

Triammonium dodekamolybdat: $3\text{NH}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 Dieses Salz wird erhalten, wenn eine heisse Lösung des Pentdekamolybdat mit etwas Salmiaklösung versetzt wird. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert dieses Salz in schönen, glänzenden, besenförmig angeordneten Prismen.

Ber. NH_3 2.56, MoO_3 86.61.

Gef. » 2.63, » 86.22.

In diesem Salz haben wir die gesuchte Muttersubstanz des Ammoniumphosphormolybdat; es verdient deswegen eine besondere und genaue Untersuchung.

Es scheint aus der Untersuchung als wahrscheinlich hervorzugehen, dass die Molybdate wie die Molybdänsäure selbst entweder Trimolybdate oder einfache Multipula derselben sind. Merkwürdig ist es, dass wir in dem Molybdänchlorür, Mo_3Cl_6 , ebenfalls drei Atome Molybdän vorfinden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

25. Peter Klason: Ueber Molybdänblau.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Indem ich bezüglich der älteren Literatur des Molybdänblau auf Gmelin-Kraut's Handbuch verweise, möchte ich hier nur erwähnen, dass Molybdänblau nach Berzelius als molybdänsaures Molybdänbioxyd aufzufassen ist, welches in wasserfreier Form nach der Formel $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ zusammengesetzt ist; wird es auf nassem Wege dargestellt, so kommen noch 6 H_2O dazu.

Rammelsberg giebt später die Formel $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oftmals, zuletzt von Marcetti¹⁾, auch von Rogers und Mitchell²⁾, findet man die Formel $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ angegeben. In neuester Zeit hat Guichard³⁾ das blaue Oxyd ausführlich untersucht. Er bestätigt die Formel von Berzelius. Doch hat man in Bezug auf verschiedene Punkte das Wesentliche bisher nicht gefunden. Erstens enthält das Blau kein Bioxyd, sondern Semipentooxyd; zweitens ist es kein Molybdat eines Molybdänoxydes, sondern gehört den sogenannten complexen Säuren resp. Salzen an, und drittens giebt es mehrere Arten von Molybdänblau.

Dass Molybdänblau Molybdänsemipentooxyd enthält, findet man leicht und rein synthetisch, indem Lösungen von Ammonium-Molyb-

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 391.

²⁾ Chem. Centralblatt 1900, II, 366.

³⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 131, 389, 419.

dänylchlorid und molybdänsaurem Ammonium vermischt werden, wobei grosse Niederschläge von Molybdänblau entstehen. Diese Niederschläge sind Ammoniumsalze von den Phosphormolybdänsäuren analogen Molybdänomolybdänsäuren. Ich werde aber hier auf diese Verbindungen nicht näher eingehen.

Das von mir untersuchte Molybdänblau habe ich ausschliesslich durch Autoxydation einer verdünnten Lösung des Ammoniummolybdänchlorides dargestellt. Man wird sich erinnern, dass dieses Salz nicht an sich autoxydabel ist, eine Eigenschaft, die ihm erst im hydrolysierten Zustande zukommt. Man kann durch Autoxydation wenigstens zwei ganz verschiedene Verbindungen erhalten, von welchen die eine in Wasser löslich, die andere darin unlöslich ist. Es scheint, dass dabei zunächst die wasserlösliche Verbindung entsteht, welche allmählich durch weitere Oxydation in die unlösliche Verbindung übergeht.

Unlösliches Molybdänblau, $\text{Mo}_2\text{O}_5 + 24 \text{ MoO}_3 + 24 \text{ H}_2\text{O}$. Diese Verbindung wurde, neben etwas in der Lösung befindlicher Molybdänsäure, als das fast ausschliessliche Blau erhalten, als 150 g Ammonium-Molybdänylchlorid, in etwa 2.5 L Wasser gelöst, den ganzen Sommer der Luft ausgesetzt wurden.

Ber. Mo 60.00, Oxydirender Sauerstoff 0.39, H_2O 10.39.

Gef. » 60.11, » 0.37, » 9.59.

