

### 399. Otto Ruff und Fritz Eisner: Über die Darstellung und Eigenschaften von Fluoriden des sechswertigen Molybdäns.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Nachdem uns die Darstellung der Fluoride des sechswertigen Wolframs geglückt war<sup>1)</sup> ( $WF_6$ ,  $WOF_4$  und  $WO_2F_2$ ), erachteten wir es als unsere nächste Aufgabe, auch die Herstellung der entsprechenden Molybdänverbindungen zu versuchen; diese hatten insofern noch besonderen Reiz, als reine Halogenverbindungen des sechswertigen Molybdäns bis dahin nicht bekannt waren und auch eigene Versuche zur Herstellung eines Molybdänhexachlorids die Aussichtslosigkeit solcher Bemühungen darlegten hatten.

So verdichteten wir z. B. über Molybdänpentachlorid, das sich durch Erhitzen von metallischem Molybdän im Chlorstrom (in gleicher Weise, wie wir es für Wolframhexachlorid (diese Berichte **38**, 743 oben [1905]) beschrieben haben) leicht in befriedigend reiner Form erhalten läßt (Analyse: 0.1857 g Sbst.: 0.4834 g AgCl. Ber. für  $MoCl_5$  64.89 % Cl. Gef. 64.40 % Cl) im Schießrohr reines gasförmiges Chlor und erhitzen das Rohr nach dem Zuschmelzen in üblicher Weise 96 Stunden auf 100°. Das grobkristallinische Chlorid nahm hierbei eine blättrige, derbkristallinische Form an, gab aber, nach dem Öffnen des Rohres in flüssiger Luft, beim Erwärmen schon auf —30° fast alles und bei Zimmertemperatur alles möglicherweise erst aufgenommene Chlor wieder ab, und es blieb reines Molybdänpentachlorid zurück.

Die Umsetzung des Molybdänpentachlorids mit wasserfreier Flußsäure oder anderen Fluoriden konnte zu einem Hexafluorid daher nur dann führen, wenn es gleichzeitig gelang, das primär eventuell entstehende Pentafluorid weiter zu fluorieren, oder aber, wenn eine solche Fluorierung unter gleichzeitiger Bildung eines niedrigeren Fluorids freiwillig eintrat.

Daß das letztere wenigstens in geringem Umfang geschieht, darauf hatte ein schon vor 2 Jahren von uns gemachter Versuch hingedeutet, bei welchem wir aus Molybdänpentachlorid und wasserfreier Flußsäure geringe Mengen eines sehr leicht flüchtigen, gasförmigen Molybdänfluorids entstehen sahen<sup>2)</sup>, welches, an sich farblos, mit Silber- und

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 742 [1905] und Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, 256 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 742 [1905].

Kupferblech ähnlich dem Wolframhexafluorid blaue Beschläge gab und somit aller Wahrscheinlichkeit nach Molybdänhexafluorid war. Die genannten Reaktionen waren für uns ein sicheres Anzeichen für das Auftreten der neuen Verbindung und veranlaßten uns in den letzten 2 Jahren trotz überaus vieler Mißerfolge<sup>1)</sup> immer wieder von neuem, deren Reindarstellung zu versuchen, die uns schließlich allein aus elementarem Fluor und reinem Molybdän befriedigend gelang.

Weniger große Schwierigkeiten bereitete uns die Gewinnung des Molybdänoxytetrafluorids und Molybdändioxydifluorids. Die Bildung des ersteren war seiner sicheren Charakterisierung wegen leicht bei all den Reaktionen nachzuweisen, bei welchen wir das Auftreten eines Molybdänpenta- oder -hexafluorids zwar erwarten konnten, bei welchen uns aber das Fernhalten von Feuchtigkeit oder Sauerstoff nicht vollkommen geglückt war. Auch das Molybdändioxydifluorid erwies sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Wolframverbindung als in reiner Form leicht zugänglich, da es bei seiner Siedetemperatur nicht wie jenes in Oxytetrafluorid und Trioxyd zerfällt; dasselbe ist, wenn auch wohl nicht in reiner Form, bereits von Schulze<sup>2)</sup> beim Glühen von Molybdäntrioxyd mit Kryolith in einem Strom von Kohlendioxyd oder Sauerstoff beobachtet, aber nicht näher charakterisiert worden.

