

des Oel. Aus kochender Ameisensäure fallen farblose Nadelchen aus, die, einmal umkrystallisirt, unscharf bei $89-91^{\circ}$ schmolzen und, in Soda gelöst, geringe Mengen von Permanganat, nicht aber einen Tropfen entfärbten. Eine weitere Reinigung musste wegen Substanzmangel unterbleiben.

$C_8H_{13}BrO_2$. Ber. Br 36.19. Gef. Br 36.17.

340. W. Muthmann und W. Nagel:

Zur Kenntniss der niedrigsten Oxydationsstufe des Molybdäns.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bei seinen Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns erhielt Blomstrand durch Erhitzen von Trichlorid resp. Tribromid im Kohlensäurestrom¹⁾ neben den Tetrahalogenverbindungen Körper, welche auf ein Molybdän zwei Halogenatome enthalten; es sind dies äusserst beständige Substanzen, die selbst von rauchender Salpetersäure sowie von Königswasser kaum angegriffen werden; die Chlorverbindung bildet ein gelbes, die Bromverbindung ein orangerothes, amorphes Pulver. Aus dem chemischen Verhalten dieser Substanzen schloss Blomstrand, dass denselben die dreifache Formel, also Mo_3Cl_6 resp. Mo_3Br_6 , zukomme und dass sie ein Radical von der Formel Mo_3Cl_4 resp. Mo_3Br_4 enthalten. Sie lösen sich nämlich in verdünnten Alkalien auf; aus diesen Lösungen erhält man beim Ansäuern Hydroxyde von der Zusammensetzung $Mo_3Cl_4(OH)_2$ und $Mo_3Br_4(OH)_2$, die in Salpetersäure löslich sind und in dieser Lösung mit Silbernitrat keine Chlorreaction geben. Einige Salze: $Mo_3Cl_4Br_2$, $Mo_3Cl_4CrO_4$ und andere wurden ebenfalls dargestellt²⁾. Blomstrand benannte bekanntlich seine Körper Chloromolybdänchlorid, Chloromolybdänbromid u. s. w.

Später haben Liechti und Kempe³⁾ eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns ausgeführt und bei dieser Gelegenheit den gelben Körper ebenfalls erhalten; sie geben ihm aber die Formel $MoCl_2$ und nennen ihn Molybdändichlorid; dieser letzteren Angabe ist es wohl zuzuschreiben, dass in den meisten Lehrbüchern

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 71, 449; 77, 83 und 82, 433.

²⁾ Atterberg, diese Berichte 6, 1464.

³⁾ Ann. d. Chem. 169, 344.

der Körper als Dichlorid bezeichnet, Blomstrand's Anschauung aber nur anhangsweise als »wahrscheinlich« angeführt wird¹⁾).

Um die Frage endgültig zu entscheiden, haben wir die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Bezüglich der Darstellung der beiden Körper haben wir wenig Neues zu bringen. Alle unsere Versuche, bequeme Methoden zur Gewinnung der äusserst schwierig zu erhaltenden Körper zu finden, waren erfolglos. Wir verfahren nach Blomstrand's Vorschrift: Ueber reines metallisches Molybdän wurde sauerstofffreies Chlor resp. mit Brom gesättigtes luftfreies Kohlendioxyd geleitet, bis alles Metall in Pentachlorid resp. Tetrabromid verwandelt war. Die Operation wurde in einem weiten, schwer schmelzbaren Rohr im Verbrennungsofen vorgenommen. Dann wurde, ohne das Rohr zu öffnen, unter sehr vorsichtigem Erhitzen zu Trichlorid, resp. Tribromid reducirt, was am besten in der Weise gelingt, dass man bei ganz klein gedrehter Flamme den Rohrinhalt im Wasserstoffstrom mehrere Male hin und her sublimirt.

Sodann wird wiederum der Wasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt und stärker erhitzt. Nach und nach zerfällt dann das Trichlorid in Tetrachlorid, das sehr flüchtig ist, und in das völlig feuerbeständige Chlorür. Die Darstellungsweise ist deshalb umständlich, weil Luft und Feuchtigkeit auf's Sorgfältigste ferngehalten werden müssen; sonst bilden sich Oxy-Chloride und -Bromide, welche die Substanzen verunreinigen. Auch muss das verwendete Molybdän oxydfrei sein. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln sind die Ausbeuten nur sehr geringe; aus 20 g Molybdänmetall erhielten wir nie mehr als 2 bis höchstens 4 g reines Chlorür resp. Bromür.

