

bestimmen. Dieser Coëfficient ist zu 12800 gefunden worden. Führen wir in die Gleichung

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2}$$

für Q_{Wasser} den bekannten Werth 13600 ein, so folgt:

$$Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000 \text{ Cal.},$$

ein Werth, welcher demjenigen des Wassers sehr nahe kommt.

Ganz analog kann gezeigt werden, dass aus dem Umstand, dass die Inversion unter Volumabnahme verläuft, nur gefolgert werden kann, dass das Gleichgewicht

$$k_1 = \frac{[\text{Lävulose}][\text{Dextrose}]}{[\text{Rohrzucker}][\text{Wasser}]}$$

sich mit steigendem Druck zu Gunsten der Lävulose und Dextrose verschiebt.

Von Seiten Rothmund's liegt also hier kein Versehen vor; dass die Thatsache der Volumabnahme schon früher constatirt war, war mir leider entgangen.

Stern's¹⁾ Befund, dass die Inversionsgeschwindigkeit für Phosphorsäure nicht ab-, sondern zu-nimmt, ist mit Rothmund's Resultaten, die für Chlorwasserstoffsäure erhalten waren, nicht schwierig zu vereinbaren; es braucht nur daran erinnert zu werden, dass Phosphorsäure, wie Essigsäure zu den schwachen Säuren gehört. Für Essigsäure haben aber Tammann und Bogojawlensky²⁾ die Verhältnisse ausführlich erörtert.

Stockholms Högskola, Mai 1901.

240. Ivar Nordenskjöld: Beiträge zur Kenntniss des Molybdänsemipentoxyds.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Anknüpfend an die Untersuchungen des Hrn. Prof. Klason³⁾ über das Molybdänsemipentoxyd, habe ich das Molybdänylchlorid und einige Verbindungen desselben studirt.

Klason hat das Ammoniumsalz, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, dargestellt und dasselbe als die Ammoniumverbindung der Säure $\text{MoOCl}_3 + 2\text{HCl}$ oder H_2MoOCl_3 aufgefasst. — Mir ist es gelungen, diese Säure mit Kalium, Rubidium und Cäsium, sowie mit einigen organischen Basen zu verbinden.

¹⁾ Wied. Ann. 59, 562.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 23, 13.

³⁾ Diese Berichte 34, 148 [1901].

Die Säure wird in analoger Weise, wie für das Ammoniumsalz beschrieben ist, dargestellt. Molybdänsäure, in rauchender Chlorwasserstoffsäure gelöst, wird mit der berechneten Menge von Jodwasserstoff reducirt. Das freie Jod wird abgetrieben und die stark concentrirte Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. — Das Wasserstoff-Molybdänylchlorid hat wesentlich dieselben Eigenschaften, wie das Ammoniumsalz, ist aber in noch höherem Grade autoxydabel.

Die in angedeuteter Weise dargestellte Säure ist das Material der folgenden Salze:

Kalium-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Zu der oben erwähnten Säurelösung wird etwa die Hälfte der berechneten Menge aufgelösten Kaliumchlorids hinzugesetzt und dann die ganze Lösung im Chlorwasserstoffstrom concentrirt. Wenn man die ganze berechnete Menge hinzusetzte, würde beim Einleiten des Chlorwasserstoffes im Anfang nur Chlorkalium ausgeschieden werden. Man lässt die sehr concentrirte Lösung erkalten. Nach einigen Stunden ist eine beträchtliche Menge des Kaliumsalzes als wohl ausgebildete, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe auskrystallisirt. Sie sind an der Luft vollständig haltbar.

Ber. Mo 23.79, Cl 43.99, K 19.33, Ox.O 1.88, H_2O 8.92.

Gef. » 23.94, » 44.48, » 19.81, » 2.08, » 9.17.

Rubidium-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{RbCl}$,

wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Man kann jedoch sehr wohl die ganze berechnete Menge von Rubidiumchlorid hinzusetzen, denn hier ist nicht zu befürchten, dass das Chlorrubidium ausfallen könnte. — Die Farbe ist grün, mit einem Stich ins Gelbliche. Die Krystalle sind gut ausgebildete, rhombische, scheinbar reguläre Octaëder. Dieses Salz ist weniger leicht löslich als das Kaliumsalz. Krystallwasser fehlt.

