

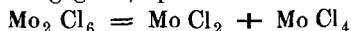
268. Dr. L. Paul Liechti und Bernhard Kempe: Ueber die Chloride des Molybdänes.

(Aus dem chem. Labor. des Polytechn. zu Karlsruhe, mitg. v. Lothar Meyer.)
(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Unsere Kenntniss der zahlreichen Haloidverbindungen des Molybdänes ist noch sehr lückenhaft und unsicher. Besonders lassen die Untersuchungen von C. W. Blomstrand¹⁾ sehr vielen Zweifeln Raum, zumal von keiner einzigen der analysirten Verbindungen die Reinheit sicher nachgewiesen ist, die meisten Analysen vielmehr sehr erhebliche Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung zeigen. Um zur Lösung dieser Zweifel beizutragen, haben die Herren Prof. Dr. Liechti und B. Kempe aus Nowgorod schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns unternommen, aus der ich hier die auf die reinen Chloride bezüglichen Ergebnisse mittheilen will.

Die Hauptschwierigkeit, der Blomstrand nicht ganz zu begegnen wusste, bestand in der Beschaffung oxydfreien Molybdänes, das durch Reduction nicht leicht erhalten wird. Man gewinnt dasselbe sehr leicht, wie ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Robert Haass von hier, jetzt in Irun; beobachtete, wenn man das unvollständig reducirte Metall in trockenem Chlorwasserstoff erhitzt, wobei sich alles Oxyd in die von Debray entdeckte leicht flüchtige weisse Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ verwandelt, die nach Analogie der aus SO_3 und HCl entstehenden Verbindung $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, wahrscheinlich als ein Hydroxylchlorid des Molybdänes $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ anzusehen ist.

Durch Einwirkung von trockenem, völlig luftfreiem Chlor auf das sauerstofffreie Metall wird das früher für Tetrachlorid gehaltene schwarze Pentachlorid MoCl_5 gewonnen, das, bei möglichst niedriger Temperatur, etwa 250°C . durch Wasserstoff reducirt, das rothe, schwer flüchtige Trichlorid MoCl_3 (oder $\text{Mo}_n\text{Cl}_{3n}$) liefert. Dieses in sauerstofffreier Kohlensäure geglüht, spaltet sich nach der Gleichung



in zurückbleibendes gelbes Dichlorid MoCl_2 und sublimirendes oder vom Kohlensäurestrom fortgerissenes braunes Tetrachlorid MoCl_4 , welch letzteres bisher noch nicht bekannt war.

Alle diese Verbindungen wurden nach einer vom Prof. Liechti aufgefundenen, sehr scharfen Methode analysirt, deren Beschreibung in der demnächst in den Ann. Chem. Pharm. erscheinenden ausführlichen Abhandlung gegeben werden soll. Die Analysen sind so genau, dass aus ihnen das Atomgewicht des Molybdänes neu berechnet

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. Bd. 71 und 77.

werden konnte. Es ergab sich für $O = 15.96$ $Ag = 107.66$, $Cl = 35.37$ $S = 31.98$ zu $Mo = 95.75$ bis 95.94 , Mittel $Mo = 95.86$. Diese Zahl fällt sehr nahe zusammen mit den Bestimmungen von Dumas¹⁾, aus welchem für $O = 15.96$ sich $Mo = 95.65$ berechnet und denen von Debray²⁾, aus welchen für dieselben Einheiten, $Mo = 95.66$ bis 95.84 folgt. Mit Hülfe des so ermittelten Atomgewichtes wurden für die berechnete und gefundene Zusammensetzung der Chloride nachstehende Zahlen erhalten:

| Berechnet. | | Gefunden. | | |
|-----------------|-------|-----------|-------|-------|
| Mo | 57.54 | 57.37 | 57.30 | 57.42 |
| Cl ₂ | 42.46 | 42.42 | 42.49 | 42.23 |
| | 100 | 99.79 | 99.79 | 99.52 |
| Mo | 47.46 | 47.59 | 47.13 | |
| Cl ₃ | 52.54 | 53.07 | 52.45 | |
| | 100 | 100.66 | 99.68 | |
| Mo | 40.39 | 40.41 | — | |
| Cl ₄ | 59.61 | 59.60 | 59.85 | |
| | 100 | 100.01 | | |
| Mo | 35.15 | 35.24 | 35.05 | |
| Cl ₅ | 64.85 | 64.79 | 64.83 | |
| | 100 | 100.03 | 99.88 | |