Molekulargewichtsbestimmung des Chloromolybdänchlorids.

Wir benutzten die Löslichkeit des Körpers in absolutem Alkohol, um nach der Siedemethode das Molekulargewicht zunächst festzustellen. Das Lösungsmittel war zweimal über Aethylbaryt destillirt worden, und die Bestimmungen wurden möglichst schnell ausgeführt. Die Lösung leitete die Elektrizität nicht merklich, sodass Dissociation ausgeschlossen war; es wurde daher als Constante die Zahl 11.5 benutzt. Die Bestimmungen ergaben:

1. Alkohol 21.8 g. Substanz 0.1995 g. Siedeerhöhung 0.020°.
M = 526.
2. Alkohol 21.8 g. Substanz 0.4030 g. Siedeerhöhung 0.062°.
M = 513.

¹⁾ Graham, Otto, 5. Aufl. II, 2, 1114; Richter's Lehrb. der anorg. Chemie.

Für Mo_3Cl_6 berechnet sich 501, für MoCl_2 167. Die Versuche sprechen also für die Formel Blomstrand's.

Das zu dem Versuch benutzte Material war aus reinstem Trichlorid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten worden und wurde direct verwendet, ohne vorher mit Salpetersäure gewaschen zu sein. Geschieht dies nämlich (nach dem Vorschlag von Liechti und Kempe), so wird ein Theil in Hydroxyd $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ verwandelt, und es ist das Product dann nicht mehr klar in Alkohol löslich. Vor der Bestimmung haben wir uns natürlich durch eine Analyse von der Reinheit überzeugt:

Mo_3Cl_6 . Ber. Mo 57.49, Cl 42.51.
Gef. » 57.91, » 42.37.

Verhalten bei der Elektrolyse.

Wenn in den in Frage stehenden Körpern das Molybdän einfach zweiwerthig wäre, also Substanzen von dem Typus des Chromchlorürs vorlägen, so müsste bei der Elektrolyse das Molybdän an der Kathode, das Chlor an der Anode sich abscheiden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Es wurde zum Versuch eine Lösung des gelben Chlorürs in 96-procentigem Alkohol benutzt, welche die Electricität, wenn auch nur wenig, leitet. Dabei schied sich an der Kathode reines Chloromolybdänhydroxyd, $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, ab, und zwar unter Wasserstoffentwicklung, während anodisch die Bildung von Aldehyd und Chloräthyl constatirt werden konnte. Die Ansicht Blomstrand's bezüglich eines Radicals Mo_3Cl_4 erhält dadurch volle Bestätigung; es verhält sich dasselbe in Lösung genau wie ein Metall.

Die Hydroxyde $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ und $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2$ haben indessen auch saure Eigenschaften, da sie sich in Alkalilauge leicht auflösen. Wir haben zunächst versucht, Salze durch Verdunsten von Lösungen des Oxybromürs in wässriger und alkoholischer Kalilauge darzustellen — indessen ohne Erfolg, denn bei längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich schwarze Zersetzungsproducte ab, von denen weiter unten die Rede sein soll. Einen Beweis für die Säurenatur der genannten Körper lieferte ebenfalls die Elektrolyse: Eine 5-procentige Lösung des Oxybromürs in verdünnter Natronlauge gab an der Anode eine Ausscheidung von Bromomolybdänhydroxyd, nach einiger Zeit Oxydation unter Blaufärbung in Folge der Bildung von Mo_3O_8 ; kathodisch Wasserstoffentwicklung. Es schied sich also in diesem Falle derselbe Körper an der Anode ab, den wir aus der alkoholischen, alkalifreien Lösung an der Kathode erhalten hatten. Daraus darf man aber natürlich nicht schliessen, dass die Ionen in beiden Fällen dieselben sind; im ersteren Falle haben wir positiv geladene Mo_3Cl_4 -Ionen, die nach dem negativen Pole wandern und dort unter Wasserstoffentwicklung $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ bilden, im letzteren

dagegen mit negativer Elektrizität geladene $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Ionen, die an der Anode unter Sauerstoffentwicklung in dasselbe Endproduct übergehen.

