

laufen, wie gewöhnlich angenommen wird, und daß man bei Schlüssen auf die Konstitution einer Verbindung, welche sich nur auf die Kenntnis des oxydativen Abbaus einer Substanz mit Permanganat stützen, recht vorsichtig zu sein hat. Man nehme an, daß bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs  $C_7H_{12}$  unbekannter Provenienz mit Permanganat bei 0° Acetylcyclopenten erhalten worden wäre. Da hätte man sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen wohl gewiß zu dem Schluß berechtigt geglaubt, man habe es mit einem pentacyclischen Kohlenwasserstoff mit einer zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu tun, während tatsächlich Methylcyclohexen vorgelegen haben kann.

Göttingen und Manchester, Dezember 1908.

### **17. Arthur Rosenheim: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns. Zur Erwiderung an Johanna Maas und J. Sand.**

(Eingegangen am 24. November 1908.)

Auf eine experimentelle Kritik der Arbeiten von J. Sand und seinen Mitarbeitern, die ich gemeinsam mit A. Garfunkel vor einiger Zeit veröffentlicht habe<sup>1)</sup>, haben Frl. Johanna Maas und Hr. J. Sand erwidert<sup>2)</sup>, indem sie die Richtigkeit einiger unserer analytischen Daten anzweifeln. Ihre Beweisführung erscheint mir in einigen wichtigen Punkten so anfechtbar, daß ich, bevor ich am Schlusse dieser Abhandlung weiteres Material zur Stütze unserer Anschauungen beibringe, dieser entgegentreten muß.

Zunächst sei hervorgehoben, daß es, wie auch aus unserer Abhandlung ersichtlich ist, niemals unsere Absicht war, die sämtlichen von J. Sand und seinen Mitarbeitern gemachten Angaben experimentell nachzuprüfen. Es kam nur darauf an zu zeigen, daß das durch die stets wechselnden Konstitutionsformeln Sands sehr unübersichtlich gewordene Gebiet sehr einfach schon längst bekannten anderen Verbindungsformen sich angliedern ließ, und zu diesem Zwecke mußten nur die analytischen Daten einiger weniger typischer Verbindungen nachgeprüft werden — eine Nachprüfung, die um so mehr angebracht war, als die analytischen Befunde derselben Stoffe, die Sand in seinen verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht hat, wiederholt von ihm selbst korrigiert werden mußten. Mit diesem wichtigsten Zwecke unserer Kritik scheinen J. Maas und J. Sand einverstanden zu sein,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2386 [1908]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3367 [1908].

denn gegen den weitaus umfangreichsten Teil derselben machen sie keine Einwendungen. Ihre Erwiderung stützen sie auf die Analysen zweier Salze, die nur einen kleinen Teil des experimentellen Inhaltes unserer Abhandlung bilden, und die auch nach unserer deutlich ausgedrückten Ansicht keinesfalls allein als Beweismaterial für eine der einander gegenüberstehenden Ansichten dienen können.

Maas und Sand faßten in ihrer letzten Veröffentlichung<sup>1)</sup> die Molybdänhexarhodanide als Verbindungen eines dreiwertigen Anions<sup>2)</sup>  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  auf. Ein derartiger Komplex, der sieben Koordinationsstellen besetzt hätte, wäre bisher ganz einzigartig, und Garfunkel und ich kamen dann auch auf Grund unserer Versuche zu der Überzeugung, daß der Komplex als  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$  zu formulieren sei und sich somit zahlreichen analog zusammengesetzten Komplexen an die Seite stelle. Für das Kaliumsalz fanden wir dementsprechend die Formel  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , während die von Maas und Sand angegebene Formel  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ein Molekül Wasser mehr enthält.

Die beiderseitigen Analysenwerte unterscheiden sich natürlich nicht sehr beträchtlich, aber die unserigen sprechen in Übereinstimmung mit denen des Entdeckers des Salzes, A. Chilesotti, unzweifelhaft für die von uns aufgestellte Formel.