#### Molybdänhexafluorid. $\text{MoF}_6$ .

Darstellung: Es seien zunächst die wichtigsten unserer Versuche, diese Verbindung aus dem tiefdunkelgrünen, fast schwarzen, Molybdänpentachlorid (Schmp.  $194^\circ$ , Sdp.  $268^\circ$ ) zu gewinnen, zusammengestellt, ohne auf deren Einzelheiten einzugehen.

Reines gepulvertes Molybdänpentachlorid und wasserfreie Flußsäure, welche letztere in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der entsprechenden Darstellung des Wolframhexafluorids beschrieben haben, in einer durch eine Kältemischung gekühlten Platinretorte über dem Molybdänpentachlorid kondensiert wird, reagieren, wenn rein, nur langsam mit einander, so daß sich vollständige Umsetzung kaum erreichen läßt, sehr heftig aber, wenn das Pentachlorid Oxychloride enthält: gleichwohl führt die schon nach kurzer Zeit sich bildende Salzsäure neben etwas Flußsäure Spuren einer Molybdänverbindung mit sich, die sich auf Silber- und Kupferblech durch Bildung eines blauen Anflugs bemerkbar macht. Reichlichere Mengen dieser flüchtigen Verbindung entweichen zusammen mit Flußsäure beim Erhitzen der beiden Substanzen miteinander auf  $30\text{--}40^\circ$  am Rückflußkühler, und wenn es sich

<sup>1)</sup> Diese Mißerfolge waren auch der Grund für die Verzögerung der Drucklegung nachstehender Arbeit, aus welcher der eine von uns bereits auf der Naturforscherversammlung in Stuttgart in seinem Vortrag »Über neuere Fluoride« einzelnes der Abteilung für Chemie mitgeteilt hat.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **21**, 442.

darum handelt, die überschüssige Flußsäure durch Fraktionierung zu entfernen; das nahe Zusammenliegen der Siedepunkte der beiden Substanzen einerseits und die große Reaktionsfähigkeit des Molybdänhexafluorids — denn um dieses handelt es sich — andererseits, erschwerten ihre Trennung aber derart, daß wir unsere Bemühungen, so zum Ziele zu gelangen, schließlich aufgaben.

In der Retorte blieb stets ein blau gefärbter, fester Rückstand, der bei einem unserer Versuche neben 44.3 % Mo und 29.4 % F noch 27.1 % Cl enthielt (0.4361 g Subst. ergaben 0.2913 g  $\text{MoO}_3$  und 0.4779 g  $\text{AgCl}$ ). Derselbe ließ sich zum größeren Teil abdestillieren und ergab ein blaues, gleichfalls chlorhaltiges, fast sauerstofffreies Destillat von pastenartiger Beschaffenheit (Mo 47.33 %, Cl 11.59 %, F 41.08 %), das zunächst nicht weiter untersucht wurde.

Eine völlig andere Reihe von Erscheinungen beobachtet man bei Verwendung eines weniger reinen, sauerstoffhaltigen Molybdänpentachlorids. Die Reaktion führt verhältnismäßig rasch zu vollkommenem Ersatz des Chlors, gasförmiges Hexafluorid tritt in geringerer Menge, eventuell gar nicht mehr auf, und bei Destillation des Rückstandes erhält man bei über  $120^\circ$  einige Tropfen einer etwas leichter flüchtigen blauen Flüssigkeit, danach über  $190^\circ$  Molybdänoxytetrafluorid und schließlich bei Rotglut Molybdändioxydifluorid und blaue feste Sublimate, während mehr oder weniger blau gefärbte Molybdänoxyde zurückbleiben.