Die Nichtexistenz des Molybdänmonoxydes.

Erwärmt man die alkalische Lösung des Chloromolybdänchlorides oder des Bromomolybdänbromides, so entsteht bald ein tiefschwarz gefärbter Niederschlag; ist in der Lösung sehr viel freies Alkali vorhanden, so erhält man den Körper manchmal auch bei gewöhnlicher Temperatur. Blomstrand beobachtete dies zuerst und hielt den Körper für ein Hydrat des Molybdänmonoxydes MoO ; später spricht er die Vermuthung aus, es sei, analog den Halogenverbindungen, auch diese Substanz wohl trimolekular und es komme ihr die Formel $\text{Mo}_3(\text{OH})_6$ zu. Als wir versuchten, den Körper darzustellen, beobachteten wir, dass die Zersetzung der Halogenverbindungen durch Alkalien stets mit einer Gasentwicklung verbunden war; und eine Untersuchung zeigte, dass reiner Wasserstoff entstand. Die Bläschen dieses Gases sieht man auch bei der Abscheidung der kleinsten Mengen des schwarzen Körpers in der Kälte entstehen, und es folgt daraus, dass die Zersetzung mit einer Sauerstoffaufnahme verbunden sein muss.

Um zu constatiren, welches Oxyd des Molybdäns entsteht, kann man zwei Wege einschlagen: 1. Messung der sich entwickelnden Wasserstoffmenge und 2. Analyse des Reactionsproductes. Wir haben beides ausgeführt und fanden übereinstimmend, dass Sesquioxydhydrat, also $\text{Mo}(\text{OH})_3$, sich bildet.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs gingen wir aus vom Bromomolybdänhydroxyd, weil dasselbe am leichtesten rein zu erhalten ist; man versetzt die Lösung des Bromomolybdänbromides in Kalilauge mit Salmiaklösung und lässt stehen, worauf sich das Hydroxyd mit 8 Mol. Krystallwasser ausscheidet. Die Substanz wurde in ein mit Tropftrichter versehenes kleines Rundkölbchen gebracht, welches einerseits mit einem Kohlensäureentwickeler, andererseits mit einem Azotometer verbunden war. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, liessen wir starke Kalilauge einfließen, erwärmten schnell mit der freien Flamme und fingen den gebildeten Wasserstoff über Kalilauge im Azotometer auf. Nach einer Viertelstunde war die Gasentwicklung beendet. Wir erhielten folgende Resultate:

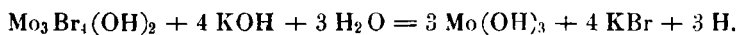
Angewendet	Erhalten	Wasserstoff	Berechnet mg H	
g $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2, 8 \text{H}_2\text{O}$	ccm (red.)	mg	$\text{Mo}(\text{OH})_3$	$\text{Mo}(\text{OH})_4$
I. 0.5235	25.8	2.309	2.000	4.000.
II. 0.2190	9.4	0.841	0.835	1.670.

Es folgt daraus, dass Sesquioxydhydrat entsteht. Die Reindarstellung des Oxydes zum Zweck der Analyse ist kaum durchführbar,

weil bei der Berührung mit Luft weitere Sauerstoffaufnahme erfolgt, unter langsamer Entfärbung und schliesslicher Bildung von Molybdänsäure. Wir haben daher den Körper, dessen Molybdäengehalt uns ja bekannt war, unter Luftabschluss in concentrirter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Mangansulfat und Schwefelsäure mit Zehntel-Permanganatlösung titirt.

Angewendet	Gebraucht	g Sauerstoff	
g $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$	ccm KMnO_4 -Lösung	gef.	ber. $\text{Mo}(\text{OH})_3$
I. 0.2190	23.8	0.01904	0.02006.
II. 0.3100	35.0	0.0280	0.0284.

