

416. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Permolybdate.

(Eingegangen am 1. October.)

Im letzten Hefte dieser Berichte erschien die Notiz¹⁾ der HHrn. W. Muthmann und W. Nagel: »Ueber Ozomolybdate (Permolybdate)«, in welcher unter Anderen gesagt wird, dass die Autoren nach unserer Methode saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd, $\left. \begin{matrix} K_2O_2 \\ H_2O_2 \end{matrix} \right\} MoO_4$, darstellen wollten, wobei es ihnen nicht gelungen ist, eine Verbindung mit den charakteristischen Eigenschaften, welche ihr nach unserer Angabe zukommen, zu erhalten. Aus dem genannten Artikel ist zu ersehen, dass die Autoren das von uns beschriebene Salz nicht unter den Händen hatten, da unser Salz absolut nicht hygroskopisch ist und bei langem Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser anzieht und nicht zerfließt, sondern nur bei Sauerstoffverlust die Farbe ändert, welche von ziegelroth in rosa und später in gelb übergeht. — Offenbar haben die Herren Autoren beim Zubereiten dieses Salzes irgend eine Abweichung von unserer Darstellungsmethode gemacht, sonst würden sie keine stark hygroskopische Substanz erhalten haben.

Deshalb halten wir es für nöthig, noch einmal unser Verfahren bei der Darstellung dieses Salzes zu beschreiben: zu einer abgekühlten Kaliumhyperpermolybdatlösung, $KMoO_4$, welche nach Péchard²⁾ zubereitet wurde, setzten wir die berechnete Quantität der wässrigen Lösung von Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd (3-proc. wässrige Lösung) nach dem Verhältniss: $KMoO_4 + 3KOH + 4H_2O_2$ zu, in der Voraussetzung, dass dabei ein Salz folgender Zusammensetzung: $(R_2O_2)_2MoO_4$, nach dem Typus der Salze der Ueberuransäure sich bilden würde. — Nach dem Zusatz des Wasserstoffhyperoxydes färbte sich die ganze Flüssigkeit dunkelroth.

Zu dieser Lösung wurde auf -10° bis -12° abgekühlter Alkohol in solcher Menge zugesetzt, dass sich dabei kein Kaliumhyperoxyd absetzte (ungefähr 3 Volume). Dabei entstand ein flockiger, ziegelrother Niederschlag. — Dieser Niederschlag wurde mit einer Wasserpumpe auf einem mit Eis und Kochsalz abgekühlten Trichter fast bis zum Trocknen abgesogen, danach mehrmals mit Alkohol und darauf mit Aether abgewaschen, um ihn vollständig von dem Wasserstoffhyperoxyd zu befreien, welches mechanisch beigemengt sein konnte. Nach dem Abwaschen wurde der Niederschlag auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht und eine gewisse Menge des trocknen Salzes in einem abgekühlten Gefässe abgewogen und der Analyse

¹⁾ Diese Berichte 31, 1836.²⁾ Péchard, Ann. Chem. Phys. (6) (1893) 28, 537.

unterworfen. — Zur Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde die Substanz in verdünnte, auf -6° abgekühlte Schwefelsäure gebracht, zu welcher im Voraus eine gewisse Menge von Kaliumpermanganatlösung zugegossen war.

Das saure übermolybdänsaure Kaliumhyperoxyd, $\left. \begin{matrix} \text{K}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{MoO}_4$, wurde von uns einige Male nach der angegebenen Methode dargestellt, und jedesmal erhielten wir die Substanz mit constanten Eigenschaften: die wässrige Lösung dieses Salzes besitzt rothe Farbe; es entwickelt bei der Auflösung in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff; aus der Lösung wird es durch Alkohol als ziegelrother flockiger Niederschlag gefällt; im trocknen Zustande verliert es bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff und ändert die Farbe; beim Zerreiben explodirt das Salz, ebenso explodirt es beim Stehen durch Selbsterwärmung.

Dieses Salz ist absolut nicht hygroskopisch; deshalb ist es nicht nothwendig, seine Darstellung in trockner Luft durchzuführen.

Wenn die HH. Muthmann und Nagel ein hygroskopisches Salz erhalten haben, so ist das offenbar nicht die Verbindung, welche wir beschrieben haben, und wir sind geneigt zu glauben, dass die HH. Autoren eine Mischung von $\left. \begin{matrix} \text{K}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{MoO}_4$ mit Kaliumhyperoxyd unter den Händen hatten.

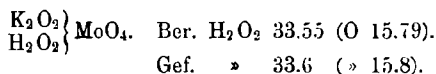
Muthmann und Nagel machen die Voraussetzung, dass unsere Verbindung $\left. \begin{matrix} \text{K}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{MoO}_4$ als Beimengung Wasserstoffsuperoxyd enthält.

Die Bedingungen, unter welchen dieses Salz von uns erhalten worden ist, schliesst jegliche Möglichkeit solch einer Voraussetzung aus. Trotzdem haben wir es für nöthig gefunden, diese Reaction unter solchen Bedingungen zu wiederholen, wo das Wasserstoffhyperoxyd zur Darstellung dieses Salzes in grossem Ueberschusse angewendet wurde. Dabei haben wir ein Salz derselben Zusammensetzung bekommen. Wir haben es dieses Mal unter folgenden Bedingungen bereitet: Zu Péchard's Salz, KMoO_4 , wurden Lösungen von Aetzkali und Wasserstoffsuperoxyd in folgendem Verhältnisse zugegossen: $\text{KMoO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O}_2$; die Reaction wurde, wie auch früher, bei niedriger Temperatur durchgeführt. Dabei erhielten wir eine rothe Flüssigkeit, aus welcher bei allmählichem Zugiessen von Alkohol ein rother, flockiger Niederschlag herausfiel. Der Niederschlag wurde mittels einer Wasserpumpe auf einem kalten Trichter abgesogen und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das erhaltene rothe Pulver wurde auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht.

