewonnen werden konnten. Die entsprechende Verbindung des Wolframs ist folgendermaßen zugänglich.

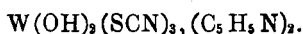
¹⁾ E. Dehn, Inaug.-Dissert., Berlin 1915.

²⁾ B. 47, 392 [1914].

³⁾ B. 46, 566 [1913].

⁴⁾ Z. a. Ch. 49, 148 [1906].

Man löst 10 g Natriumparawolframat und ungefähr 25 g Natriumrhodanid in 200 ccm Wasser und säuert die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) durch allmähliche Zugabe kleiner Teile der Säure unter starkem Rühren an. Die Lösung bleibt bei vorsichtigem Zusatz der Säure klar und nimmt erst eine bräunlichrote, dann eine gelblichgrüne Färbung an. Versetzt man sie nunmehr derart mit kleinen Mengen von Pyridin, daß sie stets stark sauer bleibt, so fällt ein dunkelgrünes Öl aus, das beim Stehen bei 0° zu einer dunkelgrünen Krystallmasse erstarrt; diese wird durch Dekantieren mit kaltem Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.



Ber. W 33.43, S 17.48, C 28.34, H 2.20, N 12.73.

Gef. > 33.70, 33.29, > 17.23, > 27.84, > 2.31, > 12.40.

Die Wertigkeitsbestimmung des Wolframs mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ergab unter der Annahme, daß fünfwertiges Wolfram vorliege:

Ber. Ag 19.60. Gef. Ag 20.18.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man andere Salze des niedrigwertigen Wolframs mit Alkalirhodaniden behandelt. So löst sich z. B. Wolframdijodid WJ_2 , das in Wasser ganz unlöslich ist, mit grüner Farbe in wäßrigen Alkalirhodanidlösungen. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man bei Zusatz von Pyridin das oben beschriebene Salz.

Diese Verbindung löst sich nun mit Leichtigkeit in wäßriger Kaliumcyanidlösung und ergibt erst eine blau gefärbte Lösung, die nach kurzem Erwärmen eine tiefgelbe Farbe annimmt. Aus dieser Lösung kann man nach der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Methode das Cadmiumsalz $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ ausfällen.

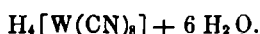
In Ergänzung der früheren Versuche wurde das äquivalente Leitvermögen des Salzes $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25° bestimmt. Die erhaltenen Werte sind, wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt, fast identisch mit den von Rosenheim¹⁾ bei der Bestimmung des Leitvermögens von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Zahlen:

	v:	32	64	128	256	512	1024.
$\frac{1}{4} \text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} \lambda:$		118.8	130.0	140.6	149.5	159.8	165.8.
$\frac{1}{4} \text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} \lambda:$		118.7	127.8	138.5	149.4	161.4	167.7.

Aus dem Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in vollständig analoger Weise, wie es früher für die Molybdäncyanwasserstoffsäure angegeben ist, die Wolframcyanwasserstoffsäure dargestellt.

¹⁾ Z. a. Ch. 54, 99 [1907].

Eine sehr konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes ergibt bei Zusatz von rauchender Salzsäure und starker Abkühlung einen krystallinischen Niederschlag, der aus einem Gemenge der freien Säure und Kaliumchlorid besteht. Dieser Niederschlag wird mit wenig absolutem Alkohol in der Wärme behandelt und der gelbe alkoholische Auszug mit Äther versetzt. Das ausfallende gelbe Öl erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch; der Krystallkuchen wird in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung die Säure als hellgelbes Krystallpulver gefällt, das auf Ton im Vakuum über Ätzkali kurze Zeit getrocknet und von Salzsäure befreit wird.



Ber. W 36.49, N 22.23,
Gef. » 35.93, 36.26, 36.30, » 21.81, 22.15.

Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit einer Thallionitratlösung, so krystallisiert das Thalliumsalz in langen gelben Nadeln aus.