Zur Analyse wurde die Verbindung über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Wie ich später gefunden habe, wäre es besser gewesen, wenn die Verbindung lufttrocken analysirt worden wäre. Bruchtheile eines Moleküls Wasser können nämlich in den molybdänsauren Salzen über Phosphorpentoxyd fortgehen, während sie an der Luft im Allgemeinen nicht verwittern. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die Verbindung mehr Wasser enthält, als die Formel angibt.

Es ist offenbar, dass wir in dem unlöslichen Molybdänblau eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verbindung haben. Es ist vielfach die Rede gewesen von der wahren Zusammensetzung dieser Säure. Nach den Untersuchungen von Hundeshagen¹⁾ kann kein Zweifel mehr bestehen; sie hält auf 1 Mol. P_2O_5 , 24 Mol. MoO_3 . Dieses stimmt auch mit meinen Untersuchungen. Da, wie ich gezeigt habe, Molybdänsäure in die sauren Salzen wahrscheinlich immer in Multiplis von 3 eingeht, hat man nur zwischen 21 und 24 Mol. Molybdänsäure zu wählen. Da nun Molybdänblau in schwefelsaurer Lösung mit $\frac{1}{100}\text{-n}$ -Permanganat sehr scharf titriert werden kann, sollte bei 21 Mol. Molybdänsäure 0.43 pCt. oxydirender Sauerstoff erhalten

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 1889, 14i.

werden. Da nun 0.32 pCt. erhalten wurden, oder etwa 15 pCt. weniger, so kann diese Differenz kaum auf einem Fehler beruhen.

Wasserlösliches Molybdänblau, $Mo_3O_5 + 18 MoO_2 + 21 H_2O$. Diese Verbindung wurde erhalten, als Ammonium-Molybdänylchlorid in einer grossen Menge Wasser kürzere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Das Blau wurde in Wasser gelöst und dadurch von etwas unlöslichem Blau getrennt und mit Salmiak gefällt. In Wasser ist es mit sehr tiefer Farbe leicht löslich, in salmiakhaltigem Wasser aber ist es absolut unlöslich. Auch dieser Farbstoff wurde vor der Analyse über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der wahre Wassergehalt ist daher wahrscheinlich etwas höher.

Ber. Mo 59.27, Oxydirender Sauerstoff 0.49, H_2O 11.66.

Gef. » 58.97, » 0.47, » 12.58.

Dass Phosphorsäure und Arsenäsäure mit Molybdänsäure komplexe Säuren bilden, ist schon längst bekannt. Namentlich durch die Untersuchungen von Gibbs¹⁾ wissen wir, dass auch Antimon- und Vanadin-Säure derselben Regel folgen. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass ein Säurecharakter des Pentoxydes für solche Verbindungen nicht nothwendig ist, und dass in Folge dessen in den Salzen der positive Complex ausschliesslich an der Molybdänsäure haften muss.

Stockholm, Technische Hochschule, December 1900.

26. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton:
Ueber Chlor- und Brom-Amino-Derivate der Diacetylphenylen-diamine.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. R. Stelzner.)

Nach den Ergebnissen unserer früheren Abhandlungen²⁾ über Acyl-Chlor- und -Brom-Amino-Derivate des Anilins und Toluidins liess sich erwarten, dass die Diacetylphenylen-diamine³⁾ analoge Verbindungen geben würden, die einer ähnlichen Isomerisation wie die *N*-halogenirten Monoamine fähig waren. Wir haben uns deshalb seit einiger Zeit mit dem Studium derartiger Körper beschäftigt und

¹⁾ Diese Berichte 16, 779.

²⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1899, 1046; 1900, 134, 789, 797, 800; diese Berichte 32, 3573; 33, 3057.

³⁾ Es scheint uns erwähnenswerth, dass eine der ältesten bekannten Verbindungen mit Stickstoff-Halogen-Bindung das Dichloraminochinon ist, welches Krause (diese Berichte 12, 47) durch Behandlung von salzaurem *p*-Phenylendiamin mit einer überschüssigen, angesäuerten Lösung von Chlorkalk erhielt.