

Die Alkylierung der Molybdänoctozyanwasserstoffsäure

Von
Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Georg Is. Xenakis.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1927)

In der Literatur sind wiederholt Arbeiten über die Veresterung anorganischer komplexer Säuren angeführt. Der erste diesbezügliche Versuch stammt von Buff¹, allein die von ihm aus Ferrozyankalium gewonnene und $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6 \cdot 2 C_2H_5Cl \cdot 6 H_2O$ formulierte Verbindung wurde später als nicht esterartig erkannt.² Hingegen isolierte Freund³ einen Körper, den er als Ester der Ferrozyanwasserstoffsäure beschrieb und der auch heute noch als ein Alkylierungsprodukt dieser Säure aufgefaßt wird. Er erteilte ihm die Formel $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$.

Zu analogen Methylderivaten der Ferrozyanwasserstoffsäure gelangte E. G. Hartley⁴. Seine Versuche, die Ferrizyanwasserstoffsäure zu methylieren, scheiterten hingegen, obwohl er später positive Alkylierungsversuche mit der Kobaltzyanwasserstoffsäure anstellte.⁵ Hartley isolierte aber auch Abkömmlinge der Ferrozyanwasserstoffsäure, die sechs Methylgruppen und ein Eisenatom im Molekül enthielten.⁶ Diese Verbindungen zeigen salzartigen Charakter. Aus dem entsprechenden Chlorid $(CH_3)_6Fe(CN)_6Cl_2$ wurde das Tetramethylderivat durch thermische Zersetzung gewonnen.

Der Verbindungstypus mit sechs Methylgruppen ist von besonderem Interesse und für die vorliegende Betrachtung von Bedeutung, da, dem Umstand zufolge, daß die entsprechenden Hexäthylverbindungen nicht bekannt waren, ich weitere Versuche anstellte, die unter anderem zu dem Ergebnis führten⁷, daß weder Körper mit sechs Äthyl-, noch Propylgruppen mit gleicher Leichtigkeit herzustellen sind. Die isolierten Körper erwiesen sich als Komplexe, die die Alkylgruppe an dem Zyanrest gebunden,

¹ Ann. Chem. Pharm. 91, 253 (1854).

² Freund, B. 1888, I, 934; A. Bayer und V. Villiger, B. 34, 2679, 35, 1201.

³ B. 1888, I, 934.

⁴ Journ. Chem. Soc. London (1910) 97, 1725; (1911) 99, 1549; (1912) 101, 705; (1913) 103, 1196.

⁵ Journ. Chem. Soc. London (1914) 105, 522.

⁶ Journ. Chem. Soc. London, 97, 1066.

⁷ Monatsh. f. Chem. (1927), 48, 71.

also vier oder sechs Moleküle Isonitril im Koordinationsraume enthielten, z. B. $[\text{Fe}(\text{CNC}\text{H}_3)_4](\text{CN})_2$, $[\text{Fe}(\text{CNC}\text{H}_3)_4(\text{CN})_2]$, $[\text{Fe}(\text{CNC}_3\text{H}_7)_4(\text{CN})_2]$ oder $[\text{Fe}(\text{CNC}\text{H}_3)_6]\text{Cl}_2$ usw. Hexaalkylverbindungen scheinen demnach nur durch die Methylierung in einfacher Weise herstellbar zu sein. Bei der Bildung dieser Komplexe kommt mithin den räumlichen Verhältnissen der einzelnen Bausteine eine hervorragende Rolle zu.

Die festgelegte Regelmäßigkeit führte zur Anstellung der im folgenden beschriebenen Versuche mit dem Octozyanomolybdeat, denn bis jetzt waren nur Veresterungsversuche von komplexen Säuren mit der Koordinationszahl Sechs oder weniger ausgeführt worden. Zu den letzteren gehören auch die Versuche Hartley's¹ mit HgJ_2 , RJ und $\text{R}'\text{CN}$, beziehungsweise mit AgCN und Jodalkyl. Es wurden alkylierte salzartige Produkte mit fällbarem Jod erhalten.

Mithin ist erwiesen, daß nach dem bis jetzt vorliegenden Material die Methylierung aller Zyangruppen in Komplexen, die im Koordinationsraum nur Zyangruppen enthalten, mit der Koordinationszahl Zwei bis Sechs möglich ist, die Alkylierung aber nicht mehr vollständig verläuft oder zu instabilen Gebilden führt, falls man versucht, in analoger Weise schwerere Alkyle an Stelle des Methyls einzuführen. Es fragt sich nun, ob die acht Zyanreste eines achtzähligen Komplexes in derselben Weise methylierbar sind oder ob infolge der großen Häufung gleichartiger Liganden der Eintritt von Alkylen in die innere Sphäre erschwert wird, was aus räumlichen Gründen zu erwarten ist.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuche rechtfertigen diese Erwartung und zeigen, daß eine Abnahme der Beständigkeit der alkylierten Stoffe ebenso durch die Vergrößerung der eingeführten Alkyle wie durch die Erhöhung der Koordinationszahl, und zwar selbst dann hervorgerufen wird, wenn die Alkylierung nicht an allen Zyangruppen angegriffen hat.

Schon in der vierfach methylierten Octozyanmolybdänwasserstoffsäure zeigen die vier restlichen Zyangruppen im Koordinationsraum keine Neigung zur Methylierung. Schon diese Verbindungen sind gegen Wasser oder auch nur gegen Feuchtigkeitsspuren äußerst empfindlich. Sie erweisen sich in dieser Eigenschaft, man könnte fast sagen »qualitativ« verschieden von den Derivaten mit niederer Koordinationszahl und speziell von den sechsfach methylierten salzartigen Ferrozyankomplexen. Sie werden durch Feuchtigkeitsspuren bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch zerstört oder zerfallen von selbst bei der Aufbewahrung, während das Dizyanotetramethyl- oder -äthylisonitrieseisen ein Abdampfen seiner wässerigen Lösung verträgt. Nur der Tetrapropylkörper der Ferrozyanwasserstoffsäure ist etwas empfindlicher und erleidet hiebei eine geringfügige Zersetzung, während die Lösungen der Hexamethylprodukte derselben Säure sogar mit starken Säuren (HCl) am Wasserbade

¹ Journ. Chem. Soc. London (1916) 109, 1296, 1302.

zur Trockene gebracht werden können, ohne eine bedeutende Zersetzung zu erleiden.¹

Die vorliegende Arbeit soll nicht bloß die Gültigkeit dieser Regelmäßigkeiten auf einem weiteren Gebiete überprüfen, sondern so weit als möglich auch in das Wesen der gewonnenen alkylierten Körper und der entstehenden Zerfallsprodukte eingehen. Während beim Eisen häufig von Additionsverbindungen und höher alkylierten Derivaten die Rede sein konnte, können vom achtzähligen Molybdän nur partiell alkylierte Verbindungen und deren Abbauprodukte angeführt werden. Der Einfluß der hohen Koordinationszahl Acht wird schließlich in der angedeuteten Richtung festgelegt, daß erst jener Körper sich als beständig erweist, der nur mehr sechszähliges Molybdän und relativ stabile Begleiter des Zentralatoms aufweist.

