

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

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

für  $Q_{\text{Wasser}}$  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's<sup>1)</sup> 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 Tammaun und Bogojawlensky<sup>2)</sup> 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. Klason<sup>3)</sup> 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  $\text{H}_2\text{MoOCl}_5$  aufgefasst. — Mir ist es gelungen, diese Säure mit Kalium, Rubidium und Cäsium, sowie mit einigen organischen Basen zu verbinden.

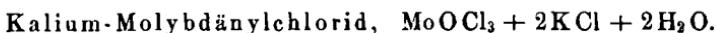
<sup>1)</sup> Wied. Ann. 59, 562.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 23, 13.

<sup>3)</sup> 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.

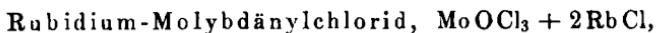
Die in angedeuteter Weise dargestellte Säure ist das Material der folgenden Salze:



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 wohlausgebildete, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe auskristallisiert. Sie sind an der Luft vollständig haltbar.

Ber. Mo 23.79, Cl 43.99, K 19.33, Ox.O 1.88, H<sub>2</sub>O 8.92.

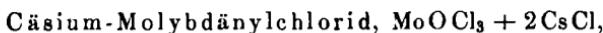
Gef. » 23.94, » 44.48, » 19.81, » 2.08, » 9.17.



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 Octaeder. 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.



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 Rubidiunnsalz.

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.

**Diäethylamin - 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.

**Triäethylamin - 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 Triäethylamin-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 krystallisiert.

### Molybdänylchlorid.

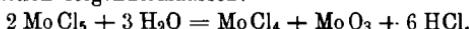
Klason<sup>1)</sup> nimmt an, dass das sogenannte »grüne Oxychlorid« von Blomstrand möglicherweise mit dem Molybdänylchlorid,  $\text{MoOCl}_3$ , identisch sei.

Blomstrand<sup>2)</sup> ertheilte diesem Oxychlorid die Formel  $\text{Mo}_9\text{O}_8\text{Cl}_{32}$ , welche Formel später von Hässelbarth und Püttbach zu  $\text{MoOCl}_4$  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 einwandsfrei, denn reines Pentachlorid giebt ganz dasselbe Salz. Das kommt daher, weil das Pentachlorid beim Lösen hydrolysiert wird:



Die Analogie mit dem Phosphorpentachlorid ist auffallend.

Nach Guichard<sup>3)</sup>, 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  $\text{MoO}_3$  und  $\text{MoCl}_4$  zerfallen kann. Alkalien in Ueberschuss<sup>4)</sup> bewirken eine derartige Spaltung; in berechneter Menge hinzugesetzt, fällen sie aber das Hydrat  $\text{MoO(OH)}_3$  aus.

Um  $\text{MoOCl}_3$ , wenn möglich, zu isoliren, habe ich das Rubidium-salz  $\text{MoOCl}_3 + 2 \text{RbCl}$ , das ohne Krystallwasser ist, im Kathodenlicht-Vacuum erhitzt. Statt  $\text{MoOCl}_3$  habe ich dabei  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und wahrscheinlich auch  $\text{MoCl}_4$  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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 152 [1901]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 201, 126.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 25, 188. <sup>4)</sup> 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 Reactionsverlauf wurde so geleitet, dass das grüne Chlorid das hauptsächlichste Product war.

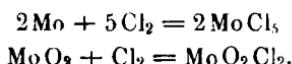
In der Literatur findet man dieses Chlorid im Allgemeinen mit der Formel von Püttbach,  $\text{MoOCl}_4$ , bezeichnet. Um diese Formel zu bestätigen, führte man die analoge Formel  $\text{WOCl}_4$  an. Die Uebereinstimmung ist aber nur scheinbar. Das Oxychlorid  $\text{MoOCl}_4$  gibt eine blaue Wasserlösung, die von Permanganat zu einer farblosen Flüssigkeit oxydiert werden kann. Das Oxychlorid des Wolframs dagegen kann das Permanganat nicht entfärbet. Die Oxydationsstufe ist also eine grundverschiedene.

Wie oben erwähnt, gibt das grüne Chlorid mit Wasser eine blaue Lösung. Die blaue Farbe deutet auf die Anwesenheit von sowohl  $\text{Mo}^{\text{V}}$  als auch  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  hin<sup>1)</sup>.

Diese Auffassung wird auch dadurch bestätigt, dass das Oxychlorid durch Zusammenschmelzen<sup>2)</sup> von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  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. Guichard<sup>3)</sup> 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  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Aus diesem Grunde bin ich zu der Auffassung gelangt, dass das grüne Oxychlorid ganz einfach aus  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  besteht.

Es fragt sich nun: Ist das sogenannte »grüne Oxychlorid« eine constante Verbindung oder nur eine Mischung von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ? Die Analysen deuten auf die letztere Annahme hin.

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

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 25, 181.

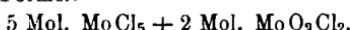
Und zwar haben zehn Analysen folgende Molekularverhältnisse angezeigt:

I.	10 Mol.	$\text{MoCl}_5$	und	1 Mol.	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	
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 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , nur Spuren von $\text{MoCl}_5$ enthaltend.					

Das Material zu den Analysen I—VI war dunkelgrün und allem Ansehen 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.

Püttbach<sup>1)</sup> hat wahrscheinlich dieselbe Substanz analysirt und für  $\text{MoOCl}_4$  gehalten.

$\text{MoOCl}_4$ . 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 »Mischkrystalle« aufzufassen sei.

Stockholm, Mai 1901. Technische Hochschule.

#### 241. Felix Kaufler: Ueber aromatische Dicarbylamine.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Die schon von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> angekündigte Anwendung der Reaction von Chloroform und Kali auf Polyamine hat bis jetzt noch nicht zweifellos zu einem Körper mit mehreren Isocyanogruppen geführt. Grassi-Cristaldi und Lambardi<sup>3)</sup>, 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

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 144, 114.    <sup>3)</sup> Gazz. chim. 25, 224.