Maas und Sand trauen uns nun zu, daß wir ein Präparat in Händen gehabt hätten, das »etwas feucht und chlorkaliumhaltig war«. Das würde erklären, meinen sie weiter, warum wir »zu viel« Kalium und Rhodan fanden. Abgesehen nun davon, daß diese Schlußfolgerung nicht richtig ist, da feuchte Substanz weniger Kalium und Rhodan enthalten würde, als trockne, haben wir ganz trockne — in diesem Falle lufttrockne — Substanz, deren Gewichtskonstanz festgestellt war, untersucht. Die Substanz war rein und mehrfach umkrystallisiert und ein eventueller Gehalt an Kaliumchlorid hätte zudem unsere Rhodanbestimmung nicht beeinflußt; denn wir haben den Rhodangehalt aus dem Schwefelgehalt der Substanz berechnet.

Wir haben in diesen Salzen niemals das Rhodan als Silber-rhodanid bestimmt, was uns Maas und Sand an anderer Stelle zum Vorwurf machen, und zwar deshalb, weil wir diese Methode bei den vorliegen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1861 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Formulierung, in der das Wasser im Komplex gebunden ist, glaube ich den ganzen Ausführungen entnehmen zu müssen. In der Antwort auf unsere Kritik wählen Maas und Sand allerdings eine etwas unbestimmtere Schreibweise, z. B. für das Kaliumsalz  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{SCN})_6 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ob aus derselben andersartige Folgerungen gezogen werden sollen, entzieht sich meiner Beurteilung.

den Verbindungen aus folgendem Grunde nicht für absolut zuverlässig halten. Bei der Behandlung dieser Verbindungen mit Silbernitrat fällt stets zuerst ein komplexes Silbermolybdänrhodanid aus, das erst durch langes Erwärmen der salpetersauren Lösung mit einem großen Überschuß an Silbernitrat auf dem Wasserbade in Silberrhodanid übergeführt wird. Dabei tritt aber, wie durch die Bildung roter Dämpfe und durch den Nachweis von Schwefelsäure durch Bariumnitrat im Filtrate bewiesen wird, nicht selten eine geringe Oxydation des Rhodansilbers auf. Wir sind also geneigt zu glauben, daß manche der von Sand und Maas gefundenen Rhodanwerte zu niedrig sind<sup>1)</sup>.

Das Wasser haben wir durch Trocknen<sup>2)</sup> der Substanz über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, was einige Tage, niemals Wochen, wie Sand und Maas annehmen (S. 3371), dauerte. Daß dabei nicht »komplex gebundenes« Wasser ausgetrieben wurde — was übrigens sonst bei Komplexionen nicht so schnell einzutreten pflegt, wie es Maas und Sand in ihrem Falle für möglich halten —, scheint mir daraus hervorzugehen, daß das getrocknete Salz beim Stehen an der Luft sofort wieder in die frühere Form überging, der Komplex also offenbar nicht zerstört war.

Zur exakteren Begründung der Formel haben Garfunkel und ich durch Zusatz von Thalliumnitrat zur Lösung des Kaliumsalzes das amorphe Thalliumsalz dargestellt und analysiert. Maas und Sand können der analytisch gefundenen Zusammensetzung dieses Salzes, die für unsere Annahme des Anions  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$  spricht, eine hohe Beweiskraft nicht zuerkennen, da »eine Beimengung von  $\text{TlSCN}$  zum Thalliumsalze der Molybdänrhodanatoreihe wohl nicht außerhalb des Bereiches aller Möglichkeit liegt«. Ich halte dies für unwahrscheinlich, denn ein Zerfall selbst ziemlich unbeständiger komplexer Anionen pflegt bei Anwesenheit stark elektropositiver Kationen, wie hier des  $\text{Tl}$ -Ions nicht einzutreten. Wenn man trotzdem diese Möglichkeit zugibt, so müßte dann Molybdän in der über dem Niederschlag stehenden Lösung nachzuweisen sein; diese ist aber vollständig molybdänfrei.

<sup>1)</sup> Zum Beweise dieser Beobachtung wurde in reinem, mehrfach umkristallisiertem Chromkaliumrhodanid die Rhodanbestimmung einmal über Silberrhodanid nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade ausgeführt und ein anderes Mal aus der Schwefelbestimmung berechnet.

0.4171 g Sbst.: 0.9849 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2388 g Sbst.: 0.3929 g  $\text{AgCNS}$ .

$\text{K}_3\text{Cr}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 32.59, SCN 59.07.

Gef. » 32.43, » 58.78, 57.48.

