Der *Hunterit* ist ein Gemengtheil eines grobkörnigen Granits von Nagpur, und zwar ein weisses feldspathartiges Mineral von Fettglanz und geringerer Härte als Feldspath. Spec. Gew. = 2,319. Neben ihm kommt auch rother Feldspath in grossen Tafeln vor.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Si	65,93
Al	20,97
Ca	0,30
Mg	0,45
Glühverlust	<u>11,61</u>
	99,26

Trotz dessen, dass Kieselsäure und Thonerde in dem Verhältniss, wie sie sonst im Orthoklas sich finden, vorhanden sind und der Mangel an Alkali eine Pseudomorphose andeutet, betrachtet der Verf. dennoch den Hunterit als eine besondere Mineralspecies von der Formel $5.(\text{AlSi}_3 + 3\text{H}) + \text{H}_2\text{Si}_3$, gebildet unter hohem Druck in dem geschmolzenen Granit, daher seine scharfen Ecken und anscheinend keine Merkmale der Zersetzung. Sollte es eine Pseudomorphose des Orthoklas sein, so müsste, meint der Verf., die Entfernung des Alkalisilicats von einem Wiederersatz der verlorenen Kieselsäure aus dem Quarz des umgebenden Granits unter hoher Temperatur und Druck bei Anwesenheit von Wasser begleitet gewesen sein.

Ob aus krystallographischen Gründen der Hunterit als ein Feldspath anzusehen sei, giebt der Verf. nicht näher an.

XXII.

Ueber unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten.

Von

W. Blomstrand,

Adjunct der Chemie in Lund.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns sind früher (dies. Journ.

LXXI, 449) mitgetheilt. Bei fortgesetzten Versuchen, um das Verhalten des Broms zu demselben Metalle auszumitteln (worüber künftig das Weitere), habe ich einige eigenthümliche Verbindungen von besonderem theoretischen Interesse angetroffen, welche ich im Folgenden vorläufig beschreiben will.

Von den am angeführten Orte beschriebenen sechs Chlorverbindungen sind nur zwei sauerstofffrei, das *Chlorid*, MoCl_2 , und das *Sesquichlorür*, Mo_2Cl_3 , (das Chlorür von Berzelius). Die Existenz eines einatomigen *Chlorürs* anzunehmen, lag keine Veranlassung vor. Als ich aber jetzt die entsprechende Bromverbindung kennen lernte, war auch zur Auffindung des Chlorürs der Weg gegeben, und somit zur Genüge bewiesen, dass, wenn ich auch richtig in dem vorherigen Oxydul das Sesquioxydul erkannt hatte, dennoch das wirkliche Vorhandensein des Oxyduls nicht bezweifelt werden kann.

Aber nicht nur wegen des Einflusses auf die rechte Auffassung der Oxydationsstufen des Molybdäns (nämlich MoO ; Mo_2O_3 ; MoO_2 und MoO_3), sind die genannten Haloidverbindungen von besonderer Wichtigkeit. Durch ihr höchst ungewöhnliches Verhalten zu Reagentien, und ihre, soweit mir bekannt ist, ganz einzeln dastehenden, abgeleiteten Verbindungen bieten sie gewiss kein geringeres Interesse dar.

Ich fange mit der *Bromverbindung* an, — da dieselbe meinen weiteren Beobachtungen den Weg bahnte.

Beim Einwirken des *Broms* auf metallisches Molybdän ist in gewöhnlichen Fällen das Hauptproduct graugrünes, gewöhnlich filzig zusammengeballtes und die Röhre leicht verstopfendes *Sesquibromür* (Mo_2Br_3) neben einer geringen Menge von schwarzem, nadelförmigen *Bromid* (MoBr_2)*), aber ausserdem tritt mehrentheils, wenigstens bei der Hitze einer doppelten Spirituslampe, ein ganz feuerbeständiger, amorpher Körper von rothgelber Farbe auf, worin ich, anfangs ein Oxysesquibromür muthmassend, später das ein-

