

Die Formel  $\text{CeCl}_3$  verlangt ein Molekulargewicht 246.5,  $\text{CeCl}_2$  dagegen 164; unsere Zahlen kommen also dem theoretischen Werthe so nahe, dass jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte.

Dass auch Neodym und Praseodym, sowie die Yttermetalle dieselbe Werthigkeit besitzen, daran dürfte wohl Niemand zweifeln, und hoffe ich durch die mitgetheilten Versuche die Frage endgültig zu Gunsten der Trivalenz der sogenannten seltenen Erdmetalle entschieden zu haben.

Zum Schluss sage ich den HHrn. Dr. E. Baur und H. Rölzig, welche mich bei diesen Versuchen auf das Eifrigste unterstützten, meinen besten Dank.

### 310. W. Muthmann und W. Nagel: Ueber Ozomolybdate. (Permolybdate.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Vor Kurzem veröffentlichten wir eine Mittheilung über Permolybdate<sup>1)</sup>, in welcher nachgewiesen wurde, dass eine Uebermolybdänsäure im Sinne von Péchard nicht existirt; vielmehr sind die rothen und gelben Körper, welche durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Molybdate erhalten werden, Verbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxydes; sie entstehen in der Weise, dass Austausch stattfindet zwischen den zweiwerthigen Sauerstoffatomen der Molybdänsäure gegen zweiwerthige Sauerstoffdoppelatome des Wasserstoffsuperoxydes. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde am Ammoniumsalz erbracht; es existirt keine Verbindung von der Formel  $\text{NH}_4\text{MoO}_4$  (Péchard) oder  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_8$  (Möller); wir erhielten statt dessen zwei Körper, die vom beständigsten Salze, dem Heptamolybdat, sich ableiten, und von denen das eine zwei, das andere sieben Sauerstoffatome gegen  $=\text{O}_2$  ausgetauscht hat.

Dass diese Substanzen in der That dem Wasserstoffsuperoxydtypus angehören, beweist ihre leichte Reducirbarkeit durch Permanganat, und speciell durch Silberoxyd; sie reagiren damit fast so energisch wie Wasserstoffsuperoxyd selbst. Besonders wichtig ist der Umstand, dass die Sauerstoffatome der Molybdänsäure gewissermaassen successive ersetzt werden können durch Doppelatome. Ein und dasselbe Salz giebt Körper von verschiedenem Sauerstoffgehalt bei sonst

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 73.

gleicher Zusammensetzung, je nachdem es mit verdünntem oder concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. Da der Name »Permolybdat« eine bestimmte Oxydationsstufe des Molybdäns bezeichnet, von der aber nach unseren Untersuchungen nicht wohl die Rede sein kann, so erschien es uns wünschenswerth, einen besonderen Ausdruck für das Sauerstoffdoppelatom anzuwenden. Wir bedienen uns der Silbe Ozo und nennen unsere Körper Ozomolybdate, weil die Sauerstoffatome in denselben so gebunden sind wie im Ozon; man kann die Substanzen auffassen als Ozon, in dem ein Sauerstoffatom ersetzt ist durch den zweiwerthigen Molybdänsäure- oder Molybdat-Rest:  $\text{O}_2\text{Mo} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ .

Für die Oxyde vom Wasserstoffsuperoxydtypus hat M. Traube<sup>1)</sup> die Bezeichnung »Holoxyde« vorgeschlagen, und wir hätten gern diesen Namen auch auf unsere Körper angewendet, allein die Ansicht Traube's, für welche die obige Bezeichnung ein Ausdruck ist, scheint uns nicht einwandfrei, wie dies auch Piccini<sup>2)</sup> schon ausführlich auseinandergesetzt hat. Traube meint, es könne sich das Sauerstoffmolekül genau so anlagern wie das Sauerstoffatom und vergleicht die Verbindungen des ersteren ausdrücklich mit den Doppelmolekülen  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Zur Annahme solcher »Molekülatomverbindungen«, wie Traube sich ausdrückt, liegt gar kein Grund vor. Wozu annehmen, dass »das Sauerstoffatom, und zwar nur im Molekül, drei Valenzen besitzt, von denen zwei zur doppelten Bindung beider Sauerstoffatome unter einander, die dritte, weit schwächere, dazu dient, das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden«? Da Traube's Ansicht, soviel wir wissen, bei den Chemikern wenig Anklang gefunden hat, so wollen wir darauf nicht näher eingehen. Ueberdies wäre die Bezeichnung von Traube für unsere Zwecke zu lang und daher unpraktisch.