Ber. Tl 67.56, W 15.24, CN 17.22.
Gef. » 67.54, 67.28, » 15.57, 14.82, » 17.39.

Diese Verbindungen entsprechen in allen Einzelheiten den früher untersuchten Salzen¹⁾ der Molybdäncyanwasserstoffsäure; das bestätigen auch die Untersuchungen von O. Olsson²⁾, der gleichzeitig mit uns die Wolframcyanide darstellte und in einer gründlichen Arbeit unsere Ergebnisse erweiterte. Es gelang ihm weiterhin, aus den mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösungen dieser Verbindungen Salze einer Säure $H_4[W(CN)_6] + 6 H_2O$ zu isolieren³⁾, die an und für sich recht beständig, nur durch das Tageslicht außerordentlich schnell reduziert werden und dann wieder in Verbindungen der ersten Reihe übergehen⁴⁾.

Diese sehr schöne Beobachtung erklärt scheinbar die Anomalie, die wir in dem Verhalten der Wolframcyanide und früher bei den entsprechenden Molybdäncyaniden in schwefelsaurer Lösung gegen

¹⁾ Z. a. Ch. 49, 148 [1906]; 54, 97 [1907]; 65, 166 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. 88, 49 [1914].

³⁾ B. 47, 917 [1914].

⁴⁾ Die eigentümliche Einwirkung des Lichtes auf die mit Permanganat austitrierten Lösungen des Salzes $K_4Mo(CN)_6 + 2 H_2O$ haben Rosenheim, Garfunkel und Kohn (Z. a. Ch. 65, 169 [1909]) schon eingehend studiert. Diese Tatsache ist offenbar Olsson entgangen; denn er erwähnt sie nirgends, trotzdem er in der experimentellen und analytischen Durchführung seiner Versuche über Wolframcyanide sehr weitgehend dem Vorbilde der älteren Arbeiten über Molybdäncyanide folgt.

Kaliumpermanganat festgestellt hatten. Die beiden Verbindungsreihen $R_4[Mo(CN)_8]$ und $R_4[W(CN)_8]$, die nach ihrer Zusammensetzung vierwertiges Molybdän und Wolfram enthalten mußten, verbrauchten bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat nur ein Äquivalent Sauerstoff. Da bei allen bisher bekannten Verbindungen des Molybdäns und Wolframs die Oxydation durch Permanganat derart verläuft, daß Verbindungen der sechswertigen Elemente gebildet werden und diese Reaktion wie Rosenheim bei Molybdänverbindungen und neuerdings Olsson bei Wolframverbindungen gezeigt hat, durch Anwesenheit von Cyanionen nicht beeinträchtigt wird, so glaubten wir, daß auch bei der Titration von $R_4[Mo(CN)_8]$ und $R_4[W(CN)_8]$ MoO_3 bzw. WO_3 entstehen müsse, und daß mithin die ursprünglichen Verbindungen entgegen der Formel fünfwertiges Molybdän bzw. Wolfram enthielten. Wir hielten es für möglich, daß diese Anomalie auf eine Wirkung der durch Nebenvalenzen im Komplex gebundenen Gruppen zurückzuführen sei.

Die Darstellung der Verbindungen $R_3[W(CN)_8]$ durch Olsson zeigt nun, daß in saurer Lösung das Anion $[W(CN)_8]^{3-}$ zu $[W(CN)_8]^{4-}$ oxydiert wird und daß in den Lösungen, die die fertig gebildeten $[W(CN)_8]^{3-}$ - bzw. $[Mo(CN)_8]^{3-}$ -Ionen enthalten, die Oxydation bei der Entstehung der komplexen Anionen, die fünfwertiges Wolfram bzw. Molybdän enthalten, stehen bleibt und mithin merkwürdigerweise anders verläuft als in Lösungen, die neben niedrigwertigem Wolfram und Molybdän Cyanionen enthalten. Die beiden Verbindungsreihen stehen, wie Olsson sagt, in demselben Verhältnis wie Ferro- und Ferricyanionen zu einander.