*) Die schwer zu vermeidenden Oxybromide lasse ich hier unberührt.

fache *Bromür* (MoBr) erkannte. Zu Reagentien verhält es sich folgendermaassen. Während es weder von Salzsäure noch Salpetersäure, nicht einmal von kochendem Königswasser merkbar zersetzt wird, löst es sich ohne Schwierigkeit und vollständig beim Erhitzen mit verdünnten, kaustischen Alkalien zu einer schön gelben Flüssigkeit, woraus es sich allmählich in offener Luft als goldgelbe, stark glänzende, kleine Krystalle abscheidet. In concentrirter Auflösung bewirken aber die Alkalien völlige Zersetzung unter Ausfällung eines rein schwarzen Oxydhydrates. Wird die gelbe, alkalische Flüssigkeit mit einer Säure neutralisirt, so entsteht ein flockiger oder körniger, dunkelgelber Niederschlag von scheinbar unveränderter Substanz, die sich ganz wie die ursprüngliche zu Alkalien verhält, zu Säuren aber verschieden, je nach den Umständen und der Beschaffenheit der Säure. Mittelt einer Wasserstoffsäure hervorgebracht, ist der Niederschlag im Ueberschusse unlöslich und setzt sich gewöhnlich unmittelbar beim Neutralisiren ab. Nur wenn sich die Säure in sehr grosser Menge vorfindet, hält sich die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, aber nach kurzer Zeit wird auch dabei die Fällung vollständig. Die starken Sauerstoffsäuren lösen das Ausgefällte bei Ueberschuss wieder auf: z. B. verdünnte Schwefelsäure giebt, in hinreichender Menge zugesetzt, eine ganz klare Auflösung, die sich aber beim gelinden Erhitzen sogleich trübt und schliesslich unter vollständiger Fällung gänzlich entfärbt, während sich bei freiwilliger Verdampfung grösstentheils als dünne, glänzende Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit nach und nach das Aufgelöste absondert. Wenn die Säure ganz concentrirt ist, lässt sich die Auflösung bis zum Kochen erhitzen, ohne getrübt oder sonst merkbar verändert zu werden, trübt sich aber beim Verdünnen auf angegebene Weise. Die salpetersaure Auflösung lässt sich auch in der Wärme, doch nur eine Zeit lang abdampfen. Schwache Säuren wie Kohlensäure, Essigsäure wirken gar nicht auflösend.

Wenn man die mit den letztgenannten Säuren ausgefällte und mit Wasser sorgfältig ausgesüsste Substanz in

Salpeter- oder Schwefelsäure auflöst, wird aus der gelben Flüssigkeit *gar nichts durch Silbersalz ausgefällt*; also die Gegenwart von Brom nicht angezeigt.

Ohne weiter in die Einzelheiten der Beschreibung oder der analytischen Bestimmung einzugehen, will ich nur kurz die angeführten Reactionen aufzuklären versuchen.

Von concentrirten Alkalien wird das Molybdänbromür auf gewöhnliche Weise zersetzt unter Abscheidung von dem entsprechenden Oxydulhydrate: $\text{MoBr} + \text{KO}, \text{HO} = \text{KBr} + \text{MoO}, \text{HO}$. Wenn es aber scheinbar unverändert in Lösung geht, wird wohl ebenso Brom gegen Sauerstoff ausgetauscht, aber nur zu $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Menge, indem sich der aufgenommene Sauerstoff mit dem Rückstande verbindet nach der Formel: $3\text{MoBr} + \text{KO}, \text{HO} = \text{KBr} + (2\text{MoBr} + \text{MoO})$. Was sich beim Versetzen mit Sauerstoffsäuren oder freiwillig beim Stehen in der Luft (durch das langsame Einwirken der Kohlensäure) aus der Lösung abscheidet, ist also ein Oxybromür, $2\text{MoBr} + \text{MoO}$, oder, wie ich aus unten anzuführenden Gründen lieber schreiben möchte, $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$, das sich durch vollständige Löslichkeit sowohl in Alkalien wie in den stärkeren Sauerstoffsäuren (SO_3, NO_3) auszeichnet. Wenn aber die alkalische Auflösung, worin sich also das genannte sauerstoffhaltige Bromür vorfindet, mit einer Wasserstoffsäure versetzt wird, geht auf gleiche Weise, wie der Sauerstoff im vorigen Falle, der Salzbilder in die Verbindung ein, so dass, z. B. bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, ein Doppelsalz von Molybdänchlorür und Bromür oder, im Allgemeinen, ein chlorhaltiges Bromür gebildet wird:

ebenso mit Jodwasserstoffsäure ein jodhaltiges $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{J}$, schliesslich mit Bromwasserstoffsäure das anfängliche Bromür $\text{Mo}_3\text{Br}_3(3\text{MoBr})$ oder, den übrigen entsprechend, $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{Br}$.

Indessen halten doch alle die aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschiedenen Verbindungen wenigstens 3 Aeq. fest gebundenes Wasser; nur das krystallisirte Oxybromür

ausserdem 6 Aeq. Krystallwasser, das bei gelinder Wärme, auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, entfernt wird, wobei die sonst glänzend gelbe Farbe in ein dunkles Mennigroth übergeht.

Die fraglichen vom Bromür abgeleiteten Körper sind also, soweit es aus meinen bisherigen Untersuchungen hervorgeht:

Die Bildungsweise der Haloidderivate des Bromürs erschwert ihre völlige Reindarstellung sehr wegen der gleichzeitigen Fällung von Oxybromür ($\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$), das beim Neutralisiren der alkalischen Flüssigkeit als selbst unlöslich dem Einwirken der Wasserstoffsäure zum Theil entgehen kann. Dadurch lässt sich die minder gute Uebereinstimmung in den analytischen Resultaten ganz einfach erklären. Je schwächer die Säure ist, desto mehr wird von der Sauerstoffverbindung eingemengt. Eine Analyse des jodhaltigen Bromürs lässt sich also sogar auf die Formel: $2\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{J} + \text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O} + 9\text{HO}$ recht wohl zurückführen, während das Chlorderivat sehr wenig oder gar kein eingemengtes Oxychlorür enthält. Dessen ungeachtet zweifle ich keinen Augenblick, dass die angenommenen Formeln theoretisch richtig sind. Ich brauche nur auf die später zu beschreibenden Chlorürderivate hinzuweisen, wo ich über dergleichen gemengte oder doppelte Verbindungen das nähere mittheilen werde.

Allerdings lässt sich die sehr auffallende Eigenschaft des Molybdänbromürs $\frac{1}{2}$ seines Bromgehaltes gegen Sauerstoff und sogar gegen andere Salzbilder austauschen zu können durch die Verdreifachung der Formel viel einfacher und bestimmter angeben, als beim Behaupten der gewöhnlicheren Schreibart MoBr , womit die derivirten Verbindungen als gewöhnliche Doppelsalze angesehen werden müssen, die doch einen ganz anderen Charakter zu er-

kennen geben. Schreibt man also Mo_3Br_3 , $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$, $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ u. s. w., so ist indessen damit noch nicht entschieden, wie man die Verbindungen rationell auffassen möge. Ueberhaupt scheinen mir zwei Ansichten möglich. Einerseits kann man von einer Art der gewöhnlichen Substitution reden, so dass sich in dem dreiatomigen Bromür Mo_3Br_3 1 Aeq. Brom einfach durch Sauerstoff, Chlor, Jod etc. ersetzt. Nach der Benennungsweise des Oxybromürs wäre demzufolge das $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ als Chlorobromür, $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{J}$ als Jodobromür zu bezeichnen. Bei dieser Auffassung sagen doch die gewählten Formeln wenig mehr aus als die einfacheren MoBr , $2\text{MoBr} + \text{MoO}$ etc. Kein Aufschluss wird gegeben über die wahre Art der Zusammensetzung, keine Ursache angezeigt, warum eben nur das dritte Aequivalent Brom sich substituiren lässt, oder, mit anderen Worten, als beweglich auftritt, während die anderen zwei Drittheile des Broms sich so fest gebunden erweisen, dass sie weder von kochender concentrirter Schwefelsäure als Bromwasserstoff ausgetrieben werden, wiewohl dadurch vollständige Auflösung erfolgt, noch von Silbersalz als Bromsilber ausgefällt, ebensowenig wie durch Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz u. s. w. das Molybdän angezeigt wird. — Ganz anders gestaltet sich dagegen die Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse, wenn man geradeaus in dem Atom-complexe Mo_3Br_2 ein zusammengesetztes Radical annimmt, das sich seinerseits mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod etc. auf gewöhnliche Weise zu Oxyd, Chlorid etc. verbindet.