Die drei von uns beschriebenen Körper würden nach der vorgeschlagenen Bezeichnungsweise folgende Namen erhalten:

1.  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Kaliumozotrimolybdat,
2.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{31} + 12\text{H}_2\text{O}$ , Ammoniumheptozoheptamolybdat,
3.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28} + 6\text{H}_2\text{O}$ , Ammoniumdiozoheptamolybdat.

Wir haben unsere Untersuchungen nun vervollständigt durch Darstellung der freien Säure, sowie der Rubidium- und Cäsium-Salze und möchten darüber im Folgenden berichten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1116, und 26, 1476.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 12, 169.

Ozomolybdänsäure,  $\text{H}_2\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ .

Nach Péchard's Angaben<sup>1)</sup> löst sich Molybdäntrioxyd in Wasserstoffsuperoxyd fast garnicht auf; wir fanden im Gegentheil, dass bei längerem Digeriren von ganz reinem, ammoniakfreiem Molybdäntrioxyd beträchtliche Mengen in Lösung gehen. Wir benutzten 25-(gewichts)-procentiges Wasserstoffsuperoxyd, liessen dasselbe 12 Stunden unter öfterem Schütteln mit der Molybdänsäure in Berührung und erhitzen zuletzt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit wurde von dem ebenfalls gelb erscheinenden Rückstande abfiltrirt und im Vacuum eingedunstet. Nach dreitägigem Stehen hatte sich ein orangeroth gefärbtes, amorphes Product abgesetzt, das mit in Eis gekühltem Alkohol und Aether gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet wurde.

$\text{H}_2\text{MoO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{MoO}_3$  70.24, O 7.81,  $\text{H}_2\text{O}$  21.95.  
Gef. » 69.37, » 7.99, » 22.64. (Diff.)

Wie man sieht, kommt in der erhaltenen Verbindung ein Atom activer Sauerstoff auf ein Molekül Molybdänsäure, während Péchard nur halb so viel Sauerstoff fand. Ob gerade das Hydrat  $\text{H}_2\text{MoO}_3$  oder nicht vielleicht  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  verliegt, ist natürlich nicht zu unterscheiden; ebenso legen wir auf den Wassergehalt keinen sonderlichen Werth, weshalb derselbe auch in der Ueberschrift nicht angegeben wurde. Der Wassergehalt wird hier, wie bei Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd u. s. w., von Druck und Temperatur abhängen; wir schliessen uns in dieser Beziehung der Ansicht von van Bemmelen<sup>2)</sup> an.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit Permanganat bestimmt; man muss zum Lösen ziemlich starke Schwefelsäure nehmen, da der Körper, nachdem er einmal lufttrocken geworden, in Wasser sich nur sehr schwer auflöst. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper vollkommen beständig und verliert keinen Sauerstoff; auch mit Wasserdampf gesättigte Luft ist ohne zersetzenden Einfluss.

Auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wirkt die Ozomolybdänsäure oxydirend unter Halogenabscheidung: bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erwärmen; die Erscheinung ist genau dieselbe wie bei Ueberschwefelsäure. Hypochlorite und Silberoxyd werden unter Aufbrausen sofort reducirt; im letzteren Falle ist dem Sauerstoff etwas Ozon beigemengt, das man am Geruch und an der Wirkung auf Jodkalium-Stärkepapier erkennt.

## Rubidiummolybdate.

Das zur Herstellung der Präparate verwendete Rubidiummolybdat wurde durch Zusammenschmelzen von Rubidiumcarbonat und reinem

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 28, 548.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 13, 233.

Molybdäntrioxyd hergestellt, und zwar verwendete man auf 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  3 Mol.  $\text{MoO}_3$ . Die weisse krystallinische Schmelze wurde gepulvert und wiederholt mit Wasser ausgekocht; es hinterblieb ein weisses Krystallpulver, bestehend aus wasserfreiem Rubidiumtrimolybdat.