Außerdem geht aus den folgenden Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Isonitrilverseifung ähnlich der Hydrolyse der Nitrile in zwei Stufen vor sich geht. Die entstehenden Halbverseifungsprodukte konnten als Bausteine einiger isolierter Komplexe festgehalten werden.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial wurde das Kaliumoctozyanomolybdeat $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ verwendet. Für diesen Komplex wurde die Achtzähligkeit des Zentralatoms durch die Arbeiten von Rosenheim² erwiesen. Daß hierin das Molybdän vierwertig ist, geht zum Teil aus den Untersuchungen von O. Olsson³ hervor und erfährt durch O. O. Collenberg⁴ eine endgültige Festlegung.

Das Komplexsalz wurde nach dem Verfahren von A. Rosenheim² hergestellt. Aus Bariumrhodanid wurde durch Schwefelsäure die Rhodanwasserstoffsäure freigemacht. Ihre zehnprometige Lösung gibt beim Kochen unter Rückfluß mit Molybdänsäure eine tiefviolette Lösung von Molybdänoxrhodanid. In diese Lösung wird Pyridin eingetragen und das ausfallende Pyridinsalz der Trirhodanatodioxomolybdänsäure abgesaugt, getrocknet und bei Wasserbadtemperatur mit einer hochkonzentrierten Lösung von KCN behandelt.

Aus der dunkelgefärbten Lösung wird durch wiederholtes Umkrystallisieren die Verbindung $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ in schönen bernsteingelben Krystallen erhalten.

Die Methylierung.

Versuche mit Dimethylsulfat.

Da, wie erwähnt, Hartley durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumferrozyanid salzartige Verbindungen erhielt, die

¹ Monatsh. f. Chem. 48, 71.

² Z. f. anorg. Chem. 54, 97.

³ Berl. Ber. 47, 917 (1914).

⁴ Z. f. anorg. Chem. 121, 281, 298.

sich durch recht beständige komplexe Hexamethylisonitrilferro-kationen auszeichnen, wurde in erster Linie der Versuch unternommen, durch dasselbe Methylierungsmittel entsprechende Derivate des Kaliummolybdänzyanids zu erhalten. Falls derartige Verbindungen unter normalen Bedingungen beständig sein sollten, wäre das Kation $\text{Mo}(\text{CNCH}_3)_8$ zu erwarten.

Kaliummolybdänzyanid wurde nach dem Zerreiben bei 110° entwässert und das feine Pulver mit der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge Dimethylsulfat, das durch sorgfältige Fraktionierung vorgereinigt wurde, versetzt. Das Gemisch wurde bei einer Temperatur von zirka 80° unter häufigem Umschütteln durch vier Stunden sich selbst überlassen. Der Fortgang der Reaktion läßt sich an einer zunehmenden Braunfärbung verfolgen.

Nach dieser Zeit wurde die braune Masse vom überschüssigen Dimethylsulfat abgesaugt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und schied eine ganz geringe Menge einer braunen Substanz aus, die sich durch nichts von dem im Rückstand verbliebenen Hauptprodukt unterscheidet.

Die Reingewinnung des Methylierungsprodukts gestaltet sich schwierig, da sich keine Lösungsmittel auffinden ließen, die eine glatte Trennung vom entstandenen Kaliummethylsulfat erlauben. An chemische Mittel war bei der großen Zersetzlichkeit des Reaktionsprodukts nicht zu denken. Da in Äther, Methylalkohol, Chloroform und Äthylacetat das Reaktionsprodukt wie das Kaliummethylsulfat sehr schwer bis unlöslich sind, wurde eine Trennung durch Wasser angestrebt. Kaliummethylsulfat ist darin sehr leicht löslich und geht fast vollständig in der ersten Extraktion mit einem Teil des Methylierungsprodukts in Lösung. Die nächsten Extraktionen liefern das Hauptprodukt fast vollständig frei von Kaliumsalzen. Die Lösungen wurden im Vakuum weitgehend eingeeengt und die Ausscheidung im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In diesem Zustande wurde das Produkt der Analyse unterworfen:

a) Mo 24·13%, C 24·20%, H 3·43%, N 19·03%;

b) Mo 24·30%, C 24·30%, H 3·37%, N 19·22%.

Die gefundenen Werte nähern sich einigermaßen den für



berechneten:

Mo 24·61%, C 24·61%, H 4·61%, N 21·54%.

Die Substanz läßt sich aber nicht vollständig rein darstellen, so daß die Abweichungen von den theoretischen Werten nicht allein der schwierig durchzuführenden Analyse (wegen der Flüchtigkeit des entstehenden MoO_3 müssen die Verbrennungen bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt werden) zuzuschreiben,

sondern auch auf die Anwesenheit unvermeidlicher geringer Mengen von Zerfallsprodukten zurückzuführen sein dürften.

Das Reaktionsprodukt hat kein Lösungsmittel in dem es sich mit Sicherheit ohne Veränderung löst, hingegen geht es in Lauge leicht, aber mit starker Isonitrilentwicklung in Lösung. Selbst Wasser greift Komplexe, die Isonitril enthalten, u. zw. in der Weise an, daß es schrittweise substituierend an die Stelle der Isonitrilmoleküle tritt. Mithin ist zu schließen, daß die Verbindung I aus Tetrazyano-tetramethylisonitrilmolybdän (vgl. Formel II) unter der Einwirkung des Wassers entstanden ist und sich also auch bei der Methylierung mit Dimethylsulfat primär der angeführte Tetraisonitrilkomplex (II) bildet.

Sehr leicht löslich erweist sich das Reaktionsrohprodukt jedoch in KCN. Beim Einengen dieser Lösung scheidet sich zuerst Kaliummethylsulfat, später eine gelbe krystalline Masse aus, aus der durch Umkrystallisieren reines $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ zu gewinnen ist. Dieses Verhalten des Körpers stimmt auf die oben angegebene Formel.

Immerhin zeigt aber schon dieser Versuch, daß Kationen $[Mo(CH_3NC)_8]^{+++}$ nicht bestehen oder zumindest bei weitem nicht die Beständigkeit des Hexamethylisonitrilferroions aufweisen, das durch Einwirkung von Methylsulfat auf Ferrozyankalium leicht zu erhalten ist.

Versuche mit Jodmethyl.

a) Mit $Ag_4[Mo(CN)_8]$.

Die schwierige Reinigung des Reaktionsprodukts des oben angegebenen Versuches führte zur Verwendung von Jodmethyl als Methylierungsmittel des zugehörigen Silbersalzes.

Die Darstellung von reinem $Ag_4Mo(CN)_8$ ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da durch die Fällung mit Silbernitrat schwer filtrierbare Niederschläge entstehen, die sich beim Trocknen überdies leicht zersetzen. Über die Darstellung des Silbersalzes finden sich in der Literatur keine weiteren Angaben, nur Rosenheim¹ erwähnt, daß Kaliummolybdänoctozyanid mit Silberionen eine Fällung gibt. Es erwies sich am zweckmäßigsten, äquivalente Mengen, also 4 Ag⁺ auf ein $Mo(CN)_8^{4-}$ zu verwenden.