Ber. Mo 20.85, Cl 38.56, Rb 37.11, Ox.O 1.72.

Gef. » 20.48, » 38.74, » 35.97, » 1.89.

Cäsium-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{CsCl}$,

wird wie das Rubidiumsalz dargestellt. Die Farbe ist gelblich grün. Schwer löslich. In concentrirter Lösung wird das Cäsium als Cäsium-Molybdänylchlorid in der Kälte beinahe quantitativ niedergeschlagen. Das Salz hat dieselbe Krystallform wie das Rubidiumsalz.

Ber. Mo 17.28, Cl 31.95, Cs 47.88, Ox.O 1.45.

Gef. » 17.48, » 31.92, » 46.08, » 1.53.

Die entsprechenden Salze von Lithium und Natrium habe ich nicht darstellen können.

Wenn man in das Ammonium-Salz, statt Ammonium, Amine einführt, entsteht eine Reihe von Salzen von brillanter grüner Farbe,

deren Intensität mit dem Gehalt an Molybdänylchlorid zunimmt. Man versetzt die Lösung von Wasserstoff-Molybdänylchlorid mit einer berechneten Menge Chlorhydrat der resp. Amine. Nach der Concentration im Chlorwasserstoffstrom krystallisiren die Salze aus. Die Form der Krystalle ist scheinbar regulär, wahrscheinlich aber rhombisch. Sie werden an der Luft allmählich oxydirt.

Ammonium - Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Ber. Mo 29.49, Cl 54.45, N 8.60, Ox. O 2.45.

Gef. » 29.13, » 54.29, » 8.77, » 2.25.

Methylamin-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{CH}_3\cdot\text{H}_3\text{NCl}$.

Ber. Mo 27.16, Cl 50.21, N 7.82.

Gef. » 27.27, » 49.19, » 7.42.

Dimethylamin-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{NCl}$.

Ber. Mo 25.16, Cl 45.53, N 7.34.

Gef. » 25.06, » 46.04, » 7.14.

Trimethylamin-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_3\text{HNCl}$.

Ber. Mo 23.44, Cl 43.35, N 6.85.

Gef. » 23.18, » 43.28, » 6.58.

Tetramethylammonium-Molybdänylchlorid,

$\text{MoOCl}_3 + 2(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$.

Ber. Mo 21.94, Cl 40.57, N 6.40.

Gef. » 21.66, » 40.29, » 6.69.

Aethylamin-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{H}_2\text{NCl}$.

Ber. Mo 25.16, Cl 46.53, N 7.34.

Gef. » 25.19, » 45.65, » 7.53.

Diäthylamin-Molybdänylchlorid, $\text{MoOCl}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NCl}$.

Ber. Mo 21.94, Cl 40.57, N 6.40.

Gef. » 21.80, » 39.86, » 6.41.

Triäthylamin-Molybdänylchlorid,

$\text{MoOCl}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HNCl}$.

Ber. Mo 19.45, Cl 35.97, N 5.67.

Gef. » 18.22, » 33.50, » 5.79.

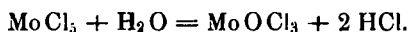
Das Triäthylamin-Salz wurde erst bei stärkster Concentration als eine beinahe gallertartige Masse ausgeschieden. Die Analyse zeigt auch, dass die Substanz nicht völlig rein, sondern wahrscheinlich mit Aminenchlorhydrat gemengt war.

In der aromatischen Reihe scheinen die Verbindungen nicht so leicht zu entstehen. Mit Anilin z. B. habe ich kein Salz erhalten; Pyridin dagegen giebt eine Verbindung, die in schönen, grünen Nadeln krystallisirt.

Molybdänylchlorid.

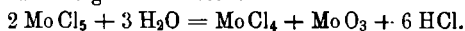
Klason¹⁾ nimmt an, dass das sogenannte »grüne Oxychlorid« von Blomstrand möglicherweise mit dem Molybdänylchlorid, MoOCl_3 , identisch sei.