$\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  30.21,  $\text{MoO}_3$  69.79.  
Gef. » 30.37, » 70.17.

Aus dem ersten Auszug der Schmelze krystallisiren beim Concentriren über Schwefelsäure feine, weisse Nadeln des Trimolybdates mit einem Molekül Krystallwasser; dieses Salz ist noch nicht beschrieben worden.

$\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  29.25,  $\text{MoO}_3$  67.92,  $\text{H}_2\text{O}$  2.83.  
Gef. » 29.12, » 67.97, » 3.09.

Wurde das wasserfreie Salz durch längeres Kochen mit einer grossen Menge Wasser gelöst und langsam abgekühlt, so entstand das schon von Delafontaine beschriebene  $\frac{7}{3}$ -fach saure Salz mit vier Molekülen Wasser, das isomorph mit dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat und viel beständiger ist, als das Kaliumsalz von analoger Zusammensetzung:

$\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}_3$  34.07,  $\text{MoO}_3$  61.54,  $\text{H}_2\text{O}$  4.39.  
Gef. » 34.04, » 61.72, » 4.58.

#### Rubidiumozomolybdate.

Es war einigermaassen schwierig, einheitliche Producte zu erzielen, denn je nach der Concentration des Wasserstoffsuperoxydes und dem Gehalt der Lösung an Rubidiumsalzen krystallisirten verschiedene Producte aus, die sowohl im Sauerstoffgehalt, als auch im Verhältniss von Metall zu Säure differirten. Wir haben im Ganzen vier einheitliche Salze erhalten, von denen freilich das sauerstoffreichste amorph, die drei übrigen jedoch schön krystallisirt waren. Wir beschreiben dieselben, wie wir sie nach einander erhielten.

1.  $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Etwa 10 g wasserfreies  $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  wurden unter Erwärmen mit 30 cem 25-proc. Wasserstoffsuperoxyd digerirt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Aus der tief orange-roth gefärbten Flüssigkeit hatte sich nach 24-stündigem Stehen über Schwefelsäure ein tief gelbroth gefärbtes Product abgeschieden, welches von der Mutterlauge abfiltrirt und durch Waschen mit abgekühltem Alkohol und Aether von der Lösung befreit wurde. Das ganz amorphe Pulver wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und analysirt.

$3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  23.15,  $\text{MoO}_3$  59.75, O 6.64,  $\text{H}_2\text{O}$  10.46.  
Gef. » 23.47, » 60.25, » 6.69, » 10.33.  
» 23.23.

Das Verhältniss von activem Sauerstoff zu Molybdän ist in diesem Salze genau 1:1; an sämtlichen Molybdänatomen befindet sich also je eine -O-O-Gruppe. Auch beim Ammonium haben wir früher ein Salz mit demselben Sauerstoffverhältniss bekommen, das schön krystallisirt war. Das Rubidiumsalz war amorph, und dieser Umstand lässt die obige Formel, was den Wassergehalt und das Verhältniss von Basis zu Säure anbetrifft, einigermassen unsicher erscheinen; bei amorphen Körpern hat man niemals Garantie für völlige Einheitlichkeit. Wir möchten ausdrücklich auf diesen Umstand hinweisen, denn gerade bei der Molybdänsäure, die so sehr verschiedenartige saure Salze zu bilden vermag, bekommt man leicht Mischungen. Wir legen das Hauptgewicht auf den Sauerstoffgehalt.

Aus der vom obigen amorphen Producte abfiltrirten Mutterlauge krystallisirte beim Stehen über Schwefelsäure ein Salz, das zunächst beschrieben werden soll.

2.  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe bildet citronengelbe, sternförmig gruppirte Krystallnadeln, welche dem monosymmetrischen System angehören. Dieselben lassen sich aus wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser umkrystallisiren. Die Resultate der Analyse II beziehen sich auf ein so gereinigtes Product. Nach längerem Liegen an der Luft verwitterten die Krystalle unter Wasserverlust.

$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  27.03,  $\text{MoO}_3$  62.79, O 2.33,  $\text{H}_2\text{O}$  7.85.  
 Gef. » 27.72, » 62.25, » 2.10, » 7.40.  
 » 27.44, » 62.54, » 2.21, » 7.81.