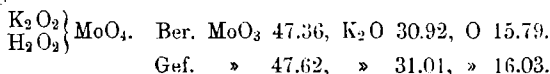
Es stellte sich heraus, dass dem Salze dieselben Eigenschaften eigen waren, welche wir früher beschrieben haben¹⁾, d. h. es ist

¹⁾ Diese Berichte 31, 632.

absolut nicht hygroskopisch, explodirt beim Zerreiben und in compacter Masse durch Selbsterwärmung; beim Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Sauerstoff, wobei seine Farbe von roth in gelb übergeht. Die Wasserstoffsuperoxyd-Bestimmung ergab dieselben Resultate wie früher:



Das frisch zubereitete Salz wurde in einer kleinen Menge Eiswasser gelöst, wobei die Lösung sich roth färbte. Zu dieser Lösung, in welcher sich gegen 2 g befanden, fügten wir 3 Tropfen Kalilauge (26.6 proc.) sowie einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd (20 ccm der 3-procentigen wässrigen Lösung), füllten sie allmählich mit abgekühltem Alkohol und verfahren ferner ebenso, wie oben angegeben ist. — Wenn Wasserstoffsuperoxyd mechanisch beigemischt gewesen wäre, so hätten wir unter den erwähnten Bedingungen eine Substanz von neuer Zusammensetzung und neuen Eigenschaften bekommen müssen. Trotzdem besitzt das auf solche Art und Weise hergestellte Salz alle erwähnten Eigenschaften: es stellt ein nicht hygroskopisches, rothes Pulver dar, welches seine Farbe bei niedriger Temperatur behält und bei gewöhnlicher Temperatur in Gelb verändert, wobei es aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen übergeht; das Salz explodirt beim Zerreiben und durch Selbsterwärmung.



Daraus folgt, dass das Salz, unter verschiedenen Bedingungen erhalten, dieselben Eigenschaften und die nämliche Zusammensetzung besitzt. Also stellt es ein chemisches Individuum dar, und von einer mechanischen Mischung kann unter solchen Umständen überhaupt keine Rede sein.

Wir theilen nicht die Vermuthung der HHrn. Autoren, »dass bei sehr niedrigen Temperaturen die Molybdate mehr Sauerstoff aufnehmen können, als dem Verhältniss 1:1 entspricht«, und wir meinen, dass die Uebersäuren sich mit den Metallhyperoxyden zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

In unseren Notizen haben wir bewiesen, dass die Salze der Ueberuransäure eine Verbindung von UO_4 mit Metallhyperoxyden darstellen¹⁾. Das weitere Studium der Uebersäuren hat uns noch mehr in dieser Ueberzeugung bekräftigt²⁾, besonders dann, als es uns gelungen war, eine Verbindung $(\text{NH}_4)_2 \} \text{TiO}_7$ zu erhalten³⁾. — Es ist

¹⁾ Diese Berichte 30, 2902.

²⁾ Diese Berichte 31, 632.

³⁾ Diese Berichte 31, 678, 955.

bekannt, dass TiO_3 mit verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd giebt. Wenn das Ammoniumsalz der Uebertitansäure, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_7$, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, so deutet das darauf hin, dass dieses Salz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxyds mit Uebertitansäure: $(\text{NH}_4\text{HO}_2)_2\text{TiO}_3$ darstellt.

Zu Gunsten der Annahme von Verbindungen eines solchen Typus sprechen die Untersuchungen von Wiede über die Perchromate¹⁾, wie auch die Arbeiten von Mulder²⁾ und Sulg³⁾ über die Ubersalpetersäure.

Odessa, Universität.

417. L. Tschugaeff: Ueber den Einfluss der Association der Flüssigkeiten auf das optische Drehungsvermögen derselben.
(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Bezüglich des Verhaltens der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-activer Verbindungen ist fast gleichzeitig mit mir H. Crompton⁴⁾ in England zu ähnlichen Schlüssen gekommen, und zwar auf Grund der Zusammenstellung einer Anzahl der Fachlitteratur entnommener Daten.

Crompton wurde auf diesen Weg durch die von ihm vertretene Theorie der Association geleitet. Dieser Theorie gemäss ist das Constantwerden der Molekularrotation in homologen Reihen und das sogenannte Oudemans-Landolt'sche Gesetz⁵⁾ auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Das eben erwähnte Gesetz besteht bekanntlich darin, dass die wässrigen Lösungen starker Elektrolyte⁶⁾ gleiche Molekuldrehungen zeigen, wenn sie einen gemeinsamen optisch-activen Bestandtheil enthalten.

Nach Crompton soll dieses Gesetz nicht, wie es jetzt fast allgemein angenommen wird, auf elektrolytischer Dissociation und dem Freiwerden der activen Ionen beruhen, vielmehr wird von ihm die

¹⁾ Diese Berichte 31, 521.

²⁾ Mulder, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas T. XV, 1, 235; T. XVI, 57; T. XVII, 129.

³⁾ Sulg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 89, 180.

⁴⁾ H. Crompton, Journ. chem. soc. 71, 946. — L. Tschugaeff, Diese Berichte 31, 360 (vergl. Anmerkung). •

⁵⁾ van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume 1894, 100.

⁶⁾ van't Hoff, loc. cit. 100–105. — Hädrich, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 476. — P. Walden, ibid. 15, 196.