

3 Tagen war noch reichlich Toluol vorhanden. Es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und Wasserdampf eingeleitet. Das Destillat neutralisirte soviel Natronlauge, als 0.4 g Essigsäure entspricht. Daraus wurden 0.33 g aus Wasser krystallisirtes farbloses Silbersalz erhalten, welches sich bei der Analyse als fast reines Silberacetat herausstellte.

0.1382 g Sbst.: 0.0882 g Ag.

$C_2H_3O_2$ . Ber. Ag 64.7. Gef. Ag 63.8.

## 120. F. Mylius: Zur Kenntniss der Molybdänsäure.

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Durch meine Arbeiten über die Salze der Schwefelsäurereihe und besonders über die Löslichkeit der Tellursäure<sup>1)</sup> bin ich zu eingehenden Versuchen über die Molybdänsäure veranlasst worden. Das Ziel derselben ist eine genauere Kenntniss der mannigfach wechselnden Modificationen dieser Säure, und namentlich die Verfolgung der Frage, inwieweit der Wassergehalt derselben mit dem Krystallwasser ihrer Salze zusammenhängt.

Die gleichzeitige wichtige Arbeit von Rosenheim und Bentheim über denselben Gegenstand ist mir durch den mündlichen Vortrag bekannt geworden; sie giebt mir willkommene Gelegenheit, in gedrängter Kürze über die von mir bisher erhaltenen Resultate zu berichten und die Gesichtspunkte für weitere Versuche anzudeuten.

Die vorwiegend qualitative Orientirung hat Folgendes ergeben.

1. Ein der Orthotellursäure,  $H_6TeO_6$ , entsprechendes festes Hydrat der Molybdänsäure ist nicht auffindbar.

Der durch Säuren in Lösungen der molybdänsauren Salze erzeugte milchig-käsige Niederschlag ist als ein Uebergangsproduct zu betrachten, entsprechend den tropfenförmigen Ausscheidungen bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Tellursäurelösungen.

2. Die in Wasser gelöste Molybdänsäure ist stets farblos und entspricht in wesentlichen Punkten der Allotellursäure. Die Aehnlichkeit beider Stoffe kommt (im Gegensatz zur Orthotellursäure) im folgenden Verhalten zum Ausdruck:

a) Amorphe Beschaffenheit und unbegrenzte Löslichkeit in kaltem Wasser, b) complexe Zusammensetzung, c) Löslichkeit in Alkohol, d) Reactionen und Geschmack einer starken Säure, e) Fällbarkeit in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2208 [1901].

der Form schwer löslicher, übersaurer Salze, f) Fällung von Eiweisslösung.

3. Von den isolirbaren, festen Formen der Molybdänsäure hat das gelbe Dihydrat,  $(H_4MoO_5)_x$ , die grösste Löslichkeit in Wasser.

4. Die Bildung des gelben Hydrates erfolgt in Lösungen von molybdänsauren Salzen (Ammonium-, Natrium-, Pyridin- etc. -Salz) sehr langsam unter dem Einfluss freier Salpetersäure oder Salzsäure, in Lösungen der freien Molybdänsäure unter dem gleichen Einfluss.

Bei der Bildung der complexen, gelben Verbindung ist die Abspaltung von Wasser zu vermuthen.

5. Die zur Phosphorbestimmung dienende salpetersaure Ammoniummolybdatlösung enthält neben Salpetersäure und Ammoniumnitrat freie Molybdänsäure, sowie saure Ammoniumsalze derselben; sie ist insofern instabil, als die letzteren Producte freiwillig auskrySTALLISIREN können.

6. Ein Ammoniumsalz der Zusammensetzung  $NH_3, 4MoO_3 + 6H_2O$  wurde neu aufgefunden; (berechnet 2.42, 82.17, 15.41, gefunden 2.40, 81.7, 15.9). Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Natronlauge bestimmt.