Diese Beobachtungen konnten wir vollständig bestätigen und damit wäre diese Anomalie scheinbar aufgeklärt, wenn nicht in einem anderen wichtigen Punkte Widersprüche beständen.

Zur Wertigkeitsbestimmung von Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen ist vielfach die Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angewendet worden, wobei die Metalle allgemein in die beständigste Wertigkeitsstufe übergeführt und die äquivalente Menge metallischen Silbers abgeschieden wird. Hierbei werden das Molybdän bzw. Wolfram auch in den Cyaniden vollständig zu sechswertigem Molybdän und Wolfram oxydiert und in den wasserklaren, vom ausgeschiedenen Silber abfiltrierten Lösungen kann man molybdänsaures und wolframsaures Silber leicht nachweisen.

Bei Anwendung dieses Verfahrens zur Wertigkeitsbestimmung des Wolframs in $K_4W(CN)_8 + 2H_2O$ mußten zwei Äquivalente $Ag = 36.92\%$ gefunden werden, falls das Wolfram tatsächlich vierwertig war. Olsson¹⁾

¹⁾ Z. a. Ch. 88, 59 [1914].

erhielt sowohl bei diesem Salze wie bei $\text{Na}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{O}$ zwar schwankende und zu niedrige Werte, erklärte dieselben aber dadurch, daß metallisches Silber beim Auswaschen mit heißem Ammoniak in Lösung gehen soll, und folgerte auch aus ihnen, daß W^{IV} in den Verbindungen enthalten sei.

Im Widerspruch zu diesem Ergebnisse hatte Rosenheim¹⁾ bei der Untersuchung von $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit demselben Verfahren die Anwesenheit fünfwertigen Molybdäns bewiesen zu haben geglaubt.

0.5686 g $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ergaben 0.1202 g Ag = 21.13 %.

Ber. für Mo^{V} : 21.77 % Ag.

Er beobachtete ganz im Gegensatz zu Olsson, daß im allgemeinen zu hohe Werte für Silber gefunden werden, woraus sich eine zu niedrige Wertigkeitsstufe des Molybdäns berechnet; das gebildete Silbermolybdänat ist sehr wenig löslich in Ammoniak und läßt sich von dem ausgeschiedenen metallischen Silber nur schwer trennen. Eine Löslichkeit des Silbers in Ammoniak, die analytisch in Betracht gezogen werden müßte, konnte dagegen nicht festgestellt werden.

Neuerdings haben J. Bellucci und R. Corelli²⁾ dieselbe Methode zur Bestimmung der Wertigkeit des Nickels in Doppelcyaniden des einwertigen Elementes verwendet. Auch sie beklagen die Fehlerquellen des Verfahrens und erhalten im allgemeinen zu hohe Werte für Silber und daraus berechnet eine zu niedrige Wertigkeit des Nickels.

Angesichts dieser verschiedenartigen Urteile wurde zunächst die Brauchbarkeit des Verfahrens an metallischem Wolfram und Molybdän geprüft, und dazu die reinsten Präparate dieser Metalle, wie sie gegenwärtig für die Zwecke der Glühlampen-Industrie in den Handel kommen, verwendet. Der Sauerstoffgehalt und damit das Reduktionsvermögen der Präparate wurde dadurch bestimmt, daß gewogene Mengen durch Glühen in WO_3 bzw. MoO_3 übergeführt wurden. Als dann wurden einzelne Proben mit einem starken Überschusse von ammoniakalischer Silbernitratlösung teilweise im Einschlußrohre auf 140° erhitzt oder in einem Becherglase im Niederdruck-Autoklaven ungefähr vier Stunden lang derselben Temperatur ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus schwammigem, metallischem Silber und geringen Mengen weißer Krystalle der Ammine von Silberwolfram bzw. Silbermolybdänat. Durch andauerndes Auskochen mit Ammoniak konnten letztere in Lösung gebracht werden; das verbleibende Silber wurde abfiltriert zur Wägung gebracht, dann in einigen Fällen nochmals in Salpetersäure gelöst und auf seine Reinheit geprüft, indem entweder Silberchlorid gefällt und nochmals gewogen wurde oder im

¹⁾ Z. a. Ch. 65, 166 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. 86, 92 [1914].

