

Hrn. stud. Schaub, der die Bestimmung der Krystalle ausgeführt hat, sage ich für seine Bemühungen meinen besten Dank.

Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse:

I. Es wurden neu dargestellt die folgenden Additionsproducte des Pyridins an Rhodanide von Schwermetallen:

Monopyridinverbindungen	Dipyridinverbindungen	Tetrapyridinverbindungen
$\text{AgSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{CuSCN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	—
	$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{Zn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

II. Die Zahl der wenigen, bisher bekannten Hexapyridinverbindungen, die theoretisch besonders wichtig sind, wurde durch die Isolierung des Manganobromid hexapyridins vermehrt. Bei den Rhodaniden bezeichnet nach den bisherigen Untersuchungen die Zahl 4 das Maximum der Anlagerungsfähigkeit für die Anzahl von Pyridinmolekülen, welche mit einem Molekül des Rhodanids sich zum Complex vereinigen können.

III. Sowohl die Pyridinadditionsproducte wie die wenigen, bisher untersuchten Pyridiniumdoppelrhodanide zeigen in Bezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung soviel Analogien zu den Halogenosalzen, dass die früher ausgesprochenen Anschauungen über die nahen wechselseitigen Beziehungen derselben zu den Rhodanosalzen durch diese Versuche eine weitere Stütze erfahren.

Münster i. W. Chem. Institut der Universität.

85. R. F. Weinland und W. Knöll: Ueber chlorirte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Dass in den Molybdänaten Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden kann, hatte schon Berzelius beobachtet. Lässt man zum Beispiel auf Kaliummolybdänat Flusssäure einwirken, so erhält man je nach der Menge der Säure entweder das neutrale, fluorirte Salz, $\text{MoO}_2\text{F}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder das saure Salz, $\text{MoO}_2\text{F}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Delafontaine¹⁾).

¹⁾ Gmelin-Kraut II, 2, 207.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Molybdänate scheint bis jetzt in dieser Richtung nicht untersucht worden zu sein. Wir fanden, dass hierbei unter bestimmten Umständen gleichfalls Sauerstoff gegen Chlor ersetzt wird, und zwar erhielten wir beim Cäsium-, Rubidium-, Pyridin- und Chinolin-Molybdänat die dem sauren Fluormolybdänat entsprechenden Chlormolybdänate der Form $\text{MoO}_2\text{Cl}_3 \cdot \overset{1}{\text{R}}$ resp. $2\text{H}_2\text{O}$.

Neutrale, chlorirte Molybdänate beobachteten wir bis jetzt nicht.

Zur Darstellung der Salze braucht man eine sehr concentrirte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure. Diese Lösung erhält man entweder durch Lösen des von Debray¹⁾ entdeckten Oxychlorides $\text{MoOCl}_2(\text{OH})_2$, (das leicht durch Erhitzen von Molybdänsäure im Chlorwasserstoffstrom auf etwa 200° in grösserer Menge darstellbar ist), in concentrirter Salzsäure, oder indem man molybdänsaures Ammonium durch Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydroxyd in Baryummolybdänat verwandelt, dieses in Salzsäure löst, das Baryum durch die eben hinreichende Menge Schwefelsäure beseitigt und das Filtrat concentrirt. Verdampft man eine solche Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure zu weit, so findet Reduction der Molybdänsäure unter Grün- bezw. Blau-Färbung statt; durch Einleiten von Chlor führt man das Molybdän wieder in den 6-werthigen Zustand über. Man fügt dann das positive Chlorid in solcher Menge binzu, dass auf zwei bis vier Moleküle Molybdänsäure ein Molekül Cäsium- bezw. Rubidium Chlorid²⁾ oder zwei Moleküle Pyridin bezw. Chinolin kommen, sättigt mit Salzsäure und stellt über Schwefelsäure. Sind die Lösungen sehr concentrirt, so scheiden sich die Salze sogleich beim Hinzufügen der salzsauren Lösung des positiven Chlorids aus; besonders das Pyridin- und Chinolin-Salz zeichnen sich durch relative Schwerlöslichkeit aus: sie lassen sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren.

Die Chlormolybdänate vom Rubidium und Cäsium sind ganz schwach gelbgrünlich gefärbt, das Pyridinsalz ist farblos, ebenso das Chinolinsalz. Ueber Schwefelsäure sind die Salze beständig, an der Luft werden das Cäsium- und Rubidium-Salz feucht. Von Wasser werden sie unter Abscheidung weisser, hydratischer Molybdänsäure zersetzt.