Wollte man dieses Radical des Namens wegen z. B. als *Bromomolybdän* bezeichnen, so wäre $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$ Bromomolybdänoxyd, $\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ Bromomolybdänchlorid u. s. w. zu benennen.

Die oben angedeuteten und alle ähnliche diese Verbindungen betreffenden Fragen wären bei solcher Annahme sehr leicht beantwortet. Ist Mo_3Br_2 ein selbstständiges Radical, so folgt von *selbst*, dass die Reactionen und Umsetzungen gerade so vor sich gehen müssen, wie sie sich in der Wirklichkeit darbieten. Die doppelte Löslichkeit der sauerstoffhaltigen Substanz in Alkali und starken

Sauerstoffsäuren, kann somit nicht mehr befremden, als das entsprechende Verhalten z. B. des Aluminium- und Zinkoxydes. Dass sich beim Verhandensein der Haloidverbindungen des zusammengesetzten Radicales keine bestimmten Sauerstoffsalze darstellen lassen, ist gewiss ein erheblicher Einwurf gegen die gemachte Annahme. Er wird jedoch ziemlich entkräftet, wenn man das ähnliche Verhalten einiger einfacher Metalloxyde von schwach basischer (oder nach den Umständen schwach saurer) Natur berücksichtigt. Wie z. B. das aus alkalischer Lösung abgeschiedene Zinnoxid, in Salpetersäure gelöst, unbedingt als basischer Bestandtheil erscheint, obgleich es beim Erhitzen der Flüssigkeit ausfällt, ebenso lässt sich die unter Umständen basische Natur des Bromomolybdänoxydes ($\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$) mit der leichten Zersetzbarkeit seiner salpeter- oder schwefelsauren Auflösung ohne Schwierigkeit in Einklang bringen. Ueberdiess ist noch nicht die Möglichkeit ganz ausgeschlossen, bei gehöriger Vorsicht auch die Sauerstoffsalze wirklich zu isoliren, wenn sie auch bisher nur in Auflösung bekannt sind. Es brauchen nur die Umstände ausgemittelt zu werden, wobei sie sich beständiger erweisen*).

Allerdings muss doch die fragliche Hypothese sehr gewagt erscheinen, da von den bis jetzt beschriebenen Haloidverbindungen der Metalle (so weit mir bekannt ist), keine einzige eine solche zulässt. Nur in der Theorie von Peligot von dem sauerstoffhaltigen Radicale Uranyl (Ur_2O_2) lässt sich etwas ähnliches aufsuchen; denn sie schliesst wenigstens die Möglichkeit ein, dass zur Entstehung von zusammengesetzten Radicalen die Gegenwart von organischen Grundstoffen (C, H, N) nicht unbedingt nöthig sei, oder, mit anderen Worten, dass auch rein unorganische Verbindungen sich wie einfache Körper verhalten können. Dass doch eine solche Möglichkeit sich wirklich vorfinden muss, liegt in der Natur der Dinge selbst. Wenigstens scheint kein Grund vorhanden, warum die eigenthümliche, in dem organischen Gebiete so ungemein wichtige Verbindungs-

*) S. Berzelius Lehrb.: Ueber die Salze der Goldoxyde.