Ein weiterer Einwurf von Maas und Sand richtet sich gegen unsere Auslegung des Zinkamminsalzes. Wir fanden für diese Verbindung die Formel  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]_2$ , während Maas und Sand ihr die Formel  $\text{Mo}_2(\text{SCN})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Zn}_3(\text{NH}_3)_{11}$  zuerteilen. Sie machen uns den Vorwurf, daß wir eine andere Art der Trocknung gewählt hätten, als sie selbst. Sie haben<sup>1)</sup> das aus stark ammoniakalischen Lösungen auskristallisierte und mehrfach aus Ammoniak umkristallisierte Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach meinen Erfahrungen ist diese Trocknungsweise für die Ammine von Metallen, die nicht allzubeständige Metallammine bilden, wie das Zink, direkt zu verwerfen, besonders in einem Falle wie dem vorliegenden, bei dem nach der ganzen Darstellungsweise die Entstehung eines ammoniakreichen Ammins zu erwarten war. Es ist ganz naturgemäß, daß in einer selbst äußerst verdünnten Schwefelsäure-Atmosphäre einer solchen Verbindung Ammoniak entzogen wird. Wir haben das Salz in einer Ammoniak-Atmosphäre über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dem von Maas und Sand angewandten Verfahren tritt Gewichtskonstanz nicht schnell ein, da die Verbindung dauernd (natürlich mit der Zeit langsamer) Ammoniak abgibt, und ich halte es für sicher, daß die Analyse einer derartig vorbehandelten Substanz (Trocknung bis zum ersten Knicke der Kurve: Gewichtsverlust : Zeit) kein Bild von der ursprünglichen Zusammensetzung derselben liefern kann.

In dieser Ansicht werde ich dadurch bestärkt, daß Maas und Sand in einem Falle, bei dem sie unser Trocknungsverfahren angewandt haben, Werte für Stickstoff finden, die auf unsere Formel und nicht auf die ihrige stimmen. Sie finden nämlich<sup>2)</sup> 26.21 % N, während für unsere Formel 26.08 %, für die ihrige dagegen 24.67 % berechnet sind. Allerdings finden sie hier einen sehr niedrigen Rhodangehalt und diskutieren daher eine dritte Formel; nach obigen Ausführungen halte ich es aber für sehr wahrscheinlich, daß diese Rhodanbestimmungen, die aus Rhodansilber berechnet sind, etwas zu niedrig sind. Wollen diese Autoren daraufhin ihre Analysenwerte nochmals revidieren, so werden sie nach meiner Ansicht auch für viele andere Verbindungen, z. B. das Nickelammin- und Cadmiumamminsalz, einfachere Formeln ermitteln.

Diese Annahme halte ich für berechtigt, trotzdem ein weiterer Einwurf, den Maas und Sand uns machen, bis zu einem gewissen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1510 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1511 [1908].

Grade begründet ist. Sie sagen, daß unsere Ammoniak-Bestimmungen nicht einwandfrei seien, falls wir dieselben durch Destillation mit Lauge ausgeführt hätten. Sie hätten sich nämlich überzeugt, daß ammoniakfreie Rhodanide beim Kochen mit Lauge infolge einer Verseifung der Rhodangruppe Ammoniak abspalten. Wir haben nun tatsächlich unsere Ammoniak-Bestimmungen durch Destillation mit Lauge und durch die übliche acidimetrische Titration des Ammoniaks ausgeführt. Ich habe mich dann jetzt überzeugt, daß, wie Maas und Sand angeben, bei der Destillation der Rhodanide mit Lauge wirklich Ammoniak entsteht, daß aber andererseits die dabei gebildete Menge, wenn man nach dem bei der Analyse üblichen Verfahren arbeitet, so gering ist, daß die Resultate kaum beeinflußt werden.

Ich habe zunächst in einem ganz extremen Beispiel 25 g Kaliumrhodanid mit 150 ccm 33-prozentiger Natronlauge drei Stunden lang unter Einleiten von Dampf destilliert und erhielt aus dem Destillat nach der Fällung mit Platinchlorid 0.1118 g Pt, das heißt auf das Kaliumrhodanid berechnet 0.078 %  $\text{NH}_3$ . In einem zweiten Falle arbeitete ich wie bei der Analyse: es wurden 1.0393 g Kaliumrhodanid eine halbe Stunde lang mit Lauge destilliert und lieferten 0.0168 g Pt = 0.28 %  $\text{NH}_3$ .