Dass in den Körpern Derivate des 6-werthigen Molybdäns vorliegen, geht, abgesehen von den Ergebnissen der Analyse (s. u.), einmal aus der erwähnten Art der Zersetzung durch Wasser, sodann

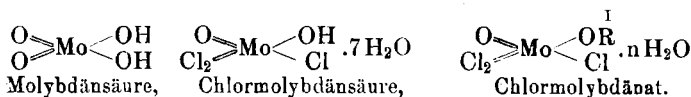
¹⁾ Compt. rend. 46, 1101 [1858].

²⁾ Man verwendet weniger als die berechnete Menge dieser Chloride weil sie in Salzsäure schwer löslich sind.

daraus hervor, dass die farblose Lösung der Salze in verdünnter Schwefelsäure durch wenige Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung dauernd gefärbt wird.

Kühlt man die sehr concentrirte, mit Salzsäure gesättigte Lösung von Molybdänsäure oder dem Oxychlorid $\text{MoOCl}_2(\text{OH})_2$ in einer Eis-Kochsalz-Mischung ab, so erstarrt sie zu einem Brei von flachen Nadeln eines Oxychlorids der Formel $\text{MoOCl}_3(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dieses Oxychlorid ist äusserst hygroskopisch, und es ist daher möglich, dass der Gehalt an Krystallwasser weniger als 7 Mol. beträgt. Es ist wie das Cäsium- und Rubidium-Salz schwach grünlichgelb gefärbt. In Wasser löst es sich ohne Abscheidung von Molybdänsäure farblos.

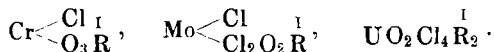
Seiner Zusammensetzung nach stellt dieses Oxychlorid die den obigen Chlormolybdänaten zu Grunde liegende Säure dar:



Diese Auffassung erscheint uns ungezwungener als die Annahme, die Salze repräsentiren Doppelsalze des unter anderem durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Chlorstrom entstehenden Oxychlorids $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^1)$, oder des oben genannten Debray'schen Chlorids

$\text{MoOCl}_2(\text{OH})_2$: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MoOCl}_2(\text{OH})_2 \cdot \overset{\text{I}}{\text{R}}\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Vergleicht man die Säuren der homologen Elemente der sechsten Gruppe in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoffatomen bezw. Hydroxylgruppen durch Chlor in ihren Salzen, so zeigt sich, dass in den sauren Chromaten eine Hydroxylgruppe, in den sauren Molybdänaten eine Hydroxylgruppe und ein Sauerstoffatom und in den neutralen Uranaten zwei Sauerstoffatome durch Chlor ersetzbar sind:



Vom Wolfram sind noch keine derartigen Verbindungen bekannt.

1. Cäsium-chlormolybdänat, $\text{MoO}_2\text{Cl}_3\text{Cs} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kleine, prismatische, schwach grünlichgelbe Krystalle. Beim Erhitzen entweichen Wasser, Salzsäure und schliesslich etwas farbloses Molybdänoxchlorid.

I. 0.6838 g Sbst.: 0.2621 g MoO_3 , 0.3138 g Cs_2SO_4 . — 0.4704 g Sbst.: 0.5220 g AgCl . — II. 0.4358 g Sbst.: 0.1686 g MoO_3 , 0.4809 g AgCl , 0.205 g Cs_2SO_4 . — 0.5156 g Sbst.: 0.0264 g H_2O .

¹⁾ Gmelin Kraut II, 2, 188.

MoO₂Cl₃Cs.H₂O.

Ber. Mo 24.92, Cl 27.61, Cs 34.50, H₂O 4.67.
 Gef. » 25.5, 25.8, » 27.4, 27.3, » 33.7, 34.6, » 5.1.

2. Rubidium-chlormolybdänat, MoO₂Cl₃Rb.H₂O.

Kleine, flache, gut begrenzte Prismen.

I. 0.3566 g Stbst.: 0.1542 g MoO₃, 0.1414 g Rb₂SO₄. — 0.3116 g Stbst.: 0.4034 g AgCl. — II. 0.3974 g Stbst.: 0.1720 g MoO₃. — 0.2142 g Stbst.: 0.2672 g AgCl.

MoO₂Cl₃Rb.H₂O. Ber. Mo 28.42, Cl 31.49, Rb 25.29.
 Gef. » 28.8, 28.8, » 32.0, 30.9, » 25.4.

Auch ein Kaliumsalz scheint zu existiren.

3. Pyridin-chlormolybdänat, MoOCl₃(OH).C₅H₅N.2H₂O.

Farblose Blättchen.