art der zusammengesetzten Radicale auf einige wenige Elemente sich beschränken sollte. Es sind nicht viele Jahrzehnte, seit wir chlor- und bromhaltige organische Radicale erst kennen lernten. Lange Zeit bestritten, ist jetzt ihre Existenz von Niemandem bezweifelt. Sind aber Körper wie C_4Cl_3 , $C_{12}Cl_3$ als Radicale anzusehen, so ist nur ein kurzer Sprung zu der Annahme, dass auch Verbindungen wie Mo_3Br_2 , Mo_3Cl_2 einen ähnlichen Charakter besitzen können. — Wenn nur das genaue allseitige Studium, das in den letzteren Zeiten so vorwaltend der organischen Chemie gewidmet worden ist, wieder in eben so vollem Maasse der unorganischen zugewendet wird, werden gewiss auch viele beim ersten Anblick dem Gebiete ganz fremd erscheinende Verhältnisse zur Kenntniss kommen, die doch, wie das soeben besprochene, in dem in vielen Beziehungen besser gekannten organischen Theile der Wissenschaft zugleich ihre ungezwungene Erklärung und Berechtigung finden müssen, wie früher umgekehrt der organische aus dem unorganischen seine Gesetze aufklärte.

Diese Auffassungsweise des Molybdänbromürs, wodurch also die Auffindung dieses Körpers ihr eigentliches Interesse erhielt, wurde mir doch selbst erst dann klar und unzweifelhaft, als ich die entsprechende Chlorverbindung zu kennen und zu studiren Gelegenheit erlangt hatte. Die Eigenschaften eines Radicales sind nämlich bei diesem noch deutlicher und unverkennbarer ausgesprochen, wie ich durch die jetzt folgende Darstellung darzulegen hoffe.

Beim Auffinden des Molybdänbromürs konnte die Existenz eines entsprechenden *Chlorürs* nicht länger bezweifelt werden. Es leuchtete sogar im voraus ein, wo ich dasselbe zu suchen hatte, da ich nicht umhin konnte in dem lichtgelben, feuerbeständigen Körper, der mir bei meinen Versuchen das Sesquichlorür darzustellen (s. cit. Abh.), obwohl immer in sehr geringer Menge, nicht selten vorgekommen war, diese Verbindung zu muthmassen, was sich auch bei genauerer Prüfung ganz richtig erwies.

Dass ich zur Zeit diesen Körper so wenig berücksichtigte und somit seine wahre Natur ganz und gar übersehen konnte, lässt sich leicht daraus erklären, dass ich ihn eben seiner meist auffallenden Eigenschaft zu Folge, d. h. der vollständigen Auflöslichkeit in Alkalien, von anfangs her unrichtig auffasste und als Molybdänsäure oder ein daran sehr reiches Acichlorid, vom Wasser- oder Luftgehalte der Kohlensäure herrührend, annahm. Meine einzige Sorge blieb also immer beim Bereiten des Sesquichlorürs, wo möglich seiner Bildung gänzlich zu entgehen, oder ihn, wenn er dennoch in geringer Menge auftrat, durch vorsichtiges Behandeln mit Ammoniak zu entfernen.

Ich habe bisher wegen der Darstellung des Molybdänchlorürs vielerlei Methoden versucht aber keine einzige völlig befriedigend gefunden, da sie alle ohne Ausnahme ein unreines Product lieferten. Ich führe diese Methoden hier kurz an.