Von diesen vier Chloriden ist nur das Pentachlorid deutlich krystallisirt und ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig. Seine Dampfdichte wurde bekanntlich von Debray³⁾ zu 9.46 gefunden, entsprechend dem Moleculargewichte $MoCl_5 = 272.7$. Geschmolzen erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen, rein schwarzen, dem Jode ähnlichen Masse. Ein grüner Schiller, den ihm Debray zuschreibt, zeigt einen Gehalt an Oxychlorid an. Sein Dampf ist dunkelbraunroth. Das schwefelgelbe Dichlorid und das rothe, dem amorphen Phosphor täuschend ähnliche Trichlorid wurden nur amorph, das Tetrachlorid als undeutlich krystallinisches braunes Sublimat erhalten. In einer indifferenten Atmosphäre von Kohlensäure verträgt das Dichlorid helle Rothgluth ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen; das Trichlorid zerfällt unter diesen Bedingungen zu Di- und Tetrachlorid, das wieder erhitzt in zurückbleibendes Trichlorid und sublimirendes Pentachlorid zerlegt wird.

An der Luft sind das Di- und Trichlorid bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unveränderlich und in Wasser unlöslich; das Tetrachlorid und Pentachlorid dagegen sind gegen Sauerstoff und besonders

¹⁾ Jahr.-Ber. f. 1859, S. 2.

²⁾ Jahr.-Ber. f. 1868, S. 221

³⁾ a. a. O. S. 225.

gegen Feuchtigkeit ganz ausserordentlich empfindlich, so dass ihre sichere Handhabung grosse Schwierigkeiten hat.

Das Dichlorid ist sogar in Salpetersäure unlöslich, in der die übrigen alle löslich sind; es wird dagegen, wie schon Blomstrand beobachtete, von starker Salzsäure in der Hitze leicht gelöst und krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden gelben Nadeln wieder aus, welche die Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ haben. Bei 100° getrocknet, verlieren dieselben, ohne zu zerfallen, zwei Drittel des Wassers, jedoch auch etwas Salzsäure. Bei etwas höherer Temperatur ist der Verlust an Salzsäure beträchtlicher, der grösste Theil des Salzes verwandelt sich jedoch in wasserfreies MoCl_2 , das die Form der Krystalle beibehält und aus Salzsäure wieder krystallisirt erhalten werden kann.

Ueber die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der z. Th. prachtvollen Aichloride soll später berichtet werden.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, Juli 14, 1873.

269. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels¹⁾.

Zweite Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren²⁾ Mittheilung haben wir nachgewiesen, dass mit Chlor in niedriger Temperatur gesättigter Chlorschwefel sich gegen Schwefelsäureanhydrid so verhält wie Vierfach-Chlorschwefel. Wir haben jetzt diesen Vierfach-Chlorschwefel selbst isolirt und die Dissociation desselben, sowie diejenige des Zweifach-Chlorschwefels genau untersucht.

67.5 Grm. reiner Chlorschwefel S_2Cl_2 , welcher durch eine Kältemischung auf -20 bis -22° abgekühlt war, wurde mit sammt der Kältemischung auf einer Waage tarirt und dann ein langsamer Strom trocknen Chlors eingeleitet. Nach etwa vierstündigem Einleiten waren 50.0 Grm. Chlor aufgenommen, also etwa 72.8 pCt. Chlor in der Flüssigkeit erhalten. Die Kältemischung wurde nun erneuert, wiederum tarirt und dann nach sechsstündigem Einleiten von Chlor eine abermalige Gewichtszunahme von 56 Grm. beobachtet. Bei weiterem Einleiten

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung wird in einem der nächsten Hefte der Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

²⁾ Diese Berichte V, 924.