Filtrat desselben auf die Anwesenheit von Wolframsäure bezw. Molybdänsäure geprüft wurde. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Wolfram I bezw. Molybdän I sind die käuflichen reinsten Metalle in Pulverform. Wolfram II bezw. Molybdän II dieselben Präparate nach nochmaliger Reduktion im Wasserstoffstrome.

Wolfram I:

0.7283 g	nahmen auf 0.1814 g.	O = 24.9 %.	Ber. 26.08 %.
0.2234 »	ergaben 0.7557 g Ag.	Ber. 0.7503 g.	Diff. + 0.72 %.
0.1771 »	» 0.6047 » ».	» 0.5948 g.	» + 1.66 ».
0.3949 »	» 1.7758 » AgCl.	Ber. 1.7624 g.	Diff. + 0.76 %.

Wolfram II.

0.6828 g	nahmen auf 0.2760 g.	O = 25.80 %.	Ber. 26.08 %.
0.2848 »	ergaben 0.9930 g Ag.	Ber. 0.9903 g.	Diff. + 0.27 %.

Molybdän I:

0.4131 g	nahmen auf 0.1501 g.	O = 36.33 %.	Ber. 50.00 %.
0.2125 »	ergaben 1.0422 g Ag.	Ber. 1.0412 g.	Diff. + 0.10 %.
0.1704 »	» 0.8402 » ».	» 0.8349 g.	» + 0.63 ».
0.2073 »	» 1.4378 » AgCl.	Ber. 1.3496 g.	Diff. + 6.54 %.

Molybdän II:

0.5204 g	nahmen auf 0.2416 g.	O = 46.52 %.	Ber. 50.00 %.
0.2672 g	ergaben 1.6785 g Ag.	Ber. 1.6770 g.	Diff. + 0.10 %.

Sämtliche Versuche ergaben, wie ersichtlich, etwas zu hohe Werte, die in ziemlich weiten Grenzen schwankten, und beide Tatsachen sind offenbar auf die Schwerlöslichkeit des mit ausgeschiedenen Silberwolframat bezw. Silbermolybdänates zurückzuführen.

Um nun zu ermitteln, ob die Anwesenheit von Cyanionen diese Ergebnisse beeinflusst, wurden einerseits reine Kaliumcyanidlösungen allein und andererseits metallisches Wolfram bezw. Molybdän unter Zusatz von reinem Kaliumcyanid unter derselben Bedingung mit einer Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat erhitzt. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

0.6384 g KCN	ergaben 0.0030 g AgCl = 0.35 % Ag.
0.6380 » » »	0.0041 » » = 0.49 » ».
0.1975 g Wolfram I	und 0.27 g KCN ergaben 0.8979 g AgCl.
	Ber. 0.8812 g AgCl. Diff. + 1.90 %.
0.3279 g Molybdän I	und 0.30 g KCN ergaben 2.2322 g AgCl.
	Ber. 2.1347 g AgCl. Diff. + 4.57 %.

Reinstes Kaliumcyanid ergibt also bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine geringe Silberausscheidung, die

wahrscheinlich auf der Bildung und Zersetzung von etwas Cyanamidsilber beruht. Der Zusatz von Cyanionen drückt die zu hohen Silberwerte bei den Wertigkeitsbestimmungen nicht herab.