Blomstrand²⁾ ertheilte diesem Oxychlorid die Formel $\text{Mo}_9\text{O}_8\text{Cl}_{32}$, welche Formel später von Hässelbarth und Püttbach zu MoOCl_4 vereinfacht worden ist. — Einen Beweis für diese Identität sieht Klason darin, dass das grüne Oxychlorid, in Wasser gelöst, mit Salmiak zusammen das Salz $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ giebt. Dieser Beweis ist jedoch nicht einwandfrei, denn reines Pentachlorid giebt ganz dasselbe Salz. Das kommt daher, weil das Pentachlorid beim Lösen hydrolysirt wird:



Die Analogie mit dem Phosphorpentachlorid ist auffallend.

Nach Guichard³⁾, der die Abhandlung Klasons jedoch nicht kannte, verläuft die Reaction folgendermaassen:



Er begründet diese Formel durch Bestimmen des Punktes, wo unlösliches Hydrat zu entstehen anfängt. Aber wenn auch die Reaction so verlaufen ist, wie Guichard angiebt, ist doch eine der Voraussetzungen dabei, dass das Molybdäntetrachlorid eine neutral reagirende Lösung sei, was unwahrscheinlich ist.

Es ist jedoch ganz richtig, dass das Molybdänylchlorid unter gewissen Umständen in MoO_3 und MoCl_4 zerfallen kann. Alkalien in Ueberschuss⁴⁾ bewirken eine derartige Spaltung; in berechneter Menge hinzugesetzt, fallen sie aber das Hydrat $\text{MoO}(\text{OH})_3$ aus.

Um MoOCl_3 , wenn möglich, zu isoliren, habe ich das Rubidiumsalz $\text{MoOCl}_3 + 2\text{RbCl}$, das ohne Krystallwasser ist, im Kathodenlicht-Vacuum erhitzt. Statt MoOCl_3 habe ich dabei MoO_2Cl_2 und wahrscheinlich auch MoCl_4 erhalten. — Ich habe auch Wasserstoff-Molybdänylchlorid in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre verdampft und ein schwarzes, amorphes Pulver als Rückstand erhalten. Die Substanz wird zum Theil in Wasser gelöst und lässt dabei ein schwarzes Pulver zurück. Die Lösung enthält Molybdänsäure und wird von Ammonium-Molybdänylchlorid blau gefärbt.

Es ist mir also nicht gelungen, das Molybdänylchlorid zu isoliren. Wahrscheinlich ist es nur als Wasserstoff-Molybdänylchlorid zu haben und zerfällt beim Entfernen des Chlorwasserstoffes.

Das »grüne Oxychlorid« Blomstrand's.

Wie ich oben erwähnte, hat Klason das Salz $\text{MoOCl}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ aus dem grünen Oxychlorid erhalten. Um diese Thatsache genügend

¹⁾ Diese Berichte 34, 152 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 126.

³⁾ Bull. soc. chim. 25, 188.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 151 [1901].

erklären zu können, habe ich diese Verbindung Blomstrand's eingehend untersucht.

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich sauerstoffhaltiges Molybdänmetall, das ich im Chlorstrome erhitzte. Der Reaktionsverlauf wurde so geleitet, dass das grüne Chlorid das hauptsächlichste Product war.

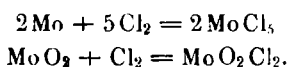
In der Literatur findet man dieses Chlorid im Allgemeinen mit der Formel von Püttbach, MoOCl_4 , bezeichnet. Um diese Formel zu bestätigen, führte man die analoge Formel WOCl_4 an. Die Uebereinstimmung ist aber nur scheinbar. Das Oxychlorid MoOCl_4 giebt eine blaue Wasserlösung, die von Permanganat zu einer farblosen Flüssigkeit oxydirt werden kann. Das Oxychlorid des Wolframs dagegen kann das Permanganat nicht entfärben. Die Oxydationsstufe ist also eine grundverschiedene.

