

Wirkung auf die motorischen Nervenenden, indem dieselben ausserordentlich starke Ermüdbarkeit zeigen (ähnlich wie bei allen Ammoniakderivaten in weitestem Sinne, primäre, secundäre, tertiäre Amine der Fett- und aromatischen Reihe etc.). Das Herz zeigt im Stadium der Lähmung starke Verlangsamung und Schwächung des Schlages, später wurmförmige »peristaltische« Bewegungen, schliesslich Stillstand.

Beim Warmblüter ist auf Dosen von 10–100 mg keine Betäubung, keine Herabsetzung der Schmerzempfindlichkeit, keine Verlangsamung der Athmung zu constatiren (wie bei Morphin). Die Athmung erscheint vielmehr auf schwache Dosen (0.01 g) beschleunigt; die Thiere sind vielmehr aufgeregt als betäubt, jedoch kommt es nicht zu Reflexübererregbarkeit und Krämpfen. Dosen über 0.1 g führen Schläffheit und lähmungsartige Schwäche, aber keine eigentliche Betäubung herbei. Das Athemcentrum wird durch kleine und mittlere Dosen in seiner Erregbarkeit nicht herabgesetzt.*

506. H. Moissan und M. K. Hoffmann: Ueber ein neues Molybdäncarbid, MoC.

[Mitth. aus dem Laboratoire de Chimie Générale. Sorbonne, Paris.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Wir kennen bis jetzt nur zwei oder drei Metalle, welche mit dem Kohlenstoffe mehrere Verbindungen bilden. Der Eine von uns hat dies constatirt, als er im Verlaufe seiner Untersuchungen über den elektrischen Ofen bei hoher Temperatur sehr oft eine kleine Menge derselben zu erhalten glaubte. Mittlerweile hat er das Studium dieser neuen Fragen mit Hilfe des elektrischen Ofens weiter verfolgt und gezeigt, dass mehrere Carbide von Chrom¹⁾ wie von Wolfram²⁾ existiren.

Ein Molybdäncarbid, dessen Formel Mo_2C ist, wurde schon dargestellt, indem ein Gemenge von Molybdändioxyd und Kohle während 10 Minuten mit einem Strome von 800 Ampères und 50 Volt erhitzt wurde³⁾.

Als wir nun verschiedene Molybdänlegirungen näher untersuchten, hatten wir die Gelegenheit, ein neues Carbid dieses Metalls, welches der Formel MoC entspricht, darzustellen.

¹⁾ H. Moissan, Le four électrique, S. 208, Paris, G. Steinheil, 1897, auch deutsch.

²⁾ H. Moissan, Recherches sur le tungstène [Comptes rendus 123. 13 (1896)] und P. Williams, Sur la préparation et les propriétés d'un nouveau carbure de tungstène [Comptes rendus 126, 1722 (1898)].

³⁾ H. Moissan, Préparation et propriétés du molybdène pur fondu [Comptes rendus 120, 1320 (1895)].

Darstellung. — Um diese Verbindung zu erhalten, erhitze man im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel ein Gemenge von 25 g geschmolzenem, grob gepulvertem Molybdämetall und 25 g Aluminium in kleinen Stücken mit 0.2 g Petroleumkoks. Die Dauer der Erhitzung soll drei Minuten nicht überschreiten und wird mit einem Strome von 500 Ampères und 100 Volt ausgeführt.

Zum guten Gelingen der Darstellung ist zu beachten, dass der Tiegel mit einem Deckel von Kohle fest verschlossen wird; dadurch wird eine zu grosse Temperaturerhöhung, die zu einer mehr oder minder vollständigen Aluminiumdestillation führen würde, vermieden. In Wirklichkeit geschieht diese Darstellung bei der Siedetemperatur des Aluminiums, und zwar in Gegenwart einer beträchtlichen Menge inzwischen sehr schnell gebildeten Aluminiumcarbides.

Nach dem Erkalten gewinnt man aus dem Tiegel einen gut geschmolzenen Metallklumpen. In seinem Querbruche zeigt derselbe Krystalle von dunkler Farbe; diese sind in einem grossen Ueberschuss von gelbem, blättrigem Aluminiumcarbid eingebettet.

Das Metall pulvere man grob und behandle es darauf in der Kälte mit einem Gemisch, das aus gleichen Theilen concentrirter Natron- und Kali-Lauge besteht. Es findet eine heftige Gasentwicklung statt. Dann behandle man das Metall in gleicher Weise 3—4 Tage auf dem Wasserbade, von Zeit zu Zeit die Lauge erneuernd, bis die Wasserstoffentwicklung völlig beendet ist.

Es bleibt nun ein schwarzes krystallinisches Pulver — ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen — zurück. Dasselbe erwärme man auf dem Wasserbade ungefähr 20 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure. Für diese zweite Behandlung gebraucht man drei Theile concentrirter Säure und einen Theil Wasser. Es ist nöthig, mehrere Mal die Säure zu erneuern, dann wasche man mit kalter, concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus und endlich mit Wasser. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet. Man erhält so ein Gemenge von Graphit und grauem, krystallinischem, viel dichterem Pulver. Den grösseren Theil des Graphites entferne man mittels eines feinen Gazesiebes und trenne noch mit Bromoform.

Physikalische Eigenschaften. — Das Molybdäncarbid MoC ist ein Pulver von grauer Farbe. Unter dem Mikroskop zeigt es prismatische, stark glänzende Krystalle. Seine Dichte ist bei 20° 8.40. Es ritzt leicht Glas und Quarz, aber nicht Rubin. Seine Härte liegt daher zwischen 7 und 8.