Zur Ausführung des Versuches wurden 7 g getrocknetes und fein zerriebenes $Ag_4Mo(CN)_8$ mit 50 g Jodmethyl in einem geschlossenen Rundkölbchen unter oftmaligem Umschütteln bei Zimmertemperatur durch sechs Tage sich selbst überlassen. Der Fortschritt der Reaktion ist an einer allmählichen Farbenänderung zu erkennen. Nach der Entfernung des überschüssigen Jodmethyls, das keine Reaktionsprodukte gelöst enthält, hinterbleibt eine hellgelbe breiige Masse, die der Übersicht halber hier mit M bezeichnet sei und vor der Weiterbehandlung zur Entfernung der letzten

¹ Z. f. anorg. Chem. 54, 100.

Spuren von Jodmethyl mit Äther gewaschen wurde. (Die ausgeführten Reaktionen sind in der Reaktionsübersicht p. 695 unter Anwendung der im Texte eingeführten Buchstabenbezeichnung zusammengestellt.)

Das Produkt M wurde hierauf mit absolutem Methylalkohol ausgezogen. So wurde eine goldgelbe Lösung von A neben einem festen Rückstand M' erhalten.

Der Rückstand M' wurde mit kaltem Wasser behandelt und aus dem wässrigen Extrakt der Körper B gewonnen. Der Extraktionsrückstand M'', der auf diesem Wege erhalten wurde und nunmehr weder alkohol- noch wasserlösliche Substanzen enthielt, erwies sich zum Großteil in verdünnter Salzsäure als löslich.

Daher wurde M'' mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt und so eine goldgelbe Lösung von N erhalten. Der salzsäureunlösliche Teil von M'' war Silberjodid. Es war frei von unverbrauchtem Ausgangsmaterial und von Silberchlorid. Somit kann in den folgenden Extraktionen auch keine freie Octozyanomolybdänsäure vorhanden sein.

Die Lösung N wurde bei Zimmertemperatur so rasch als möglich im Vakuum zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Methylalkohol extrahiert und so die Lösung C neben einem Rückstand N' gewonnen.

Durch Extrahieren von N' mit kaltem Wasser wurde eine gelbe Lösung D erhalten, während eine nunmehr in Wasser wie in Säuren unlösliche Substanz E zurückblieb.

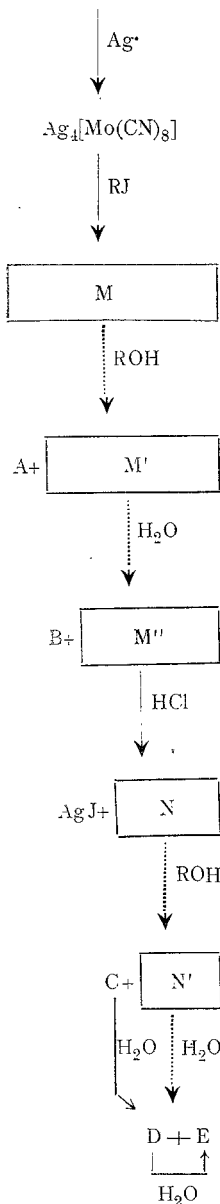
Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

A

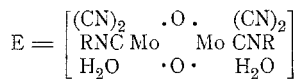
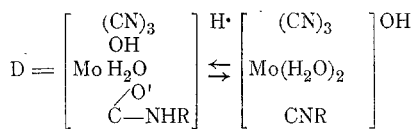
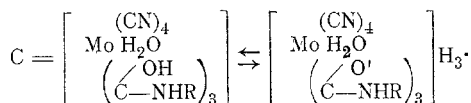
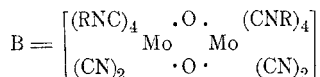
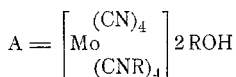
Der aus der ursprünglichen Reaktionsmasse M gewonnene methylalkoholische Auszug A wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure weitestgehend eingeengt und die sich hiebei ausscheidenden gelben Krystalle in der gleichen Weise vollständig getrocknet. Die Krystalle, die nur in geringer Ausbeute gewonnen wurden, erwiesen sich als sehr hygroskopisch und unbeständig.

Die fortschreitende Zersetzung ist an dem Isonitrilgeruch kenntlich, den selbst die alkoholische und im stärkeren Maße die wässrige Lösung entwickelt. Durch Erwärmen oder besonders durch Zusatz von Lauge wird die Zersetzung beschleunigt. Der ungewöhnlichen Unbeständigkeit des Körpers ist es zuzuschreiben, daß die Krystalle aus Wasser nicht zurückzugewinnen sind.

Die Lösung reagiert neutral. Auf Zusatz von Silbernitrat zu einer frisch bereiteten Lösung des Stoffes A fällt bereits auf den ersten Tropfen des Reagens ein gelblichweißer Niederschlag aus, der auch in schwach alkalisch gemachten Lösungen zu beobachten ist. Es kommt also nicht zur Bildung von wasserlöslichem Kaliumdizyanoargentat $K[Ag(CN)_2]$, was auf die Anwesenheit von Zyanionen in der Lösung schließen ließe. Der Niederschlag, der allmählich dunklere Farbe annimmt, ist mithin nicht $AgCN$ und kann



Einheitliche Stoffe:



R = CH₃, beziehungsweise C₂H₅.

—————> = Chemische Reaktionen.
 ⋮> = Extraktionen.

kaum als einheitlich angesehen werden, wofür die Farbenänderung, seine flockige Konsistenz und folgende Zahlen sprechen: 8·015 *mg* der trockenen Substanz A wurden mit einem Überschuß (3·43 *cm*³ 0·1 n.) von Silbernitrat gefällt. Die erst hellgelben, dann braunen Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Fällung wog 6·345 *mg*. Die Rücktitration des überschüssigen Silbernitrats mit Kaliumrhodanid zeigte, daß zur Fällung 3·88 *mg* Silber verbraucht wurden. Es verblieben für das Anion 2·46 *mg* oder in Äquivalenten auf Silber = 108 gerechnet 68·5 als dessen Restgewicht. Das sind Zahlen, aus denen sich unter Berücksichtigung der im folgenden wiedergegebenen Resultate keine Formeln für den auftretenden Niederschlag unter Ausschluß von Zersetzungsprodukten berechnen lassen.

Die Silberfällung wird durch Lauge unter Isonitrentwicklung zersetzt, beim Ansäuern der alkalischen Lösung der Zersetzungsprodukte entsteht eine weiße Trübung vermutlich von Silbercyanid.

Für alle Untersuchungen mußte immer frisch bereitete oder frisch umkrystallisierte Substanz verwendet werden. Längere Zeit gestandene wässrige Lösungen des Stoffes A geben die Silberfällung nicht mehr. Es hat sich, wie weitere Untersuchungen zeigen, aus A restlos die Substanz B gebildet. Leitfähigkeitsmessungen derartiger Lösungen führten zu abnorm hohen und mit der Zeit veränderlichen Werten und bestätigten nur den sich vollziehenden Zerfall der Substanz.