Olsson behauptet nun, wie oben erwähnt, daß fein verteiltes metallisches Silber in Ammoniak etwas löslich sei, daß daher etwas zu niedrige Silberwerte erhalten werden könnten. Zur Prüfung dieser Behauptung wurde frisch bereitetes sogenanntes »molekulares Silber«, dessen Gehalt an Silber gewichtsanalytisch als 98.25 % ermittelt wurde, im Bombenrohre mit Ammoniak sowie mit Ammoniak und Kaliumhydroxyd auf 140° erhitzt oder auch in ammoniakalischer Lösung unter ständigem Durchleiten von Luft erwärmt. Die vom Silber abfiltrierten Lösungen wurden eingeeengt: in ihnen konnten keine Spuren von Silber nachgewiesen werden. Bei zwei von den im Bombenrohre erhitzten Metallproben wurde das verbleibende Silber abfiltriert, in Salpetersäure gelöst und als Silberchlorid gewogen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

0.2139 g Ag ergaben 0.2788 g AgCl = 98.08.

Ber. 98.25 %. Diff. — 0.17 %.

0.5377 g Ag (mit 0.5 g KOH erhitzt) ergaben 0.7024 g AgCl = 98.31 %.

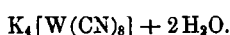
Ber. 98.25 %. Diff. + 0.06 %.

Die Differenzen liegen innerhalb der analytischen Versuchsfehler und mithin konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Löslichkeit von metallischem Silber nicht festgestellt werden.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß das Verfahren der Erhitzung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung für die Wertigkeitsbestimmung der Verbindungen niedrigwertigen Wolframs und Molybdäns anwendbar ist, trotzdem es allerdings einige Fehlerquellen hat, die aber sämtlich in derselben Richtung liegen, nämlich etwas zuviel Silber und damit eine etwas zu niedrige Wertigkeitsstufe ergeben.

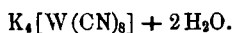
Betrachtet man nun nach diesen Erfahrungen die Ergebnisse der Wertigkeitsbestimmung bei den Wolfram- und Molybdäncyaniden, so kommt man zu den nachstehenden Folgerungen. Olsson erhielt bei der Untersuchung von $K_4[W(CN)_6] + 2H_2O$ die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte¹⁾. In der vorletzten und letzten Kolonne sind die theoretischen Werte an Silber in Prozenten berechnet, die zur Ausscheidung kommen müßten, wenn die Verbindung vierwertiges bzw. fünfwertiges Wolfram enthielte.

¹⁾ Z. a. Ch. 88, 59 [1914].



Angew. Substanz g	Gef. Ag g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			W ^{IV}	W ^V
0.4630	0.1521	32.85	36.92	18.46
0.6457	0.2074	32.12	»	»
0.8322	0.2888	34.70	»	»
0.4220	0.1293	30.64	»	»

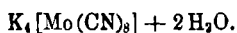
Olsson nimmt unter der Voraussetzung, daß Silber durch Ammoniak gelöst werde, an, daß diese Werte unzweifelhaft für die Anwesenheit von W^{IV} sprechen. Da diese Voraussetzung aber unrichtig ist und im Gegenteil zuviel Silber zur Ausscheidung kommen muß, so ist auch die Folgerung hinfällig. Allerdings sind aber auch die Differenzen zwischen den gefundenen Silbermengen und den für W^V berechneten zu groß, als daß man die Ergebnisse als Beweis für das Vorhandensein von W^V betrachten könnte. Nun scheint Olsson seine Silberniederschläge nicht erschöpfend ausgewaschen zu haben; denn wir erhalten bei der Untersuchung derselben Verbindung die in folgender Tabelle zusammengestellten wesentlich niedrigeren Werte:



Angew. Substanz g	Gef. Ag Cl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			W ^{IV}	W ^V
0.6258	0.2020	23.74	36.92	18.46
0.2666	0.0809	22.84	»	»
0.2566	0.0889	26.07	»	»
0.4219	0.1475	25.71	»	»

Diese Werte nähern sich, wie ersichtlich, vielmehr dem für W^V berechneten, sind aber unzweifelhaft noch viel zu hoch, um als Beweis für dessen Anwesenheit gelten zu können.