3.  $3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Es wurde nun versucht, das oben erwähnte Salz  $\text{Rb}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  in Wasserstoffsuperoxyd zu lösen, um ein entsprechendes Ozomolybdat zu gewinnen. Wir verwendeten 5-proc. reines  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; die Lösung war hellgelb gefärbt. Beim Eindunsten erschienen zuerst wieder die sternförmig gruppirten Krystallnadeln des unter 2. beschriebenen Ozomolybdates; aus der Mutterlauge jedoch krystallisirten nach längerem Stehen über Schwefelsäure schöne monokline Krystalle, welche ganz anders aussahen, als die erwähnten, und sich als vollkommen einheitlich erwiesen.

$3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{MoO}_3$  59.08,  $\text{Rb}_2\text{O}$  32.71, O 1.88,  $\text{H}_2\text{O}$  6.33.

Gef. » 58.95, » 32.63, » 1.99, 2.05, » 7.25.

Es gelang uns, noch ein weiteres Salz in krystallisirtem Zustande zu bekommen; dasselbe hat die Formel

4.  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz bildete sich ein Mal zufällig, als eine sehr verdünnte Lösung des Rubidiumtrimolybdates in 5-procentigem Wasserstoffsuperoxyd stehen gelassen wurde. Dass hier ein neues Salz vorlag, erkannten wir an der Krystallform; während Salz II schöne Nadelchen, III ziemlich grosse, wohl ausge-

bildete, monokline Tafeln zeigt, bestand diese Krystallisation aus ganz kleinen, ziemlich undeutlich ausgebildeten Kryställchen von hell-citronengelber Farbe, deren Analyse folgt:

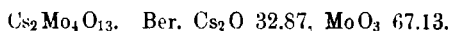


Ber.  $\text{Rb}_2\text{O}$  21.88,  $\text{MoO}_3$  67.77, O 1.88,  $\text{H}_2\text{O}$  8.47.

Gef. » 22.50, 22.09, » 67.58, » 2.08, » 8.32.

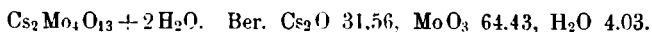
#### Cäsiummolybdate.

Ueber Cäsiummolybdat existiren, soviel wir wissen, in der Literatur noch keine Angaben; wir beabsichtigten, wie beim Rubidium, vom Trimolybdat auszugehen und stellten daher eine Schmelze dar, die auf 1 Mol.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  3 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthielt. Das Product war in heissem Wasser sehr viel schwieriger löslich, als die Rubidiumschmelze; auch hier hinterblieb nach wiederholtem Auskochen mit Wasser ein undeutlich krystallisirtes Product, welches sich als wasserfreies Cäsiumtetramolybdat erwies:



Gef. » 33.25, » 66.72.

Die heissen wässrigen Auszüge wurden vereinigt und eindunstet; es entstanden Krystalle, die unter dem Mikroskop als nicht einheitlich sich erwiesen. Sie wurden von Neuem in heissem Wasser gelöst, und wir erhielten nun durch Eindunsten über Schwefelsäure kleine, anscheinend quadratische Täfelchen von starker Doppelbrechung, die wieder nur aus Tetramolybdat mit 2 Mol. Krystallwasser bestanden:

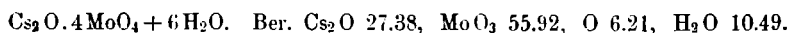


Gef. » 32.08, » 64.08, » 4.39.

Bei dem sehr stark elektropositiven Cäsium ist also die bevorzugte Form das Tetramolybdat.

#### Cäsiumozomolybdate.

1.  $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Cäsiumtetramolybdat wurde in 25-procentigem Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen gelöst; die Lösung erfolgt schwieriger und langsamer, als bei dem Rubidium- und Kalium-Salz. Das zuerst sich aus der rothen Lösung abscheidende Product war wieder amorph, doch von sehr constanter Zusammensetzung, da es aus einer Lösung in heissem, reinem Wasser bei schnellem Abkühlen unverändert wieder ausfiel.



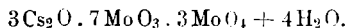
Gef. » 27.05, » 56.63, » 5.98, » 10.65.

Ein, wie oben angegeben, aus warmem Wasser wieder erhaltenes Salz zeigte denselben Sauerstoff- und Molybdän-Gehalt.