Die Analyse des exsikkatortrockenen Stoffes ergab

Mo 22·70%, C 38·80%, N 26·26%, H 4·90%.

Es berechnen sich

Mo 22·43%, C 39·25%, N 26·16%, H 4·67%

für $\text{MoC}_{14}\text{N}_8\text{H}_{20}\text{O}_2$, so daß sich unter Berücksichtigung des Verhaltens des Stoffes A für diesen die Formel



aufstellen läßt.

Beim Aufbewahren der trockenen Substanz tritt Zersetzung ein: nur mehr ein Teil derselben ist wieder in Methylalkohol löslich. Der unlösliche Rückstand löst sich zum größten Teil in Wasser, die daraus erhältlichen Kryställchen erweisen sich in ihren Reaktionen identisch mit B.

B

Der gelb gefärbte wässrige Auszug B, der nach der alkoholischen Extraktion der ursprünglichen Reaktionsmasse M aus dem Rückstand M' zu erhalten ist, wurde im Vakuumexsikkator über

Schwefelsäure zur Trockene gebracht und ergab einen gelbgrünen Rückstand. Von diesem war ein sehr geringer Teil noch in Methylalkohol löslich. Dieser Teil erwies sich im Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und den Reaktionen mit dem unter A beschriebenen Stoffe identisch.

Die Hauptmasse B ging mit gelbgrüner Farbe einheitlich in Wasser in Lösung. Aus dieser Lösung erhält man im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur kleine Kryställchen. Sie sind hygroskopisch und zersetzen sich an der Luft. Ihre wässrige Lösung reagiert neutral und ist als solche oder mit Salzsäure angesäuert, einigermaßen beständig. Nach längerem Stehen tritt in der neutralen Lösung oder sofort auf Zusatz von Lauge Isonitrilgeruch auf. Die Zersetzung wird selbstredend durch Wärme gefördert, so daß auch mit dieser Substanz alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden mußten.

Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein. Da auch die Lösung der Substanz A nach längerem Stehen mit Silbernitrat keine Fällung gibt, kann angenommen werden, daß unter der Einwirkung des Wassers eine Umwandlung von A in B stattfindet.

Beim Erwärmen der mit Silbernitrat versetzten Lösung B kommt es aber besonders aus ammoniakalischer Lösung zur Abscheidung von metallischem Silber, wobei gleichzeitig, wie Collenberg zeigte¹, Mo (4) zu Mo (5) oxydiert wird. Es gaben 3.885 mg Substanz 1.605 mg Silber (statt 1.311 mg), das als solches durch seine leichte Löslichkeit in Salpetersäure und Fällung mit Salzsäure identifiziert wurde. (Anm.: Abweichungen in derselben Größe von den theoretischen Werten beobachtet auch Collenberg und kommt nur bei Anwendung von Silbersulfat an Stelle des Nitrats zu guten Resultaten.¹)

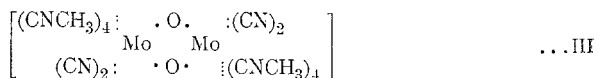
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

Mo 28.60%, C 36.13%, N 25.80%, H 3.66%, O 5.81%.

Es berechnen sich

Mo 28.27%, C 36.58%, N 25.61%, H 3.57%, O 5.97% für $\text{MoC}_{10}\text{N}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

Aus diesen Daten läßt sich für den Stoff B die einkernige Formel $\text{MoO}(\text{CH}_3\text{NC})_4(\text{CN})_2$ aufstellen, die um die Koordinationszahl Acht zu wahren, zu verdoppeln ist:



Die geringe Beständigkeit der Substanz erlaubt keine Molekulargewichtsbestimmung.

¹ Z. f. anorg. Chem. 121, 281, 929.

N

Bei der Extraktion mit Wasser und Alkohol hinterbleibt ein Rückstand M'', der nunmehr mit verdünnter Salzsäure extrahiert wurde. Die goldgelbe Lösung N wurde über Schwefelsäure im Vakuum zur Trockene gebracht. Sie lieferte einen tiefbraunen Rückstand mit Krystallgebilden, der stark nach Salzsäure roch. Das Produkt wurde durch Waschen mit Äther von der anhaftenden Salzsäure befreit und auf Ton abgepreßt.

Nach dem folgenden Trocknen im Vakuum wurde das Gemenge mit absolutem Methylalkohol bei Zimmertemperatur ausgezogen. Der größte Teil ging mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Beim Einengen im Vakuum schieden sich aus dieser Kryställchen ab, die in der Übersicht mit C bezeichnet werden.

Der methylalkoholunlösliche Rückstand N' wurde mit Wasser behandelt. Der größte Teil löste sich mit goldbrauner Farbe. Aus dieser Lösung läßt sich die Substanz D gewinnen.

Der alkohol- und wasserunlösliche Teil scheint einheitlich zu sein und wurde im Schema mit E bezeichnet.

C

Die methylalkoholische Lösung wurde erst über Schwefelsäure, dann über Kalziumchlorid und Ätzkali im Vakuum eingengt, die Masse auf Ton abgepreßt und abermals in absolutem Methylalkohol gelöst und so weiter verfahren, bis reine gelbbraune krystalline Rückstände erhalten wurden, in denen mit Hilfe von Chromylchlorid kein Chlor mehr nachweisbar war und die auch die Beilstein'sche Reaktion nicht oder kaum mehr spurenweise gaben.

Die reinen gelbbraunen Kryställchen sind äußerst hygroskopisch und unbeständig. Selbst im geschlossenen Gefäßchen tritt Zersetzung ein, die sich an einer Verdunkelung der Farbe und an einem Rückgang der Löslichkeit in Alkohol bemerkbar macht. Das alkoholunlösliche Zersetzungsprodukt ist in Wasser löslich und mit D identisch.

Die Substanz zeigt stark saure Reaktion. Die Frische wässrige Lösungen sind fast geruchlos, ältere riechen nach Isonitril. Die Isonitrilentwicklung wird durch Erwärmen und besonders durch Laugenzusatz beschleunigt. Die Analyse der getrockneten Krystalle ergab:

Mo 23.80%, C 30.40%, N 25.00%, H 4.10%, O 16.70%.

Die Rechnung verlangt

Mo 24.30%, C 30.38%, N 24.79%, H 4.30%, O 16.23 für $\text{MoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_{17}\text{O}_3$

Legt man der Berechnung des Molekulargewichtes der Verbindung die angegebene einfache Bruttoformel zugrunde und

titriert die frisch bereiteten wässrigen Lösungen mit Lauge und mit Ammoniak, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Mit Lauge.

a) Indikator Methylrot.

6·610 mg verbrauchten 2·53 cm³ 0,02 norm. NaOH oder ein Mol der Substanz verbraucht 3·013 Mole NaOH.

b) Indikator Phenolphthalein.

11·475 mg verbrauchten 4·40 cm³ 0,02 norm. NaOH oder ein Mol der Substanz verbraucht 3·030 Mole NaOH.

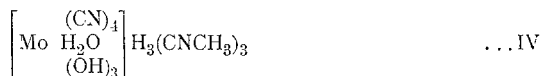
2. Mit Ammoniak.

Indikator Methylrot.