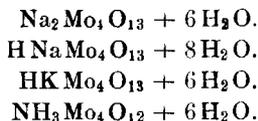
Bei dem Erwärmen für sich giebt das Salz die Hälfte Ammoniak (1.2 pCt.) mit dem Wasser ab, die andere Hälfte wird unter Reduction und Grünfärbung der Molybdänsäure zerstört; dem Salz kommt daher vielleicht die doppelte Molekulargrösse zu, welcher eine Octomolybdänsäure zu Grunde liegt.

7. Das neue Salz scheidet sich in farblosen, kleinen Nadeln ab, wenn zu einer Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat bestimmte Mengen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure gesetzt werden. Hierbei ist der Vorgang: Abscheidung käsiger Molybdänsäure, Auflösung durch Uebergang in Polymolybdänsäure, Reaction mit Ammonium-Nitrat (-Chlorid, -Sulfat). Auch wenn man von der sogenannten colloidalen Molybdänsäure ausgeht, führt der Zusatz von Ammoniumsalzen unter Freiwerden von Salpetersäure, Salzsäure etc. zur gleichen Salzform.

8. Das erwähnte polymolybdänsaure Ammonium löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser; aus der Lösung scheidet sich gegen 60° langsam eine unlösliche wasserärmere Modification ab. Das Salz reagirt stark sauer und macht aus Carbonaten Kohlensäure frei.

Die Lösung fällt Eiweiss; sie wird nicht getrübt durch Salpetersäure im Gegensatz zu den normalen Salzen der Molybdänsäure; allmählich entstehen Salze von geringerem Ammoniakgehalt, welche genauerer Untersuchung bedürfen, oder das gelbe Hydrat  $(H_4MoO_5)_x$  scheidet sich ab.

9. Eine Zusammenstellung des beschriebenen sauren Ammoniumsalzes mit ähnlichen Alkalisalzen der Molybdänsäure ergibt:



Der Wassergehalt dieser Salze ist zwar nicht gleich, schwankt aber in engen Grenzen; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass das Krystallwasser den Salzen grösstentheils durch den Wassergehalt der ihnen zu Grunde liegenden Polymolybdänsäure zugeführt wird.

Charlottenburg, den 11. Februar 1903.

#### 121. M. Weger und A. Billmann:

Ueber die Verunreinigungen des technischen Indens und eine neue Synthese des Truxens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Kraemer.)

J. Thiele<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit den Nachweis geführt, dass dem Anlagerungsproduct von Benzaldehyd an Inden nicht die ihm von W. Marckwald<sup>2)</sup> zugeschriebene Zusammensetzung von 1 Molekül Benzaldehyd + 1 Molekül Inden zukommt, das Product also nicht das Additionsproduct Oxybenzylinden,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  ist, sondern durch Addition von 2 Molekülen Benzaldehyd an 1 Molekül Inden unter Austritt von 1 Molekül Wasser entsteht und Oxybenzylbenzylideninden,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ , ist. Aus diesem Befunde wurde dann von Thiele weiter abgeleitet, dass das technische Inden des Handels nicht wie bisher angenommen ca. 90 pCt reines Inden, sondern nur 65 pCt. enthalten könne, eine Annahme, die auch noch dadurch gestützt werde, dass bei der Ueberführung des Indens in Indenoxalester gleichfalls nur eine diesem Procentsatz entsprechende Ausbeute an Ester erhalten werde.

Es erschien wünschenswerth, der Stichhaltigkeit dieser Annahme auf den Grund zu gehen, da das Vorhandensein von 35 pCt. Fremdkörpern im technischen Inden zunächst Befremden erregen musste. Wir sind deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. G. Kraemer der Frage etwas näher getreten, welches und wie gross die Verunreinigungen des Handelsindens sind.

<sup>1)</sup> J. Thiele, diese Berichte 33, 3395 [1900].

<sup>2)</sup> W. Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895].