In der Hoffnung, die Umsetzung dadurch vollständiger machen zu können, gaben wir der Flußsäure Brom bzw. Antimonpentafluorid zu, erhitzen auch das Molybdänpentachlorid mit Flußsäure im Chlorstrom, aber ohne wesentlich günstigeren Erfolg.

Versuche, das Pentachlorid mit Arsentrifluorid oder Arsentrifluorid und Brom, oder Arsenpentafluorid oder Antimonpentafluorid zu dem leicht flüchtigen Molybdänfluorid umzusetzen, verliefen resultatlos; nur nach gleichzeitigem Zusatz von Brom und Antimonpentafluorid ließ sich beim Aufkochen das Auftreten der flüchtigen Molybdänverbindung wieder beobachten.

Die Reindarstellung des neuen Fluorids gelang uns endlich in befriedigender Weise durch Fluorierung von metallischem reinem Molybdän mit elementarem Fluor.

Das Fluor wird in der von Moissan angegebenen Weise durch Elektrolyse von wasserfreier Flußsäure unter Zusatz von Kaliumfluorid dargestellt. Es empfiehlt sich, zur Kühlung des Elektrolysiergefäßes anstatt Chlormethyl eine Alkohol-Kohlensäure-Mischung zu verwenden, die durch dauernde Zugabe von fester Kohlensäure auf  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$  gehalten werden kann; denn das Chlormethyl ist nicht nur sehr teuer (ca. 3.50 Mk. pro kg und 5–10 kg pro Versuch), sondern verursacht auch Kopfschmerzen, wenn es längere Zeit eingeatmet wird, was sich kaum ganz vermeiden läßt.

Als Molybdän verwendet man am besten ein auf aluminothermischem Wege hergestelltes und etwa 99 % Molybdän enthaltendes Präparat.

4—5 g fein zerriebenes Molybdän werden in einem  $7\frac{1}{2}$  mm weiten, ca. 40 cm langen Platinrohr auf eine Schicht von etwa 30 cm möglichst gleichmäßig verteilt; an das eine Ende des Rohres dichtet man mit Siegelack eine sehr gut getrocknete Glasvorlage zur Aufnahme des gebildeten Fluorids und an deren Austrittsöffnung ein Rohr mit geschmolzenem Chlorcalcium, um Luftfeuchtigkeit fern zu halten. Das andere Ende des Platinrohres ist mit Schliff versehen, welcher über das Austrittsrohr der Fluorapparatur geschoben wird, sobald dasselbst Fluor erscheint; dann wird die Glasvorlage durch eine Alkohol-Kohlensäure-Mischung auf  $-70^{\circ}$  abgekühlt. Die Reaktion tritt sofort ein und gibt sich an der Stelle, wo sie sich gerade abspielt, durch eine starke Erhitzung des Platinrohres zu erkennen. Sie wird durch zeitweises Erwärmen mit einer Bunsen-Flamme auf  $60-70^{\circ}$  unterstützt, wenn ein vollständiges Erkalten der Röhre eintritt. Erst wenn auch der letzte Teil des Molybdäns am Ende des Rohres in Reaktion getreten ist, erscheinen in der Vorlage weiße Dämpfe, die sich selbst zu einem schneeweißen Produkt kondensieren, während im Rohr selbst geringe Mengen von Oxyfluoriden verbleiben; aus letzteren läßt sich, wenn das Molybdän sauerstoffhaltig war, leicht Molybdänoxytetrafluorid abdestillieren, dessen Bildung wir bei unseren ersten Versuchen allein beobachtet hatten, bei welchen die Fluorierung eines etwas sauerstoffhaltigen Molybdäns nicht bis zum Ende durchgeführt worden war<sup>1)</sup>.