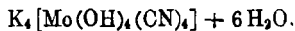
Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei entsprechenden Versuchen mit $K_4[Mo(CN)_6] + 2H_2O$ erhalten.



Angew. Substanz g	Gef. Ag Cl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			Mo ^V	Mo ^{IV}
0.6586	0.2982	33.36	21.77	43.54
0.6365	0.2418	28.59	»	»
0.6949	0.2150	28.28	»	»
0.6663	0.2258	25.51	»	»
1.1416	0.4195	27.65	»	»

Die hier gefundenen Werte sprechen zwar unbedingt gegen das Vorhandensein von Mo^{IV} , beweisen aber auch kaum die Gegenwart von Mo^{V} . Die Wertigkeit müßte mithin zwischen W^{IV} und W^{V} bzw. zwischen Mo^{IV} und Mo^{V} liegen.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung der zuerst von K. A. Hofmann und v. d. Heyde¹⁾ beschriebenen und später von A. Rosenheim und A. Garfunkel²⁾ eingehender untersuchten Verbindung $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] + 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Diese Verbindung läßt sich zum Unterschied von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung ganz glatt titrieren. Man erhält dabei Werte, die einwandfrei die Anwesenheit von Mo^{IV} beweisen, und auch beim Stehen tritt keine Reduktion des offenbar entstandenen Mo^{VI} in den austitrierten Lösungen ein. Die Anwendung der Silbernitrat-Ammoniak-Methode bei dieser Verbindung ergab folgende Resultate:



Angew. Subst. g	Gef. AgCl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für	
			Mo^{IV}	Mo^{V}
0.3984	0.1751	33.08	40.59	20.30
0.3955	0.1834	34.90	»	»
0.3190	0.1241	38.90	»	»
0.2432	0.1181	36.56	»	»
0.2128	0.1014	35.81	»	»

Also auch hier Werte, die zwischen den für Mo^{IV} und Mo^{V} berechneten liegen.

Die von Olsson dargestellte Verbindung $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ muß nach seiner Annahme W^{V} enthalten und ebenso sollen die durch Permanganat oxydierten Lösungen von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ die analoge Molybdänverbindung enthalten. Wir oxydierten abgewogene Mengen der beiden Salze $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ im Bombenrohr unter Ausschluß des Tageslichts mit Permanganat, versetzten die Lösung sofort mit Silbernitrat-Ammoniak-Lösung und erhitzen sie auf 140° . Die Bestimmung des Silbers ergab folgende Resultate:

¹⁾ Z. a. Ch. 12, 282 [1896].

²⁾ Z. a. Ch. 65, 174 [1909].

Substanz	Angew. Menge g	Gef. AgCl g	Gef. Ag %	Ber. Ag in % für
$K_4[W(CN)_8] + 2H_2O$	0.6240 0.5746	0.1000 0.0749	12.06 9.81	WV: 18.46
$K_4[Mo(CN)_8] + 2H_2O$	0.6285 0.5669 0.6577	0.0642 0.0629 0.0931	7.69 8.35 10.65	MoV 21.77

Diese allerdings auch schwankenden Werte müssen zu der Folgerung führen, daß die Wertigkeit der zentralen Wolfram- und Molybdänatome zwischen WV und WVI bzw. MoV und MoVI liegt, daß die Verbindungen aber nicht, wie Olsson annimmt, WV bzw. MoV enthalten.