Diese Werte beweisen, daß unsere Ammoniak-Bestimmungen keinesfalls durch diese Fehlerquelle so stark entstellt sein können, daß dadurch die Formulierung der Verbindungen irgendwie beeinflußt wird.

Hiernach können mich die Einwendungen von Maas und Sand nicht veranlassen, unsere früheren Darlegungen irgendwie zu modifizieren, oder unsere sorgfältig ausgeführten Analysen des Kaliumsalzes und der Zinkamminverbindung zu wiederholen. Eine Wiederholung wäre um so zweckloser, als auch die übrigen Resultate unserer Abhandlung, auf die Maas und Sand nicht eingegangen sind, übereinstimmend mit den verschiedensten früheren Erfahrungen bei analogen Metallrhodaniden unzweifelhaft für die nach der Wernerschen Koordinationshypothese einzig wahrscheinliche Formulierung des komplexen Anions  $\text{Mo}(\text{SCN})_6'''$  sprechen. Ob das Kaliumsalz dann wirklich 5 Mol. Krystallwasser enthält, wie Maas und Sand behaupten, statt wie wir gefunden haben, nur 4 Mole, ist recht irrelevant.

Daß die Molybdänverbindungen das Anion  $\text{Mo}(\text{SCN})_6'''$  enthalten, wird nun weiterhin durch die Analyse des Natriumsalzes, das ich neuerdings dargestellt habe, wahrscheinlich gemacht. Während nämlich die Kalium- und Ammoniumsalze der Metallrhodan-Anionen dreiwertiger Elemente, soweit sie bisher untersucht sind, des Eisens<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **27**, 295 [1901].

Aluminiums<sup>1)</sup>, Chroms<sup>2)</sup> und Vanadiums<sup>3)</sup>, sämtlich 4 Mol. Krystallwasser enthalten und mithin den Formeln  $K_3Me(SCN)_6 \cdot 4 H_2O$  bzw.  $(NH_4)_3M(SCN)_6 \cdot 4 H_2O$  ( $Me = Fe^{III}, Al^{III}, Cr^{III}, V^{III}$ ) entsprechen, enthalten sämtliche Natriumsalze 12 Mol. Krystallwasser. Das Natriumsalz des Molybdänrhodanato-Komplexes wurde nun ganz nach der von Sand für das Kaliumsalz gegebenen Vorschrift dargestellt und in sehr guter Ausbeute in gelben, goldglänzenden Krystallen erhalten, deren krystallographische Bestimmung später veröffentlicht wird. Die Analyse dieses Salzes zeigte, daß es ganz analog zusammengesetzt ist, wie die Natriumsalze der oben angeführten komplexen Metallrhodanato-Anionen und mithin durch die Formel  $Na_3Mo(SCN)_6 \cdot 12 H_2O$  ausgedrückt wird.



Ber. Na 9.46, Mo 13.17, SCN 47.74.

Gef. » 9.07, 9.68, » 13.64, 13.65, 12.89, » 47.35, 47.58.

Diese vollkommene Analogie darf wohl als ein weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß der Molybdänrhodanato-Komplex den schon lange bekannten anderen Metallrhodanato-Komplexen, die unzweifelhaft eine nach der Wernerschen Hypothese »normale« Zusammensetzung haben, analog konstituiert ist.

Nicht im Sinne meiner Auffassung sind die von Hrn. Steinmetz erhaltenen und von Maas und Sand angeführten Resultate krystallographischer Bestimmungen an den Molybdänhexarhodaniden. Wenn ich denselben auch eine für Konstitutionsfragen unbedingt entscheidende Bedeutung nicht zuerkennen kann, so wird doch Hr. Privatdozent Dr. A. Sachs die Freundlichkeit haben, im mineralogischen Universitätsinstitut in Breslau unsere Präparate in Bezug auf den Isomorphismus mit den analogen Chromverbindungen untersuchen zu lassen. Hierüber wird später berichtet werden.

Bei der experimentellen Bearbeitung dieser Versuche hat mich Hr. Dr.-Ing. Franz Kohn in dankenswertester Weise unterstützt.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N.

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **27**, 302 [1901].

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **27**, 293 [1901]. Ann. d. Chem. **141**, 185 [1867].

<sup>3)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **19**, 308 [1899].