Zur Reinigung des in der Vorlage kondensierten Produktes, das am Eintrittsrohr teilweise blaugrün gefärbt ist, wird die Vorlage vom Platinrohr abgenommen, ihre Eintrittsöffnung mit Siegelack verschlossen, und ihr Austrittsrohr mit einem ebenso geformten zweiten Glaskolben verbunden, der an eine Quecksilberluftpumpe angedichtet ist. Nach völligem Evakuieren der auf  $-70^{\circ}$  gekühlten Kolben wird die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen und die das Molybdänfluorid enthaltende Glasvorlage auf  $+40^{\circ}$  erwärmt. Das Molybdänhexafluorid destilliert in den neuen Glaskolben über, welcher daraufhin abgeschmolzen wird.

Zur Analyse wurde der genau gewogene Kolben unter Wasser geöffnet; unter lebhafter Reaktion bildete dann das Fluorid eine farblose Lösung, welche im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht wurde und in aliquoten Teilen zur Verwendung kam. Das Fluor bestimmten wir in der schon früher von uns beschriebenen Weise<sup>2)</sup>. Das Molybdän wurde nach der Vorschrift von Treadwell<sup>3)</sup> aus schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Berichte über die Verhandlungen der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart 1906.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie II, 212.

stoff gefällt, in einer Druckflasche erhitzt, im Gooch-Tiegel abfiltriert, verglüht und als Molybdänsäure gewogen.

0.2200 g  $\text{Mbst.}$ : 0.1631 g  $\text{SiF}_4$ , 0.1631 g  $\text{SiF}_4$ : 0.1522 g  $\text{MoO}_3$ , 0.1532 g  $\text{MoO}_3$ .

$\text{MoF}_6$ . Ber. F 54.29, Mo 45.71.  
Gef. » 54.18, 54.18, » 46.09, 46.32.

Eine Dampfdichtbestimmung haben wir nicht ausgeführt, da das Molybdänhexafluorid, wenn flüssig oder gasförmig, mit dem Glas sich sehr rasch zu Oxyfluoriden und Siliciumtetrafluorid umsetzt.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdänhexafluorids: Das Molybdänhexafluorid ist die erste bisher dargestellte reine Fluormolybdänverbindung. Unterhalb  $+17^\circ$  eine weichkrystallinische Masse, schmilzt es bei  $+17^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei  $+35^\circ$  (760 mm B.) siedet; seine farblosen Dämpfe bilden an der Luft, indem sie offenbar von deren Staubgehalt teilweise reduziert werden, bläulich-weiße Nebel. Gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich und zersetzt sich mit wenig Wasser unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von blauen Molybdänoxyden; in viel Wasser löst es sich farblos; Permanganat wird durch eine solche Lösung nicht entfärbt. Von Alkalien und wäßrigem Ammoniak wird Molybdänhexafluorid leicht und vollständig absorbiert; mit Alkalifluoriden bildet es Doppelverbindungen.

Zur Prüfung seines Verhaltens gegen verschiedene Gase benutzten wir ein Glasrohr, das zwischen engeren Verbindungsstellen mehrer $\text{\AA}$  ca. 60 ccm fassende Erweiterungen besaß. Dieses Rohr wurde äußerst sorgfältig getrocknet, mit Kohlensäure gefüllt und schräg aufgestellt. Die Füllung mit Molybdänhexafluorid ging darauf in der Weise vor sich, daß das Gas von unten in dem Rohr aufsteigend, die Kohlensäure verdrängte; dann wurden die einzelnen Verengungen durchgeschmolzen. So erhielten wir mehrere mit reinem Molybdänhexafluorid gefüllte Glaskölbchen, welche unmittelbar darauf zu den folgenden Reaktionen verwendet wurden; Gasförmiges Ammoniak reagiert mit Molybdänhexafluorid äußerst heftig unter Bildung eines festen, braunen Pulvers, das sich durch Erhitzen wieder vollständig verflüchtigen läßt, an feuchter Luft blau färbt und in Wasser fast vollständig löst; dessen angesäuerte Lösung entfärbt Permanganat nicht, enthält das Molybdän also noch in sechswertiger Form. Chlor, schwefliger Säure und Luft gegenüber ist das Hexafluorid indifferent.