Als Resultat dieser Versuche kann man wohl mit Sicherheit behaupten, daß die Wertigkeitsbestimmung mit Silbernitrat-Ammoniak-Lösungen an und für sich bei Verbindungen niedrigwertigen Wolframs und Molybdäns anwendbar ist, daß sie aber bei den komplexen Cyaniden dieser Elemente zu merkwürdigen Ergebnissen führt, deren Ursache nicht in den Fehlern der Bestimmungsmethode, sondern in der Eigenart der Verbindungen begründet sein muß. Es fragt sich nun, ob man hierfür eine Erklärung finden kann, die auch zugleich erläutert, warum in diesen Doppelcyaniden niedrigwertiges Wolfram und Molybdän durch Permanganat nur bis zur Fünfwertigkeit oxydiert wird, während sonst ausnahmslos die Sechswertigkeit erreicht wird. In unserer vorigen Mitteilung¹⁾ erwogen wir die Möglichkeit, diese Erscheinungen auf eine Betätigung von Nebervalenzen zurückführen zu können. Trotzdem nun die schönen Untersuchungen Olssons die Überführung der Verbindungen $R_4[W(CN)_8]$ in $R_6[W(CN)_8]$ gelehrt hat, möchten wir auf Grund der hier geschilderten Tatsachen unsere Erwägungen von den folgenden Gesichtspunkten aus aufrecht erhalten

Die Untersuchungen A. Werners über optisch-aktive anorganische Verbindungen haben bewiesen, daß die Nebervalenzen strukturell vollständig wesensgleich mit den Hauptvalenzen sein müssen, und es wäre nur eine logische Folgerung aus dieser Tatsache, daß sie auch in ihrer sonstigen Betätigung wenigstens Bruchteile einer Hauptvalenz darstellen, wobei von der Frage, ob die Valenzbetätigung überhaupt als eine Energieform anzusehen ist, ganz abgesehen sein möge. Nun sind zwar bisher keine Fälle bekannt, in denen bei Um-

¹⁾ B. 47, 392 [1914].

setzungen oder andern Reaktionen die Nebervalenzen in gleicher oder ähnlicher Weise chemisch oder elektrochemisch reagieren wie die Hauptvalenzen; wenn jedoch die, wie es uns scheint, durchaus zulässige Hypothese, daß Nebervalenzen Bruchteile der Betätigung von Hauptvalenzen überhaupt äußern könnten, auch nur einige Wahrscheinlichkeit hätte, so müßte sich diese Betätigung offenbar gerade bei den behandelten Wolfram- und Molybdän-8-cyaniden am deutlichsten zeigen, da bisher keine anderen, stärker komplexen Verbindungen mit einer gleichen Anzahl Nebervalenzen bekannt sind.

Bei der Oxydation mit Permanganat wurden, wie Olsson im Gegensatz zu unserer früheren Beobachtung richtig gezeigt hatte, die Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ in die $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ übergeführt. Es wurde also der Wolfram- oder Molybdäncyanokomplex nicht zerstört, sondern es wurde ihm nur eine Hauptvalenz zugeführt und wenn man, wie Olsson annimmt, daß das Wolfram in der höher oxydierten Reihe der Hauptvalenzzahl entsprechend fünfwertig ist, so muß es in der ersten Reihe naturgemäß vierwertig sein.

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wird der Komplex nachgewiesenermaßen unter Bildung von Wolfram- und Molybdänsäure vollständig zerstört, so daß sich hier auch die Betätigung der nur durch Nebervalenzen gebundenen Gruppen zeigen könnte. Tatsächlich könnte man die hier mit der sorgfältig geprüften Methode erhaltenen Werte derart auslegen, daß die »zentralen« Metallatome W und Mo in den Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ höher als vierwertig und in den Anionen $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ höher als fünfwertig sind, daß sie aber nicht vollständig fünf- oder sechswertig zu sein brauchten.