18·140 mg verbrauchten 1·374 cm³ 0,1 norm. NH₃ oder ein Mol der Substanz verbraucht 2·987 Mole NH₃.

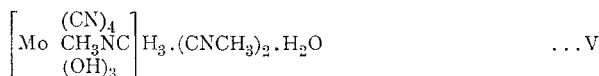
Der Körper erweist sich durchgehends als starke dreibasische Säure.

Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd war nach langem Stehen nur ein Gewichtsverlust von 1·19% zu beobachten; der Abgabe von einem Molekül Wasser würde eine Gewichtsabnahme von 4·56% entsprechen. Die Untersuchung des zurückbleibenden Produkts ließ an der Änderung der Alkohollöslichkeit erkennen, daß die Gewichtsabnahme mit tiefgreifenden Veränderungen des Komplexes verbunden ist. Dieses Verhalten spricht dafür, daß sich sämtliche H₂O-Moleküle im Koordinationsraume befinden. Allein die unter dieser Voraussetzung aufstellbare Formel



müßte einem Körper zugeschrieben werden, der sich wie eine vierbasische Säure verhält. Salze einer solchen Säure wurden von K. A. Hofmann und Heyde¹ und später von anderen untersucht. Das Kaliumsalz wurde K₄[Mo(CN)₄(OH)₄]·6H₂O formuliert. Der gefundene Körper ist, wie aus seiner Tribasizität folgt, dem Hofmann'schen Salze nicht analog.

Wollte man ihn



schreiben, würde man damit die Beobachtung von Guillemard² bestätigen, der zufolge drei Säurevalenzen (= 3HCl) zwei Alkyl-

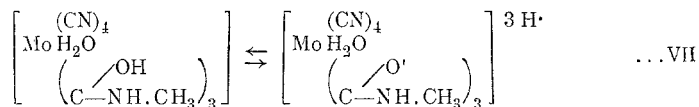
¹ Z. f. anorg. Chem. 12, 282.

² Ann. de Chem. et de Phys. 14, 312, 1908.

isonitrilmoleküle zu binden imstande sind. Auch die Verbindung D, die nur ein Isonitrilmolekül per Molybdänatom enthält und aus C hervorgeht, würde sich in einfacher Weise aus dieser Formulierung ableiten lassen und so rückwirkend die Formel V für den Körper C stützen. Allein das Verhalten der Substanz beim Aufbewahren über Phosphorperoxyd und vor allem ihre Bildung aus wässriger salzsaurer Lösung sprechen, wegen der hiebei durch die anwesenden Wasserstoffionen unvermeidlich verursachten Verseifung der außenstehenden Isonitrilmoleküle gegen die Richtigkeit einer Formel mit Isonitril in der äußeren Sphäre. Es müssen sich also sämtliche Wasser- und Isonitrilmoleküle im Koordinationsraum befinden. Diese Forderung ist, ohne die Koordinationszahl willkürlich zu erhöhen, durch die Annahme von Halbhydrolysenprodukten der Isonitrilmoleküle in der Koordinationssphäre des Komplexes zu erfüllen. Methylisonitril verseift demnach stufenweise erst unter Aufnahme von einem Molekül Wasser zu



und durch Einwirkung eines zweiten Wassermoleküls in bekannter Weise unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin. Dieses Halbhydrolysenprodukt wurde im freien Zustande nicht isoliert, da offenbar die Verseifung nach der zweiten Stufe zu rasch verläuft. Allein die unmittelbare Bindung durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom, also die Einlagerung des angegebenen Atomkomplexes in den Koordinationsraum verlangsamt die Hydrolyse oder eine innere molekulare Umlagerung in einem Masse, daß das Hydrolysenzwischenprodukt als Begleiter des Zentralatoms festgehalten und die isolierte dreibasische Säure mit drei koordinativ gebundenen $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$ -Molekülen



geschrieben werden kann.

Der Verbindung $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$ ist nach dieser Aufstellung die Fähigkeit zuzuschreiben, aus dem Koordinationsraum Wasserstoffionen abzu dissoziieren und dem Komplex den Charakter einer starken Säure zu erteilen, wodurch auch die naheliegende Forderung, die Tribasizität des ganzen Komplexes auf die Anwesenheit der drei Isonitrilgruppen, beziehungsweise auf deren Halbverseifungsprodukte zurückzuführen, erfüllt wird. Den H-Atomen der koordinierten Aquogruppe darf in diesem Falle keine wesentliche elektrolitische Dissoziationstendenz zugeschrieben werden.

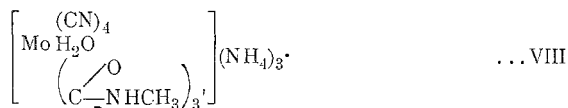
Im freien Zustande würde sich HO.C.NHCH_3 , sofort in HCO.NHCH_3 , dem Zwischenprodukt der vollständigen Hydrolyse der Isonitrile in HCOOH und NH_2CH_3 , umlagern.

Ebenso erklärt sich die Bildung des Komplexes in salzsaurer Lösung durch die Formulierung VII in dem bereits angedeuteten Sinn: Durch die Säure wird die Hydrolyse der Isonitrilmoleküle katalysiert, der Koordinationsraum hemmt deren Ablauf, so daß bei stufenweisem Verlauf der Verseifung es möglich wird, Komplexe zu isolieren, welche die Halbhydrolysenprodukte in koordinativer Bindung enthalten.

Endlich das Ammoniumsalz dieser Säure. Um etwaige Zersetzungen in wässriger Lösung zu vermeiden, wurde der Versuch gemacht, durch die Herstellung des Ammoniumsalzes aus methylalkoholischer Lösung die Konstitution dieses Körpers zu klären.

In die methylalkoholische Lösung von C wurde trockenes Ammoniakgas in geringem Überschuß eingeleitet. Die Lösung, die bereits leichte flockenartige Gebilde ausscheidet, wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingeengt, von der Mutterlauge befreit und der Rückstand getrocknet. Dieser stellte eine wachsartige braune krystalline Masse dar, die bereits trocken etwas nach Isonitril riecht. Sie ist in Wasser leicht löslich und zeigt unter dem Mikroskop ein homogenes Gefüge.

Die Verbrennung von 3.335 mg des NH_4 -Körpers ergab 1.066 mg Rückstand (MoO_3), was 21.29% Mo entspricht. Für



berechnen sich 21.52% Molybdän. Die Bildung eines Ammoniumsalzes mit sämtlichen Isonitrilresten im Molekül ist nur nach Formel VII ohne weitere Hilfsannahme zu erklären, wodurch die angeführte Schreibweise VII für den Körper C eine weitere Stütze erfährt.

Der Isonitrilgeruch des Körpers im trockenen Zustande ist auf eine geringe Überneutralisation mit Ammoniak bei dessen Herstellung zurückzuführen und nimmt nach dem Waschen mit Methylalkohol ab.