Mit Arsentrichlorid reagiert Molybdänhexafluorid unter schwacher Erwärmung, Gelbfärbung und Ausscheidung gelber Krystalle; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun. Lebhaftere Re-

aktion unter Erwärmung und Rot- bis Gelbbraunfärbung tritt auch mit Antimonpentachlorid, Phosphoroxychlorid und, wenn auch weniger lebhaft, Phosphortrichlorid ein. Die Braunfärbung der Lösungen bei all diesen Reaktionen dürfte von der Umsetzung des Hexafluorids zu Pentachlorid herrühren. Organische Substanzen, wie Paraffin, Watte, Fließpapier, tierische Haut und andere, wirken reduzierend und färben sich indigoblau.

Verschiedene Metalloide und Metalle wurden in einem Glasrohr den Dämpfen von Molybdänhexafluorid ausgesetzt. Hierbei färbte sich Jod braun, Phosphor schwach blau, Schwefel orange, über Bor lagerte ein dicker, weißer Dampf. Metalle, wie Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Aluminium, Cadmium, Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen liefen schwach blau an; Eisen, Blei, Kupfer bedeckten sich mit einem tiefblauen Überzug. Auf all den genannten Stoffen schlug sich ein Reduktionsprodukt des Hexafluorids nieder, das, an feuchte Luft gebracht, zu einer tiefblauen, schmierigen Flüssigkeit zerfloß. Als unbedingt beständig gegen Molybdänhexafluorid erwiesen sich nur Gold und Platin.

#### Molybdänoxytetrafluorid, MOF<sub>4</sub>.

Darstellung: Molybdänoxytetrafluorid läßt sich am bequemsten und in beliebigen Mengen durch Umsetzung von Molybdänoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure darstellen. Dessen schon oben angedeutete Bildung aus elementarem Fluor und sauerstoffhaltigen Molybdän, wie solches durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Wasserstoffstrom erhalten wird, kommt hierfür nicht in Frage. Als Ausgangsmaterial kann man selbst stark mit Molybdänpentachlorid verunreinigtes Oxychlorid verwenden.

Man verfährt am besten wie folgt: Nötig sind eine etwa 250 ccm fassende Platinretorte mit dazu passendem Helm und Aufsatz für einen Rückflußkühler (s. diese Berichte 40, 4311 [1907], Fig.). Auf 10–30 g Molybdänoxytetrachlorid wird in der Platinretorte, die durch eine gute Kältemischung gekühlt wird, in der von uns des öfteren beschriebenen Weise das Dreifache der berechneten Menge Flußsäure kondensiert<sup>1)</sup>; dann wird der Retorte, ohne sie aus der Kältemischung zu nehmen, Aufsatz und Rückflußkühler aufgesetzt, welcher letzterer auf  $-15^{\circ}$  gehalten wird, und langsam erst bis zum Schmelzen des Eises der Kältemischung um die Retorte herum, dann auf Zimmertemperatur und schließlich auf  $+30^{\circ}$  erwärmt. Wenn die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und somit die Reaktion als

<sup>1)</sup> Verfährt man umgekehrt, d. h. trägt man in die wasserfreie Flußsäure das Chlorid ein, so erfolgt trotz guter Abkühlung des Reaktionsgefäßes stürmische Reaktion unter Erwärmung und Entwicklung großer Mengen gasförmiger Salzsäure und Flußsäure.