Die Beständigkeit der Ozomolybdate scheint mit der Stärke der Basis zuzunehmen; denn das beschriebene Salz verlor beim Erwärmen im Platintiegel über der freien Flamme den Sauerstoff bedeutend langsamer, als das Rubidiumsals; wir erkannten dies an dem langsamen Verschwinden der gelben Farbe.

Auch hier ist also das Verhältniss Molybdän zu activem Sauerstoff 1 : 1.

2.  $3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Von dem orangerothern Niederschlag wurde abfiltrirt, und die Flüssigkeit im Exsiccator eingedunstet. Mehrmals musste von einem amorphen, hellgelben Niederschlage abfiltrirt werden, der sich in geringer Menge bildete; schliesslich schossen gelbe Krystalle an, die zu unregelmässigen Haufwerken mit einander verwachsen waren, sie zeigten unter dem Polarisationsmikroskop ziemlich starke Doppelbrechung und machten den Eindruck vollständiger Einheitlichkeit.



Ber.  $\text{Cs}_2\text{O}$  35.16,  $\text{MoO}_3$  59.85, O 2.00,  $\text{H}_2\text{O}$  2.99.

Gef. 35.28, » 59.50, » 2.06, » 3.44.

Zum Schlusse müssen wir bemerken, dass mit den beschriebenen Salzen die Anzahl der Ozomolybdate von den vier in die Untersuchung gezogenen Basen nicht erschöpft ist. Selbstverständlich haben wir nur einheitliche Producte analysirt, öfter dagegen Krystallgemische erhalten, in denen sich Formen zeigten, welche rein nicht zu bekommen waren. Uebrigens genügen die von uns beschriebenen Salze vollkommen, um das zu beweisen, was wir früher behaupteten: nämlich dass eine Uebermolybdänsäure im Sinne Péchard's sicherlich nicht existirt, und dass der Gehalt an activem Sauerstoff abhängt von den Eigenschaften der betreffenden Molybdate. Man sieht dieses sofort, wenn man die Reihe der von uns analysirten Körper überblickt; die Formeln sind die folgenden:

		Verhältniss Mo : activem O
1.	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	krystallisirt 1 : 1
2.	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	» 7 : 2
3.	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	» 3 : 1
4.	$3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 10\text{MoO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$	amorph 1 : 1
5.	$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	krystallisirt 3 : 1
6.	$3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	» 7 : 2
7.	$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	» 4 : 1
8.	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	amorph 1 : 1
9.	$3\text{Cs}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	krystallisirt 10 : 1

In keinem einzigen der Salze finden wir das Sauerstoffverhältniss 2 : 1, wie es nach Péchard's Formel sein müsste; es bleibt also nichts übrig, als die Annahme, dass bei den Arbeiten von Péchard

analytische Fehler der grössten Art untergelaufen sein müssen. Den Begriff einer einheitlichen Uebermolybdänsäure muss man nach obigen Resultaten wohl fallen lassen.

Wir hatten in unserer früheren Abhandlung die Vermuthung ausgesprochen, dass, was das Verhältniss von Basis zur Säure betrifft, die Ozomolybdate den Molybdaten analog zusammengesetzt sind. Die Untersuchung der Rubidium- und Cäsium-Salze hat dieses im Allgemeinen bestätigt. Vom Rubidium sind bekannt ein Tri- und ein Hepta-Molybdat; denselben Körpern begegnen wir bei den Ozomolybdaten, und zwar ist das von uns dargestellte Rubidiumozotrimolybdat in der Zusammensetzung analog und isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz. Das Rubidiumdioheptamolybdat entspricht im Wassergehalt und in der Krystallform dem Ammoniumsalz. Auffallend ist diese Uebereinstimmung zwischen Rubidium und Ammoniak; man beobachtet öfter eine solche Analogie, was daher kommt, dass in Salzen das Molekularvolum des Ammoniums fast genau gleich ist dem Atomvolum des Rubidiums, während letzteres von Kalium und Cäsium in dieser Beziehung stark abweicht und zwischen beiden ungefähr in der Mitte steht. Dieser Gegenstand ist von dem Einen von uns schon früher ausführlich besprochen worden<sup>1)</sup>.