Diese beiden sehr gut stimmenden Analysen lieferten dasselbe Resultat wie oben angegeben. Die Zersetzung des Bromomolybdänhydroxydes mit Kalilauge erfolgt also nach der Gleichung:



Es entsteht nun die Frage, ob überhaupt von zweierthigem Molybdän die Rede sein kann. Diese Frage ist entschieden zu verneinen. Molybdänmonoxyd, das in den meisten Lehrbüchern als schwache Base beschrieben wird, existirt überhaupt nicht, und das sogenannte Chlorür resp. Bromür ist aufzufassen als $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{Cl}_2$ resp. $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{Br}_2$, wie Blomstrand ganz richtig annahm.

Welche Constitution das zweierthige Radical Mo_3Cl_4 besitzt, dafür fehlt einstweilen jeder Anhaltspunkt. Da im Chloromolybdänchlorid bei allen Reactionen zwei Chloratome anders reagiren, als die vier übrigen, so hat die Formel

$$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{Mo} \cdot \text{Mo} \cdot \text{MoCl}_2 \\ \text{ClCl} \end{array}$$

eine Wahrscheinlichkeit für sich, wo die in der Mitte befindlichen Chloratome in der That eine Sonderstellung einnehmen.

Zum Schluss noch einige Worte über die Analyse der Halogenomolybdänverbindungen.

Blomstrand und Atterberg oxydirten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter; Liechti und Kempe glühten im Schwefelwasserstoffstrom, wogen Molybdän als Bisulfid und fingen die gebildete Halogenwasserstoffsäure in Ammoniak auf. Beide Methoden zur Aufschliessung sind zeitraubend und lästig in der Ausführung. Wir fanden ein bedeutend einfacheres und genaueres Verfahren: Zur Halogenbestimmung wurde mit chlorfreier Kalilauge gekocht, von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirt und im Filtrat nach Ansäuern mit Salpetersäure das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Zur Molybdänbestimmung kocht man am besten mit Kalilauge unter Zusatz von Bromwasser, bis Oxydation zu Molybdat eingetreten ist, leitet eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, giesst die Sulfomolybdatlösung in überschüssige 20-proc. Salzsäure, filtrirt das ausgeschiedene

Molybdänsulfid in einen Goochtiigel und führt es durch Rösten in Molybdäntrioxyd über.

Die Analyse des krystallisirten Bromomolybdänhydroxydes nach dieser Methode ergab:

$\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 36.64, Br 40.71, H_2O 20.61.
Gef. » 36.28, » 40.76, » 20.85.

Es bestätigt diese Analyse auch die von Blomstrand angegebene Formel.

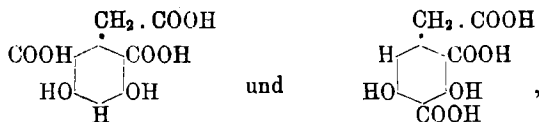
341. H. v. Pechmann und L. Wolman:
Neue Bildungsweise des Orcinetricarbonsäureesters aus
Acetondicarbonsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bei der Rectification des aus Acetondicarbonsäure, Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellten Acetondicarbonsäureesters im Vacuum macht man die Beobachtung, dass ein dunkelbraunes hochsiedendes Product hinterbleibt, welches mehr oder weniger leicht krystallinisch erstarrt und dessen Menge wächst, je länger man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Acetondicarbonsäure sich selbst überlässt. Wir haben gefunden, dass jene Rückstände hauptsächlich aus Orcinetricarbonsäureester bestehen, derselben Verbindung, welche Cornelius und v. Pechmann¹⁾ ebenfalls aus Acetondicarbonsäureester, aber unter Einwirkung von Natriummetall, erhalten und als Ester der Dioxyphenylessigdicarbonsäure beschrieben haben. Da die neue Darstellungsmethode gute Ausbeuten liefert und zwar viel Zeit, aber relativ wenig Arbeit kostet, so ist sie dem älteren Verfahren mit Natrium vorzuziehen und wird daher nachstehend beschrieben.

Was den Mechanismus der Reaction betrifft, so dürfte er in beiden Fällen so verlaufen, wie früher geschildert wurde. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln der Säure:



von welchen die eine symmetrisch, die andere unsymmetrisch ist, wurde damals nicht versucht.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1448.