beendet anzusehen ist, entfernt man auch die Kältemischung um den Kühler und erhitzt nun die Retorte ziemlich schnell bis auf  $100^{\circ}$ , um die überschüssige Flußsäure durch den Kühler hinaus zu vertreiben. Aufsatz und Kühler werden dann durch den Helm ersetzt; an das Helmente wird ein zylindrisches Platinfläschchen von ca. 10 cm Inhalt als Vorlage angeschlossen und durch ein darum gewundenes Bleirohr gekühlt, in dem ein Wasserstrom zirkuliert, und schließlich die Retorte selbst in einem Schwefelsäurebade allmählich bis auf ca.  $230^{\circ}$  (Außentemperatur) erhitzt. Den bis  $190^{\circ}$  event. auftretenden Vorlauf (höchstens einige blaue Tropfen) gibt man verloren und fängt erst die von ca.  $190^{\circ}$  ab folgende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in dem Platinfläschchen auf, in welchem sie rasch zu einer durchscheinend weißen, krystallinischen Masse, dem Molybdänoxytetrafluorid, erstarrt. Die Ausbeute beträgt, wenn das Ausgangsmaterial gut war, wenigstens 60% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Wägeröhrchen aus Platin abgewogen und in ammoniakalischem Wasser gelöst. (Über das weitere Verfahren siehe oben.)

0.3199 g Sbst.: 0.2434 g  $\text{MoO}_3$ , 0.1756 g  $\text{SiF}_4$ , 0.1787 g  $\text{SiF}_4$ .

$\text{MoOF}_4$ . Ber. Mo 51.06, F 40.43.

Gef. » 50.74, » 40.11, 40.79.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdänoxytetrafluorids: Molybdänoxytetrafluorid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, weißer, außerordentlich hygroskopischer Körper. An der Luft färbt es sich bald blau und zerfließt schließlich. Schmelzpunkts- und Siedepunktsermittlungen wurden in einem 12 cm langen,  $\frac{1}{2}$  cm weiten, einseitig zugeschmolzenen und sehr gut getrockneten Glasrohr vorgenommen, dessen Boden mit Platin ausgelegt war. Um Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, war das Glasrohr nach oben hin durch einen durchbohrten Gummistopfen mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Mehrere unter einander übereinstimmende Resultate ergaben, daß das Molybdänoxytetrafluorid bei  $96^{\circ}$  zu sintern beginnt, bei  $97-98^{\circ}$  schmilzt und bei ca.  $180^{\circ}$  siedet.

Die Dichte wurde unter reinem Toluol im Pyknometer bestimmt und bei Zimmertemperatur zu 3.001 gefunden.

0.3350 g Sbst.: verdrängtes Toluol: 0.0951 g. — Spez. Gewicht des Toluols bei  $20^{\circ}$ : 0.8520.

Molybdänoxytetrafluorid bildet mit Wasser unter Zischen eine farblose Lösung. Gegen Alkohol verhält es sich ähnlich, in Äther und Chloroform löst es sich unter Gasentwicklung mit hellgrüner bezw. gelber Farbe. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung hinterbleibt Molybdäntrioxyd, beim Verdampfen der übrigen Lösungen erhält man blaue schmierige Massen. In Toluol ist das Oxyfluorid unlöslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es kaum löslich; beim Erwärmen mit letzteren tritt an der Oberfläche schwache Reaktion ein; von konzen-

trierter Schwefelsäure wird es unter Flußsäureentwicklung und Bildung einer farblosen Lösung zersetzt. Mit Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Arsentrichlorid, Schwefelchlorür bildet das Molybdänoxytetrafluorid unter mehr oder minder starkem Erwärmen und eventuell auch teilweiser Umsetzung braune Lösungen; dasselbe gilt auch von Pyridin.