Chemische Eigenschaften. — Das Molybdäncarbid wird, bei Rothgluth in einem reinen und trocknen Wasserstoffstrome erhitzt, nicht angegriffen.

In eine mit Fluor gefüllte Flasche geworfen, verbrennt es mit glänzendem Lichte, indem sich Tetrafluorkohlenstoff und ein weisses Molybdänfluorid bilden. Bei Rothgluth wird es durch Chlor angegriffen, indem sich Molybdänchloride bilden und amorphe Kohle zurückbleibt. Brom zerlegt es bei höherer Temperatur, während mit Jod nur eine oberflächliche Zersetzung erfolgt. Ein Gemenge von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und Bromdämpfen greift es bedeutend leichter an.

Wenn man Molybdäncarbide in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff erhitzt, bilden sich Molybdäntrioxyd und Kohlensäure.

Auf geschmolzenes Kalium-Chlorat oder -Nitrat geworfen, verbrennt es leicht.

Das Molybdäncarbide wird weder durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, noch durch Wasserdampf bei 500–600° angegriffen.

Das Carbide wird kaum durch kochende, wässrige Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Es reagirt auch sehr langsam mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure, jedoch kann man es darin vollständig auflösen. Von concentrirter, kochender Schwefelsäure wird es ebenfalls zersetzt. Ferner wird es sehr leicht, selbst schon in der Kälte, durch Salpetersäure zerstört.

Falls sie ganz frei von Aluminium ist, greifen wässrige Natron- und Kali-Lauge die Verbindung nicht an.

Analyse. — Um das Molybdän zu bestimmen, erhitzt man das gewogene Carbide vorsichtig in einem Porzellantiegel unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Man erhitze nur langsam und wäge dann das gebildete Molybdäntrioxyd.

Wenn das Carbide noch eine kleine Menge Aluminium enthält, so löse man letzteres Metall mit Salpetersäure auf, gleichzeitig geht Molybdän in Lösung. Man fälle nun Aluminium mit Ammoniak und filtrire dasselbe. Darauf versetze man mit Schwefelammonium und säuere mit verdünnter Schwefelsäure an. Das Molybdänsulfid ist dann durch Filtration zu trennen und schwach zu erhitzen. Man wägt alsdann das Metall als Trioxyd. In einigen Darstellungen, wo die Behandlung mit Alkali nicht lange genug fortgesetzt worden war, haben wir 2.24, 1.91 und 0.69 pCt. Aluminium gefunden. Die reinen Proben enthielten davon nur Spuren.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes wurde auf folgende Art ausgeführt: Das Carbide, welches sich in einem Schiffchen befand, wurde bei 600° durch ein Gemenge von gasförmiger Salzsäure und Bromdämpfen, die ganz frei von Sauerstoff waren, zersetzt. Das Molybdän verflüchtigt sich vollständig, und der Kohlenstoff, welcher in dem Schiffchen zurückbleibt, wird darauf in einem reinen und trocknen Wasserstoffstrom erhitzt. Endlich wird der Kohlenstoff in einem Sauerstoffstrom verbrannt und die sich bildende Kohlensäure als solche gewogen. Wir haben die folgenden Resultate erhalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	Berechnet für MoC
Molybdän	87.96	89.02	89.39	89.68	88.02	88.88
Kohlenstoff	12.02	11.55	—	—	—	11.11

Zusammenfassung. — Wenn man im elektrischen Ofen ein Gemenge von geschmolzenem Molybdän, Kohle und Aluminium im Ueberschuss erhitzt, erhält man ein Molybdäncarbid von der Zusammensetzung MoC . Es ist ein harter Körper, welcher von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, schwierig angegriffen und auch nicht durch kaltes Wasser oder Wasserdampf bei 600° zersetzt wird. Dieses Carbid ist analog dem Wolframcarbid von Williams, was uns nicht überraschen kann, da Molybdän und Wolfram verwandte Metalle sind. Es ist wahrscheinlich, dass diese Verbindung in der Gestalt von Doppelcarbid im Molybdänstahl vorhanden ist. Durch seine Darstellung erfahren wir, dass man bei der Siedetemperatur des Aluminiums eine Verbindung gewinnt, welche zwei Mal mehr Kohlenstoff enthält, als wenn die Carborierung bei der höchsten Temperatur, welche der elektrische Ofen geben kann, stattfindet.

507. Franz Sachs und Richard Thonet: Ueber Oxyfuchson.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Trotzdem die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe technisch eine so ausserordentliche Bedeutung besitzen und ihrer Constitution und ihren Eigenschaften nach bereits seit langer Zeit auf's eingehendste untersucht worden sind, waren bis vor kurzem gerade die einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe so gut wie unbekannt. Erst in neuester Zeit sind einige der einfachsten Abkömmlinge des Triphenylcarbinols dargestellt worden: wir möchten nur auf die Arbeiten von Baeyer und Villiger¹⁾, von Bistrzycki und Herbst²⁾ sowie von Auwers und Schröter³⁾ verweisen, in denen einige mono- und di-substituierte Triphenylcarbinole beschrieben wurden; diese Abhandlungen brachten uns auch die Kenntniss der dieser Farbstoffklasse zu Grunde liegenden chinoiden Verbindungen, welche von Baeyer jüngst den Namen Fuchson resp. Fuchsonimine erhalten haben.

Von den Farbstoffen speciell der Rosolreihe sind die einfachsten Glieder mit Ausnahme des kürzlich beschriebenen Monooxytriphenylcarbinols und des schon länger bekannten Di-*p*-oxytriphenylcarbinols (Benzaurin) völlig unbekannt. Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen, und zunächst die Darstellung eines Triphenylcarbinols in An-

¹⁾ z. B. diese Berichte 37, 2848 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 2333 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3236 [1903].