I. 0.4874 g Stbst.: 0.2038 g MoO₃. — 0.485 g Stbst.: 0.5878 g AgCl. — 0.2570 g Stbst.: 9.2 ccm N (15°, 724 mm). — II. 0.4348 g Stbst.: 0.1784 g MoO₃, 0.5352 g AgCl.

MoOCl₃(OH).C₅H₅N.2H₂O. Ber. Mo 27.39, Cl 30.35, N 4.01.
 Gef. » 27.9, 27.4, » 30.0, 30.4, » 4.04.

4. Chinolin-chlormolybdänat, MoOCl₃(OH).C₉H₇N.2H₂O.

Farblose Blättchen, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, Nadeln.

I. 0.3440 g Stbst.: 0.1235 g MoO₃. — 0.3550 g Stbst.: 0.3825 g AgCl. — 0.2782 g Stbst.: 9.0 ccm N (17°, 732 mm). — II. 0.5476 g Stbst.: 0.1958 g MoO₃, 0.5871 g AgCl.

MoOCl₃(OH).C₉H₇N.2H₂O. Ber. Mo 23.96, Cl 26.56, N 3.51.
 Gef. » 23.94, 23.84, » 26.64, 26.51, » 3.67.

5. Chlormolybdänsäure, MoOCl₃(OH).7(?)H₂O.

Man erhält diese Säure, wie oben angegeben, beim Abkühlen höchst concentrirter, mit Salzsäure gesättigter Lösungen von Molybdänsäure. Wir beobachteten aber ihre Abscheidung auch aus Lösungen, welche wir in der Absicht, ein Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt hatten, und zwar erhielten wir es in diesen Fällen in grösseren Krystallen als aus der reinen Molybdänsäurelösung.

Die Säure bildet flache Prismen. An der Luft zerfliesst sie in wenigen Minuten. Ueber Schwefelsäure verwittert sie langsam.

I. 0.2724 g Stbst.: 0.1118 g MoO₃, 0.3212 g AgCl. — II. 0.4094 g Stbst.: 0.1643 g MoO₃, 0.4608 g AgCl. — III. 0.7238 g Stbst.: 0.2912 g MoO₃, 0.8304 g AgCl.

$\text{MoOCl}_3(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 26,6, Cl 29,4,
Gef. » 27,4, 26,8, 26,8, » 29,2, 29,0, 28,4.

Mit der weiteren Untersuchung dieser halogenisirten Molybdänate sind wir noch beschäftigt, ebenso mit der Frage, ob entsprechende Wolframate existiren.

86. Leroy Wiley McCay und William Foster jr.: Ueber die Trisulfoxyarsensäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf in Wasser suspendirtes, frisch dargestelltes Arsenpentasulfid haben wir eine Lösung erhalten, aus der, nach dem Entfernen des gelösten Magnesiums mittels Natriumhydroxyds als Magnesiumhydroxyd, es uns gelungen ist, das tertiäre Natriumsalz der Trisulfoxyarsensäure¹⁾ zu isoliren.

Wir setzen einfach Alkohol zu der so bereiteten und abgekühlten Lösung hinzu, worauf das Salz bei starker Kälte sich allmählich abscheidet, und zwar in federigen Krystallen, die beim Stehenlassen in Berührung mit der Flüssigkeit in schöne, farnkrautähnliche Formen übergehen. Durch Umkrystallisiren²⁾ lassen sie sich rein erhalten. Abfiltrirt, mit 50-procentigem Alkohol ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst und durch Fächeln schnell getrocknet, erscheint das Salz rein weiss. Proben, die nicht ganz rein sind, haben höchstens einen Stich in's Gelbe. In Wasser aufgelöst und in der Kälte mit einigen Tropfen von Weinland's Reagens³⁾ versetzt, bleibt die Lösung zunächst klar und farblos. Beim Stehenlassen bzw. beim Erhitzen wird sie gelb, und es scheidet sich Schwefelantimon aus ihr aus. Wird die verdünnte Lösung des Salzes mit Salzsäure stark angesäuert, heftig geschüttelt und sofort filtrirt, so erhält man ein klares Filtrat, welches beim Kochen sich nur schwach trübt. Macht man den Versuch mit einer gleichen Menge des Natriumdisulfoxyarsenats, in demselben Volumen Wasser aufgelöst, so wird das Filtrat beim Erhitzen rasch und stark getrübt. In beiden Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Eine mässig verdünnte Lösung des Salzes, mit einer Lösung

¹⁾ Siehe hierüber die Arbeit von Foster, Zeitschr. für anorgan. Chem. 37, 64 [1903].

²⁾ Aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge.

³⁾ Eine Lösung von 10 g Brechweinstein und 20 g Kaliumnatriumtartrat in 170 g Wasser. Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 327 [1901].