#### Molybdändioxydifluorid, $\text{MoO}_2\text{F}_2$ .

Darstellung: Auf 30 g Molybdändioxydichlorid, das man am besten durch Erhitzen von Molybdäntrioxyd und Holzkohle im Chlorstrom darstellt, wird in einer durch eine Kältemischung gekühlten Platinretorte das Fünffache der berechneten Menge wasserfreier Flußsäure kondensiert. Schon während der Kondensation tritt die Reaktion ein, und es entweichen dem Reaktionsgefäß Salzsäuredämpfe in beträchtlicher Menge. Dann wird der Retorte, ohne sie aus der Kältemischung herauszunehmen, der Helm aufgesetzt und an diesen ein mit geschmolzenem Chlorcalcium beschicktes Kupferrohr angeschlossen, um Luftfeuchtigkeit fern zu halten. Die Apparatur überläßt man bis zum nächsten Tage sich selbst, während welcher Zeit der größte Teil der überschüssigen Flußsäure verdampft. Nun wird die Retorte in einem Schwefelsäurebad bis  $240^\circ$ , dann in einem Salpeterbad bis  $300^\circ$  erhitzt, während man den mit einer Bleischlange umwundenen Helm durch einen kräftigen Wasserstrom auf gewöhnlicher Temperatur hält. Unter solchen Bedingungen erhält man bei  $300^\circ$  im Laufe von ca. 2 Stunden in dem Helm drei verschiedene Sublimate über einander, die dank ihrer verschiedenen Färbung leicht zu trennen sind. Vorn am Helmsatz finden sich geringere Mengen eines blauen Sublimats von nicht einheitlicher Zusammensetzung; oben im Helm sitzt etwas mehr eines hellgrünen, warzenartigen Sublimats der annähernden Zusammensetzung  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; unten im Helm aber hat sich die Hauptmasse rein weiß als kompakter, strahlig-kristallinischer Ring angesetzt: das reine Molybdändioxydifluorid,  $\text{MoO}_2\text{F}_2$ .

Die Analyse des rein weißen Sublimats ergab:

0.2271 g Sbst.: 0.1964 g  $\text{MoO}_3$ , 0.0719 g  $\text{SiF}_4$ .

$\text{MoO}_2\text{F}_2$ . Ber. Mo 57.83, F 22.89.

Gef. » 57.64, » 23.14.

Diejenige der grünen Substanz:

0.2748 g Sbst.: 0.2138 g  $\text{MoO}_3$ , 0.0950 g  $\text{SiF}_4$ .

$\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mo 52.17, F 20.65.

Gef. » 51.85, » 25.27.

Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung beider Substanzen verbrauchte kein Permanganat, enthielt also nur sechswertiges Molybdän. Während somit das rein weiße Sublimat auch reines Molybdändioxydifluorid ist, ist die hellgrüne Substanz aus ihr offenbar durch Aufnahme der bei all diesen Operationen nur außerordentlich schwer vollkommen zu vermeidenden Feuchtigkeit entstanden. Ob in dem wasser-



haltigen Körper der annähernden Zusammensetzung  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot aq$  eine einheitliche Substanz vorliegt oder nicht, mag daher bis auf weiteres unentschieden bleiben.

Das chemische und physikalische Verhalten des Molybdändioxydifluorids. Wie das Molybdänoxytetrafluorid ist auch das Molybdändioxydifluorid eine feste, weiße und sehr hygroskopische Substanz. An der Luft färbt es sich bald grünblau und zerfließt schließlich. Zur Bestimmung des Schmelzpunkts und Siedepunkts wurde in der schon beim Molybdänoxytetrafluorid geschilderten Art verfahren. Mehrere Ermittlungen ergaben, daß bei  $263^\circ$  eine schwache Blaufärbung der Platinunterlage eintritt, worauf über  $265^\circ$  deutlich eine Sublimation zu beobachten ist, die bei  $271^\circ$  lebhaft wird; gleichzeitig beschlägt sich das Glas, und die Substanz selbst färbt sich, wohl infolge weiterer Umsetzung mit demselben, gelb und grün. Die Dichte des Molybdändioxydifluorids wurde unter reinem Toluol im Pyknometer bei Zimmertemperatur zu 3.494 bestimmt.

0.1823 g Subst.: verdrängtes Toluol: 0.0445 g. — Spez. Gewicht des Toluols bei  $19^\circ$ : 0.8530.