D

Der braungefärbte wässrige Auszug, der aus N' neben einem Rückstand E erhalten wurde, wurde im Vakuum zur Trockene gebracht. Beim Behandeln mit absolutem Methylalkohol ging noch ein ganz geringer Teil in Lösung, der in seinen Eigenschaften der Substanz C entspricht. Der Rückstand hievon war nahezu restlos wieder in Wasser löslich. Durch Einengen der Lösung im Vakuum konnte eine braune krystalline Masse gewonnen werden, die sich

als hygroskopisch und an der Luft zersetzlich erwies. Auch im geschlossenen Gefäß bildet sich allmählich eine wasserunlösliche Masse, die in ihrem Verhalten völlig dem Rückstand E gleicht.

Die Substanz D reagiert in wässriger Lösung schwach sauer. Die Titration führt zu keinem scharfen Endpunkt und läßt nur erkennen, daß für jedes Atom Molybdän noch weniger als ein Äquivalent Natronlauge verbraucht wird. Die Lösung riecht für sich kaum nach Isonitril und entwickelt erst beim Erwärmen mit Lauge lebhaften Karbylamingeruch.

Die Analyse der über Kalziumchlorid im Vakuum getrockneten Substanz ergab

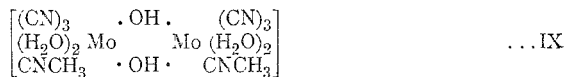
$$\text{Mo } 33.74\%, \text{ C } 20.69\%, \text{ N } 19.96\%, \text{ H } 3.10\%, \text{ O } 22.51\%.$$

Es berechnen sich

$$\text{Mo } 33.68\%, \text{ C } 21.05\%, \text{ N } 19.65\%, \text{ H } 3.15\%, \text{ O } 22.45\%$$

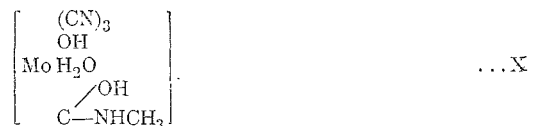
$$\text{für Mo(CN)}_3(\text{CNCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3.$$

Wird die Substanz jedoch im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet, so verlieren 2.173 mg des Stoffes 0.140 mg oder 6.43% Wasser. Der Abgabe eines Wassermoleküls entspricht ein Trockenverlust von 6.30%, so daß unter Aufrechterhaltung der Koordinationszahl Acht die Verbindung zweikernig



geschrieben werden könnte.

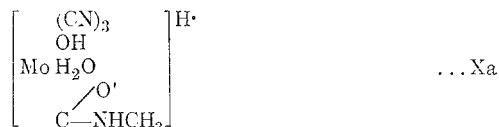
Die Formel IX ließe sich in einfacher Weise aus dem Formelbilde V ableiten und würde so dieses rückwirkend für den Körper C wahrscheinlich machen. Allein für C ist, wie bereits oben ausgeführt wurde, nur die Formulierung VII annehmbar. In analoger Weise läßt sich aber auch die Verbindung D im scharf getrockneten Zustand als



bezeichnen.

Der Formulierung entsprechend tritt mit Silbernitrat keine Silberzyanidfällung ein, sondern es erscheint an ihrer Stelle ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag.

Formel X entspräche aber einer starken Säure. Daß der Körper dennoch in wässriger Lösung nur schwach saure Reaktion zeigt, könnte durch die Herausbildung eines hydrolytisch gespaltenen Salzes erklärt werden, das sich aus der starken Säure



und der damit isomeren schwachen Base



aufbaut. Demnach kann es zur Wiederabspaltung von H_2O aus $\text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{NHCH}_3$ kommen. Dieses Molekül Wasser wird von der Hydroxogruppe des Komplexes derartig gebunden, daß eine Hydroxylgruppe des Wassers abdissoziiert und sich so im Koordinationsraum eine zweite Aquogruppe herausbildet.

Im weiteren führt dieses Verhalten zur Bildung des Körpers E, der nunmehr mangels labiler Bausteine sich im Gegensatz vom gleichfalls sechszähligen Komplex D als stabil erweist.

E

Der in Wasser unlösliche Rückstand, die Substanz E, die sich aus allen anderen zuerst mit verdünnter Salzsäure behandelten Produkten, von denen hier die Rede war, bildet, sieht unter dem Mikroskop völlig einheitlich aus. Sie besteht aus kleinen braunen Täfelchen. Für sie konnte kein Lösungsmittel gefunden werden. Nur in Lauge geht sie, allerdings auch nur langsam, in Lösung. Diese Lösung entwickelt alsbald Isonitril. Die Substanz ist nicht mehr hygroskopisch und relativ beständig. Sie wurde lufttrocken analysiert:

$$\text{Mo } 39\cdot38\%, \text{ C } 19\cdot29\%, \text{ N } 18\cdot00\%, \text{ H } 2\cdot85\%$$

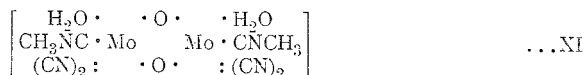
während sich für $\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CNCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}$

$$\text{Mo } 39\cdot83\%, \text{ C } 19\cdot90\%, \text{ N } 17\cdot43\%, \text{ H } 2\cdot90\%$$

berechnen.

Die Bestimmung des Trockenverlustes im Vakuumexsikkator über Kalziumchlorid ergab, daß $5\cdot265 \text{ mg}$ der Substanz $0\cdot360 \text{ mg}$ oder $6\cdot8\%$ Wasser verlieren, während der Abgabe von einem Molekül Wasser pro Atom Molybdän $7\cdot4\%$ Gewichtsverlust entsprechen.

Der Körper, der nach verschiedenen Darstellungen in derselben Zusammensetzung gefunden wurde, wird meines Erachtens am besten durch die doppelkernige Formel

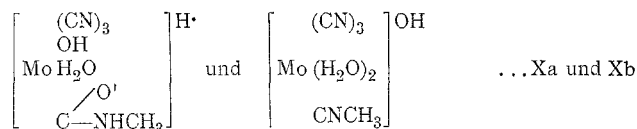


(lufttrocken mit zwei außenstehenden, im Vakuum abspaltbaren H_2O -Molekülen) zum Ausdruck gebracht. Die Schwerlöslichkeit des

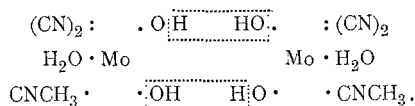
Körpers entspricht dem hohen Molekulargewicht und die Neigung, sich am leichtesten noch in Lauge zu lösen, wird in der Formel durch die Anwesenheit der sauren Aquogruppen ausgedrückt.

Die Ableitung dieser Formel XI aus der Diolformulierung IX der Verbindung D würde auf einige Hindernisse stoßen, denn die Abspaltung von Zyanresten aus der genannten Verbindung kann wohl nur in der Weise geschehen, daß ein Wasserstoffatom der Wassermoleküle, die dem Komplex sauren Charakter verleihen und nicht der Wasserstoff der beiden neutralen Olgruppen, sich mit dem Zyanrest vereinigt und als HCN austritt. Es müßte also an Stelle der Diaquo- μ -dioxo- eine Dihydroxo- μ -diolverbindung entstehen, die auf Grund ihrer basischen OH-Gruppen säurelöslich sein müßte. Es entsteht aber durch Blausäureabspaltung eine Verbindung, die am ehesten noch durch Lauge in Lösung zu bringen ist, was für die Anwesenheit saurer Aquogruppen spricht.