Wir wagen es also, allerdings mit großem Vorbehalt, unsere frühere Vermutung aufrecht zu erhalten, daß die bei Anwendung der an und für sich durchaus brauchbaren Silbernitrat-Ammoniak-Methode erhaltenen anormalen Werte ihren Grund in der Betätigung der Nebervalenzen haben. Diese für die Verbindungen der Anionen der 8-Cyanide diskutierte Möglichkeit läßt sich auch ohne weiteres auf die für die Verbindung $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4] + 6\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen oben angeführten Ergebnisse ausdehnen.

Auch bei zahlreichen anderen, stark komplexen Metallcyaniden sind eine Reihe merkwürdiger, bisher noch nicht vollständig aufgeklärter Erscheinungen beobachtet worden, die, wie wir meinen, möglicherweise auf die Wirksamkeit von Nebervalenzen zurückzuführen sind. So hatte man bei der Oxydation ¹⁾ vom gelben zum roten Blutlaugensalz unter intermediärer Anlagerung von Sauerstoff und nach-

¹⁾ Z. a. Ch. 84, 194 [1913].

heriger Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung einer instabilen Eisenperoxyd-Verbindung angenommen. Rotes Blutlaugensalz wiederum reduziert sich beim Stehen in alkalischer Lösung von selbst zum gelben Blutlaugensalz, obgleich sonst die Verbindungen des dreiwertigen Eisens wesentlich stabiler als die des zweiwertigen zu sein pflegten. Ähnliche Anomalien zeigten auch die Cyanide des Kobalts¹⁾ und Chroms²⁾. So oxydierte sich das Kobaltcyanid $K_4[Co(CN)_6]$ ebenfalls unter Bildung eines nachher zerfallenden, intermediären Superoxyds zu dem beständigen $K_3[Co(CN)_6]$.

Viele komplexe Cyanide zeigen ferner eine ungewöhnlich große Additionsfähigkeit für andere Salze. So hatte Olsson die sehr beständige Doppelverbindung $K_3[W(CN)_6]$, $KCl + 5H_2O$ gefunden, das gelbe und rote Blutlaugensalz bilden eine große Anzahl wohl charakterisierter Doppelverbindungen, z. B. $K_4[Fe(CN)_6]$, $3Hg(CN)_2 + 4H_2O$; $K_3[Fe(CN)_6]$, KJ ; $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$, $Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$. Vom Mangan seien nur die Verbindungen $K_4[Mn(CN)_6]$, $2KCl$ und $K_4[Mn(CN)_6]$, $2KJ$ angeführt.

Alle diese bisher noch nicht einheitlich zusammengefaßten Tatsachen sind wahrscheinlich auf die Valenzverhältnisse des zentralen Metallatoms zurückzuführen. Sie werden hier angeführt, um zu zeigen, daß auch bei den lange bekannten Verbindungen dieser Gruppe Erscheinungen auftreten, die möglicherweise durch eine Betätigung der Nebenvalenz eine Erklärung finden könnten.

Allerdings muß man auch andererseits erwägen, daß, wenn eine Betätigung der Nebenvalenzen, wie unsere Hypothese annimmt, in besonders beständigen und nebenvalenzreichen Komplexen zutage tritt, dann vor allem die Metallamine Wirkungen dieser Betätigung zeigen müssen. Die Bestimmung der Wertigkeit der Zentralatome in diesen Verbindungen ist nicht einfach und in vielen Fällen kaum direkt auszuführen. Es kommt ferner darauf an, eine Bestimmungsmethode aufzufinden, die nicht nur die Hauptvalenzen zu ermitteln gestattet, sondern entsprechend, wie wir es hier für das Silbernitrat-Ammoniak-Verfahren annehmen, zugleich für die Nebenvalenzen empfindlich ist. Eine Reihe von Versuchen, die der eine von uns in dieser Richtung an einigen Kobaltaminen ausführte, sind bisher ergebnislos geblieben; diese Bemühungen werden aber gegenwärtig noch fortgesetzt.

Berlin, 23. Juni. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

¹⁾ B. 33, 1746 [1900].

²⁾ J. pr. [2] 31, 169 [1885].