In sehr wenig Wasser löst sich das Molybdändioxydifluorid vorübergehend mit blauer Farbe; mit mehr Wasser erhält man sofort eine farblose Lösung. Kaum löslich ist es in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, vollständig unlöslich in Toluol. Mit Äthyl- und Methylalkohol gibt es eine schwach blaue Lösung, deren Farbe auch beim Kochen nicht verschwindet und die sich zu einem blauen Sirup eintrocknen läßt. Von Pyridin wird das Oxydifluorid in der Wärme gelöst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine weiße, mikrokristallinische Substanz aus. In Arsentrichlorid, Siliciumtetrachlorid und Sulfurylchlorid löst es sich farblos, in Phosphortrichlorid mit blauer Farbe; beim Erwärmen dieser Lösungen tritt Reaktion unter Gasentwicklung ein.

#### Zusammenfassung.

Es werden die Bildungsweisen, Darstellung und Eigenschaften des Molybdänhexafluorids, Molybdänoxytetrafluorids und Molybdändioxydifluorids ermittelt. Das Molybdänhexafluorid bildet sich bei der Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit wasserfreier Flußsäure und von Molybdänpentachlorid mit Antimonpentafluorid und Brom; es wurde in reiner Form aus metallischem Molybdän und elementarem Fluor als eine bei  $+17^\circ$  schmelzende und  $+32^\circ$  siedende, farblose Substanz erhalten, die an fluorierbare Substanzen einen Teil ihres Fluors überaus leicht abgibt, hierbei zunächst in blaue Verbindungen des wohl fünfwertigen Molybdäns übergehend.

Das Molybdänoxytetrafluorid entsteht bei der Einwirkung von Fluor auf sauerstoffhaltiges Molybdän und wird durch Umsetzung von Molybdänoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure in reiner Form dargestellt. Es ist eine bei 97—98° schmelzende, bei ca. 180° siedende, farblose, durchscheinende, krystallinische Substanz von 3.00 spez. Gew.

Das Molybdändioxydifluorid bildet sich beim Glühen von Molybdäntrioxyd mit verschiedenen Fluoriden, wie Kryolith und Bleifluorid und wird aus Molybdändioxydichlorid und wasserfreier Flußsäure dargestellt. Das weiße, undurchsichtig krystalline Präparat sublimiert lebhafter bei 265—270° und zeigt das spez. Gew. 3.494.

Die Reaktionen der beiden letztgenannten Fluoride sind zwar von erheblich geringerer Lebhaftigkeit als beim Hexafluorid, aber im allgemeinen doch ähnlicher Art.

Eine Zusammenstellung der äußeren Eigenschaften der neuen Fluoride mit denjenigen der ihnen entsprechenden des Wolframs ergibt erneut die nahen Beziehungen der beiden Elemente zu einander.

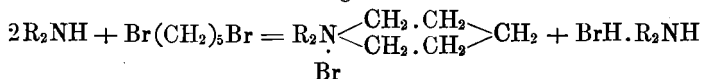
	Hexafluoride	Oxytetrafluoride	Dioxydifluoride
Molybdänfluoride	Sdp. 35°, Schmp. 17°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 180°, Schmp. 97°	Sublimiert unzer- setzt bei ca. 270°
Wolframfluoride	Sdp. 19°, Schmp. 2.5°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 185—190°, Schmp. 110°	Beim Erhitzen zersetzt

#### 400. J. v. Braun, Piperazin und 1.5-Dihalogen-pentane.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Läßt man Pentamethyldibromid,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ , oder das Dijodid  $\text{J}(\text{CH}_2)_5\text{J}$  auf sekundäre Basen,  $\text{R}_2\text{NH}$ , einwirken, so findet infolge der bedeutenden Tendenz zur Bildung des Piperidinringes die Reaktion ausschließlich nach der Gleichung:



statt, ohne daß bitertiäre Pentamethyldiaminderivate,

$2\text{R}_2\text{NH} + \text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br} = \text{BrH} \cdot \text{R}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{BrH}$   
entstehen; insbesondere zeigte ich kürzlich in Gemeinschaft mit C.