Sind hingegen in der sauer reagierenden Lösung des Körpers D die hydrolytischen Spaltprodukte



mit der nichtdissoziierten Form X im Gleichgewicht, so kann angenommen werden, daß die Anwesenheit der überschüssigen H-Ionen zur Abspaltung von Zyanresten und Entbindung von Blausäure führt. Durch den damit verbundenen Rückgang der sauren Reaktion kommt die basische Form Xb durch Gleichgewichtsverschiebung unter Neubildung der Säureform zum Verschwinden, so daß die Gesamtmenge des Stoffes nach Xa reagiert. Da daraus aber eine Zyangruppe als Blausäure austritt, erfolgt, um die Koordinationszahl Sechs aufrecht zu erhalten, wieder eine Rückverseifung des darin koordinativ gebundenen Halbhydrolysenprodukts VI und Aufnahme des austretenden Wassermoleküls als selbständigen Liganden in der Koordinationssphäre. Das heißt, es bildet sich intermediär Aquo-dihydroxo-dizyano-methylisonitril-molybdän. Zwei Moleküle dieses Komplexes können sich hierauf unter Wasseraustritt zur zweikernigen μ -Dioxoverbindung vereinigen:



Die diesen Körper auszeichnende Stabilität kann durch das Auftreten der Koordinationszahl Sechs bei Abwesenheit sehr labiler Liganden erklärt werden. Auch D besitzt bereits die Koordinationszahl Sechs; die Unbeständigkeit dieses Stoffes dürfte in einfacher Weise auf die Möglichkeit der ihm eigenen amphoteren Reaktion

zurückzuführen sein. Dadurch kommt es zu einem Zerfall, der sonst durch den Koordinationsraum geschützten Bausteine.

Die hohe Koordinationszahl Acht erscheint demnach nur bei unter sich völlig gleichen Liganden zu beständigen Verbindungen zu führen (Beispiel $K_4(Mo(CN)_8)$), während unter sich ungleiche Begleiter des Zentralatoms meist nur instabile Verbindungen liefern.

Der Weg des Zerfalls ist bei den vorliegenden Körpern durch die saure Reaktion der isolierten Verbindungen vorgezeichnet. Dadurch kommt es letzten Endes, sobald fast alles Isonitril im Koordinationsraum durch Wassermoleküle ersetzt oder halb verseift ist, noch zur Abspaltung von HCN und unter Wasseraustritt zur Bildung der stabilen sechszähligen μ -Dioxoverbindung.

b) Jodmethyl und $Ag_4(NH_3)_3[Mo(CN)_8]$.

Wie bereits erwähnt wurde, stößt die Herstellung von reinem trockenem $Ag_4Mo(CN)_8$ insofern auf Schwierigkeiten, als fürs erste das erstrebte Salz voluminös und schlecht filtrierbar ausfällt, fürs zweite es sich so zersetzlich erweist, daß es kaum das Trocknen verträgt. Aus diesem Grunde wurde der Versuch gemacht, das Silbersalz durch dessen Ammoniakat, das ohne Krystallwasser krystallisiert und in beständigen gelben Nadeln zu erhalten ist, zu ersetzen.

Das Ausgangsmaterial wurde aus dem rohen Silbermolybdänoctozyanid durch Auflösen in heißem, konzentrierten, wässrigen Ammoniak erhalten. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert. Beim Erkalten fällt das angegebene Ammoniakat in gelben, glänzenden Nadeln aus.¹

Das feingepulverte Ammoniakat wurde mit der zwanzigfachen Menge Jodmethyl am Wasserbade unter Rückfluß durch 15 Stunden erwärmt und häufig geschüttelt. Das Erwärmen erwies sich hier im Gegensatz zu dem früher angegebenen Versuch als notwendig, da in der Kälte keine Reaktion beobachtet werden konnte. Nichtsdestoweniger zeigte sich nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Jodmethyls, daß die Ausbeute bedeutend gegen den mit dem ammoniakfreien Silbersalz ausgeführten Versuch zurückblieb. Ursache des schlechteren Reaktionsverlaufes kann das silberumhüllende Ammoniak sein. Man könnte auch eine sekundäre Einwirkung des freigemachten Ammoniaks auf die gebildeten Isonitrilgruppen verantwortlich machen, allein dann bliebe der trägere Reaktionsverlauf unaufgeklärt. Möglicherweise wirkt aber das Ammoniak nicht allein als isolierende Hülle verzögernd, sondern auch dadurch auf den Reaktionsverlauf hemmend ein, daß es die Silberatome ausgesprochen ionogen, also in größerer Entfernung von den Liganden in dem Krystall einlagert und so eine Vereinigung etwa freigewordener CH_3^- mit den CN-Resten erschwert.

¹ Z. f. anorg. Chem. 95, 167.

Die Isolierung der einzelnen Produkte wurde nach der bereits geschilderten Methode vorgenommen und führte zu völlig gleichen Substanzen. Mithin bedeutet für die Darstellung der Alkylierungsprodukte die Anwendung des Ammoniakats keinen wesentlichen Vorteil.

Die Äthylierung.

Zum Schluß sei kurz der Äthylierungsversuch angeführt. Er bringt wesentlich nichts neues. In Analogie mit den Alkylierungen der Ferrozyanwasserstoffsäure könnte man auch hier unbeständigere und weniger additionsfähige Äthylderivate erwarten. Bei der ungewöhnlichen Zersetzlichkeit aller Alkylmolybdänzyanprodukte ist eine graduelle Einschätzung der Beständigkeit kaum möglich. Auch der Nachweis einer verringerten Additionsfähigkeit kann bei diesen Alkylierungsprodukten nicht erhofft werden, da eine solche bereits bei den Methylderivaten nicht mehr beobachtet werden konnte. Nur ein Abweichen von der aufgestellten Regel im entgegengesetzten Sinne könnte zur Beobachtung gelangen. Wie die folgenden Versuche aber zeigen, konnte ein Verstoß gegen diese Regelmäßigkeit nicht aufgedeckt werden.

Getrocknetes Silbermolybdänoctozyanid wurde in feinpulverisiertem Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge Jodäthyl durch vier Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der gesamte Inhalt in eine gelbe breiige Masse verwandelt. Sie wurde trockengesaugt (das Filtrat enthielt keine gelösten Stoffe), mit Äther gewaschen und, nachdem sich gezeigt hatte, daß durch andere Lösungsmittel keine teilweise Lösung erreicht werden konnte, mit Äthylalkohol, dann getrennt mit Wasser ausgezogen. Schließlich wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und mit der so gewonnenen Lösung wie bei den anderen Versuchen verfahren.