Das Cäsiumtetramolybdat kehrt wieder als Cäsiumtetrozotetramolybdat. Ausserdem fanden wir bei Rubidium und Cäsium noch je ein  $10/3$ -fach saures Ozomolybdat. Analoge Molybdate sind zwar noch nicht analysirt worden, dürften aber wohl auch gefunden werden, wenn man diese Körperklasse genauer untersuchte.

Melikoff und Pissarjewsky veröffentlichten vor Kurzem eine Notiz über »die Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure«<sup>2)</sup>, in welcher ein Körper von der Zusammensetzung  $K_2O_2 \cdot MoO_4 \cdot H_2O_2$  beschrieben wird. Wir haben versucht, diesen Körper und eine analoge Ammoniumverbindung nach Vorschrift der genannten Autoren zu erhalten, ohne jedoch zum Ziele zu kommen. Wenn man ein Ozomolybdat mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd — alles auf  $-20^\circ$  abgekühlt — versetzt und Alkohol von  $-10^\circ$  hinzugiesst, so erhält man einen schmutzig-rothbraunen Niederschlag, der sehr sauerstoffreich ist; die Körper waren aber so ausserordentlich zersetzlich, dass wir sie nicht zur Wägung bringen konnten. Beim Ammoniumsalz erhielten wir eine schmierige, fadenziehende Masse, die zwar nach einiger Zeit zu einem Harz erstarrte, aber dabei permanent Sauerstoff verlor. Nach Melikoff und Pissarjewsky entwickelt das Kaliumsalz mit Wasser Sauerstoff unter Aufbrausen; bei unseren Versuchen zog die Substanz auf dem Thonteller aus der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Krystallographie 22, 497 (1894).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 632.



Luft schon so viel Wasser an, dass nach wenigen Minuten starkes Aufblähen und Sauerstoffentwicklung eintrat. Vielleicht gelingen die Versuche bei ganz trockner Luft und Winterkälte. Keinesfalls erhält man aber etwas Krystallisirtes.

Nicht einverstanden sind wir mit der Annahme, dass Kalium-superoxyd und freies Wasserstoffsuperoxyd in Melikoff und Pissarjewsky's Körpern vorhanden sind — das heisst chemisch gebunden vorhanden sind —, denn eine mechanische Beimengung ist in Anbetracht der niedrigen Temperatur und der amorphen Beschaffenheit der Niederschläge garnicht ausgeschlossen. In der Lösung der Salze hätte man dann ja bei der Wolframverbindung vierwerthige und bei dem Molybdänproduct zweiwerthige Kaliumionen anzunehmen, und zu dieser Anschauung wird man sich nicht so leicht entschliessen. Sicher ist nur, dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Molybdate mehr Sauerstoff aufnehmen können, als dem Verhältniss 1:1 entspricht.

### 311. Edv. Hjelt: Ueber die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen Säuren der Oxalsäurereihe.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei seinen interessanten Untersuchungen über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren macht W. A. Smith<sup>1)</sup> bezüglich der alkylsubstituirtten Malonsäuren, auf einen Parallelismus zwischen dem Dissociationsgrad des zweiten Wasserstoffatoms (in den sauren Salzen der Säuren) und den von mir<sup>2)</sup> bestimmten Verseifungsgeschwindigkeitscoëfficienten der Ester dieser Säuren aufmerksam. »Es hat« bemerkt der Verfasser »demnach den Anschein, als ob die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig ist von der Stärke des zweiten Wasserstoffatoms (s), während die Constante k des ersten hierbei nicht in Frage kommt«. Der Parallelismus ist im angeführten Falle zwar auffallend, jedoch kein absoluter und könnte vielleicht ganz zufällig sein.

Nach meiner, gelegentlich der genannten Untersuchungen, ausgesprochenen Ansicht wäre die Verseifungsgeschwindigkeit sowohl von der Stärke der Säuren, d. h. von der Dissociationsconstante des ersten Wasserstoffatoms (k), als von sterischen Verhältnissen im Moleküle abhängig, indem substituierende Alkyle, je nach Anzahl und Ausdehnungsgestalt, eine kleinere oder grössere Verzögerung der Verseifung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 25, S. 230, Fussnote.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1864.