Wie oben erwähnt, giebt das grüne Chlorid mit Wasser eine blaue Lösung. Die blaue Farbe deutet auf die Anwesenheit von sowohl Mo^{V} , als auch Mo^{VI} hin¹⁾.

Diese Auffassung wird auch dadurch bestätigt, dass das Oxychlorid durch Zusammenschmelzen²⁾ von MoCl_5 und MoO_2Cl_2 im Chlorstrome entsteht.

Blomstrand erhielt das grüne Oxychlorid durch Erhitzen eines Gemisches von Molybdändioxyd und Kohle im Chlorstrom. Wahrscheinlich ist das Molybdändioxyd hierbei partiell zu Molybdänmetall reducirt worden. Guichard³⁾ hat nämlich erwiesen, dass das Molybdänmetall schon bei einer relativ niedrigeren Temperatur entstehen kann. — Püttbach verwendet direct Molybdänmetall und Molybdändioxyd.

In beiden Fällen hat man also:



Alle Darstellungsmethoden des Oxychlorids führen also zu den beiden Componenten MoCl_5 und MoO_2Cl_2 . Aus diesem Grunde bin ich zu der Auffassung gelangt, dass das grüne Oxychlorid ganz einfach aus MoCl_5 und MoO_2Cl_2 besteht.

Es fragt sich nun: Ist das sogenannte »grüne Oxychlorid« eine constante Verbindung oder nur eine Mischung von MoCl_5 und MoO_2Cl_2 ? Die Analysen deuten auf die letztere Annahme hin.

¹⁾ Diese Berichte 34, 158 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. loc. cit.

³⁾ Bull. soc. chim. 25, 181.

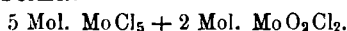
Und zwar haben zehn Analysen folgende Molekularverhältnisse ²angezeigt:

I.	10 Mol. MoCl_5 und 1 Mol. MoO_2Cl_2
II.	3 » » » 1 » »
III.	5 » » » 2 » »
IV.	3 » » » 2 » »
V.	6 » » » 5 » »
VI.	11 » » » 10 » »
VII.	4 » » » 5 » »
VIII.	1 » » » 3 » »
IX.	1 » » » 4 » »
X.	reines MoO_2Cl_2 , nur Spuren von MoCl_5 enthaltend.

Das Material zu den Analysen I—VI war dunkelgrün und allem Anseheine nach homogen. VII—IX waren bräunlich-grün bis braun. X bestand aus rothbraunen Schuppen.

Blomstrand und Püttbach haben die Oxydationsstufe nicht bestimmt. Dass dieses doch unerlässlich ist, geht aus dem Folgenden hervor:

Wahrscheinliche Formel:



Ber. Mo 38.84, Cl 56.76, Ox.O 2.09.

Von mir gef. » 38.22, » 56.55, » 2.10.

Püttbach¹⁾ hat wahrscheinlich dieselbe Substanz analysirt und für MoOCl_4 gehalten.

MoOCl_4 . Ber. Mo 37.79, Cl 55.91.

Von Püttbach gef. » 37.89, » 56.28.

Nach meinen bisherigen Untersuchungen zu urtheilen, muss ich also annehmen, dass das »grüne Chlorid« Blomstrand's nicht als Verbindung, sondern nur als eine Art »Mischkrystall« aufzufassen sei. Stockholm, Mai 1901. Technische Hochschule.

241. Felix Kaufler: Ueber aromatische Dicarbylamine.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Die schon von A. W. Hofmann²⁾ angekündigte Anwendung der Reaction von Chloroform und Kali auf Polyamine hat bis jetzt noch nicht zweifellos zu einem Körper mit mehreren Isocyangruppen geführt. Grassi-Cristaldi und Lambardi³⁾, welche die Phenylendiamine nach dieser Richtung hin untersuchten, konnten weder das *p*-, noch das *m*-Phenylendicarbylamin rein darstellen. Durch eine entsprechende Modification des Hofmann'schen Verfahrens gelingt

¹⁾ Ann. d. Chem. loc. cit.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 114.

³⁾ Gazz. chim. 25, 224.