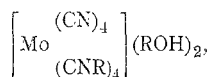
In dieser Art ließen sich die homologen Äthylderivate ganz in der bei den vorausgegangenen Versuchen angegebenen Art gewinnen. Es konnte bei keinem der Stoffe im chemischen Verhalten eine Abweichung von den homologen Methylabkömmlingen festgestellt werden. Selbst das Tetrazyano-tetraäthylisonitrimolybdän krystallisiert mit zwei Molekülen Äthylalkohol. Die Anwesenheit des Krystallalkohols kann wegen der Unbeständigkeit der Substanz nur aus der Rückstandsbestimmung nachgewiesen werden. Gefunden wurden $28 \cdot 54\%$ MoO_3 , während sich für das angegebene Äthylierungsprodukt $28 \cdot 13\%$ berechnen.

Auch die anderen Äthylierungsprodukte, die teilweise saure Reaktion zeigten, sind den Methylderivaten vollständig homolog zu formulieren.

Zusammenfassung.

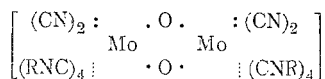
(Vgl. Reaktionsschema p. 695.)

1. Die Alkylierungsversuche führten zur Isolierung des Tetra-
cyanotetraalkylisonitrilmolybdändialkoholats



das unmittelbar aus der Reaktionsmasse erhalten wurde. Höher
alkylierte Produkte wurden nicht isoliert.

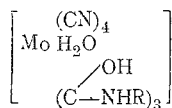
2. Das zweikernige Tetrazyanoctoisonitril- μ -dioxodimolybdän



ist bereits als ein Abbauprodukt zu betrachten, das durch die Ein-
wirkung von Feuchtigkeit entsteht.

3. Die angeführten Verbindungen geben alkohol- und wasser-
unlösliche Zerfallsprodukte. Durch die Einwirkung von verdünnter
Salzsäure findet eine stufenweise Verseifung der koordinativ
gebundenen Isonitrile statt. Der Koordinationsraum schützt das
Halbhydrolysenprodukt $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHR}$ vor rascher vollständiger Ver-
seifung zu HCOOH und RNH_2 , wohl durch die Bindung des
zweiwertigen Kohlenstoffs unmittelbar an das Zentralatom. Der
Atomkomplex $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHR}$ konnte als Baustein der im folgenden
unter 4 und 5 der Zusammenfassung angegebenen Komplexe durch
C (2) koordinativ an das Zentralatom Mo gebunden, festgehalten
werden. Er vertritt in den Komplexen die Stelle eines Neutralteiles.

4. Die aus dem Eindampfungsrückstand der Salzsäurelösung
durch Extraktion mit absolutem Alkohol gewonnene Verbindung



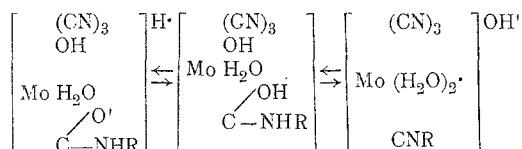
verhält sich wie eine starke dreibasische Säure. Dem Atomkomplex

$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{NHR} \end{array}$ kommt mithin die Eigentümlichkeit zu, aus dem Koordi-
nationsraum H-Ionen abzu dissoziieren und dem Komplex Säure-
charakter zu verleihen.

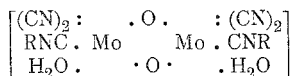
Von dieser Säure wurde aus alkoholischer Lösung das
Ammoniumsalz mit drei Molekülen NH_3 hergestellt.

5. Wasser wirkt auf den unter 4 beschriebenen Körper zer-
setzend ein. Es findet allmählich vollständige Verseifung der Halb-
hydrolysenprodukte statt. Sie macht jedoch halt, sobald nur ein

Isonitril, beziehungsweise ein Molekül von dessen Verseifungsprodukt nach der ersten Stufe vorhanden ist; denn in diesem Zustand besteht der Körper als einbasische Säure und kann aber gleichfalls in saurer Lösung durch Wasseraufnahme ein OH' ionogen abspalten, also als Base fungieren. Das hiezu nötige Wasser liefert das Halbhydrolysenprodukt, wodurch die eingeleitete Verseifung rückgängig gemacht und Isonitril zurückgebildet wird, das koordinativ gebunden bleibt. Der Körper ist als Salz dieser Säure mit deren isomerer Base aufzufassen und zeigt infolge hydrolytischer Spaltung schwach saure Reaktion:

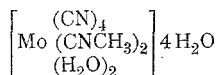


6. Infolge der sauren Reaktion des Stoffes kommt es zur Abspaltung von HCN. Durch den Austritt der Zyangruppe wird eine Koordinationsstelle frei, so daß die eingeleitete Verseifung wieder vollständig zurückgehen kann und in allen Molekülen die freien Stellen durch das bei der Rückverseifung freiwerdende Wasser besetzt werden. Unter Austritt von je einem Molekül Wasser aus den Hydroxogruppen zweier derart gebildeter Komplexe kommt es zu einer Dioxobrückenbindung zweier Kerne:



Dieser Körper übertrifft alle anderen isolierten Produkte an Beständigkeit, was wohl dem Umstande zugeschrieben werden darf, daß hier bei unter sich recht verschiedenen Liganden die Koordinationszahl Sechs vorliegt. Daß er stabiler als der unter 5 angegebene Komplex ist, der gleichfalls sechszähliges Molybdän als Zentralatom aufweist, beruht wohl auf der amphoteren Reaktionsmöglichkeit des letztgenannten Stoffes und auf der großen Umwandlungstendenz des einen darin enthaltenen Begleiters.

7. Die Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat ließen einen ähnlich konstituierter Körper gewinnen. Seine Reindarstellung wird durch die Löslichkeitsverhältnisse der Haupt- und Nebenprodukte erschwert. Er wurde als



aufgefaßt und seine Bildung auf die Einwirkung von Wasser auf primär entstehendes Tetrazyano-tetramethylisonitril-molybdän zurückgeführt.

8. Die Arbeit zeigt im Vergleich mit den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen den Einfluß der hohen Koordinationszahl Acht. Man kann sagen:

a) Nur Komplexe der Koordinationszahl Acht mit dem höchsten Grade der Symmetrie (vollständige Gleichheit der acht Begleiter) scheinen im allgemeinen beständig zu sein. Beispiel $K_4[Mo(CN)_8]$.

b) Nur unter den günstigsten Raum- und Ladungsverhältnissen zwischen dem Zentralatom und den Liganden kommt es zur Bildung von derartigen unter normalen Bedingungen beständigen achtzähligen Komplexen, denn es gelang, wie die vorliegende Arbeit zeigt, die Herstellung von $Mo(CNR)_8$ nicht, das ist die Einlagerung von acht Neutralteilen im Wege der Veresterung der in erster Sphäre gebundenen Ionen.

c) Verbindungen mit hoher Koordinationszahl verlieren das Vermögen, durch Aufnahme weiterer Reste oder Moleküle die Liganden zu vergrößern, was den homologen Komplexen mit niedriger Koordinationszahl vielfach zu eigen ist. Zum Beispiel: $[Fe(CN)_2(CNCH_3)_4] \rightarrow [Fe(CNCH_3)_6]^{2+}$.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal und Herrn Prof. Dr. Franz Faltis für die Erteilung wertvoller Ratschläge und Hinweise, die zum Ausbau der vorliegenden Arbeit ganz besonders beigetragen haben, aufrichtigst zu danken.