Erstens entsteht das Chlorür durch starkes Erhitzen (im Liebig'schen Verbrennungsofen ohne Anfachen der Kohle) aus dem Sesquichlorür, das dabei gerade auf in Chlorid und Chlorür zu zerfallen scheint: $\text{Mo}_2\text{Cl}_3 = \text{MoCl} + \text{MoCl}_2$. Dass ein indifferenter Gasstrom, wie von Kohlensäure, hinüber geleitet werden muss, braucht kaum bemerkt zu werden. Wenn man das Sesquichlorür ganz rein anwendet Wasser und Sauerstoff gänzlich ausschliesst, und übrigens die Erhitzung richtig zu leiten weiss, so kann diese Methode gewiss nur gute Resultate liefern. Dass ich mich niemals bei oft wiederholten Versuchen eines wirklich guten Erfolges rühmen konnte, zeigt nur zu hinreichend, dass die eine oder andere von diesen Bedingungen nicht eingehalten worden war. Ich zweifle aber einerseits, dass man in grösserer Menge ganz reines Sesquichlorür darstellen kann, indem kaum zu vermeiden ist, dass sich Metall oder unzersetztes Chlorid (die so leicht entstehenden Acichloride nicht zu nennen), je nach der verschiedenen Bereitungsweise, einmengt. Ist aber Chlorid zugegen, so wird dieses Zeit genug haben, während man das Product in die eigentliche Erhitzungsröhre überführt, Feuchtigkeit anzuziehen und somit beim späteren Glühen

die Entstehung von Oxyden, unter Entweichen von Chlorwasserstoff, hervorgerufen. Die grösste Schwierigkeit bietet jedoch die Anwendung des richtigen Hitzgrades. Ist nämlich die Hitze zu schwach, so wird unverändertes Sesquichlorür eingemengt; eine allzu starke kann ein gänzliches Misslingen des Experimentes verursachen, indem nur ein grauer, von Chlorür beinahe ganz freier Rückstand bleibt; ob von Metall oder niedrigen Oxydationsstufen, und auf welche Weise eigentlich entstanden, muss ich für jetzt unentschieden lassen, da ich ihn noch nicht bei anfänglichem, mit Sicherheit ganz reinem Materiale genauer untersucht habe. Dieser hinderlichen Umstände ungeachtet ist diese Methode ohne Frage die beste und ergiebigste.

Eine recht bequeme Darstellungsweise des Chlorürs ist ferner die Erhitzung eines Gemenges von metallischem Molybdän und Quecksilberchlorür. Doch wird die Reaction niemals vollständig, so dass auch beim Wiederholen des Versuches eine bedeutende Einmischung von Metall nicht zu vermeiden ist, während andererseits das Sesquichlorür gleichzeitig entsteht. Reines Präparat wird also auf diese Weise noch weniger erhalten.

Aehnlich der Bromverbindung bildet sich ferner das Chlorür, wenn man über metallisches Molybdän höchst verdünntes d. h. mit Kohlensäure stark vermengtes Chlorgas auch bei mässiger Hitze leitet, aber immer nur in geringen Spuren. Diese Entstehungsweise hat also ausschliesslich theoretisches Interesse.

Auch beim Darstellen des Chlorides mittelst einem Gemenge von Molybdänoxid und Kohle kann schliesslich das Chlorür in kleiner Menge als Nebenproduct auftreten. Da nämlich die Beschaffenheit und relative Menge der Producte ganz von der Temperatur abhängt, lässt sich leicht erklären, dass bei allzu grosser Hitze nicht nur das Sesquichlorür, sogar als Hauptmasse, sondern auch Spuren von Chlorür entstehen können. In beträchtlicheren Mengen tritt jedoch das letztere niemals auf.

Ehe ich zur näheren Beschreibung des Chlorürs übergehe, will ich auf die soeben berührten Verhältnisse besonders aufmerksam machen, weil sie über einige ältere,

diesen Gegenstand betreffende Angaben (von Svanberg, Struve und Keyser), die ich mich vorher vergebens zu enträthseln bemüht habe (s. cit. Abh. Einleitung u. Schluss) einen genügenden Aufschluss geben. Unter den von den genannten Chemikern aus dem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle erhaltenen Sublimaten ist nämlich einerseits das „gelbe, schwer flüchtige“ ohne Bedenken als Chlorür anzunehmen. Nur was von Svanberg und Struve über die Löslichkeit in Wasser angeführt wird, muss ich noch jetzt unerklärt lassen, wenn ich nicht gerade einen Schreib- oder Druckfehler annehmen darf, welcher, weil die Sache nur vorübergehend in der Abhandlung berührt wurde, leicht erklärlich wäre. Keyser beschreibt, nach den Umständen zu urtheilen, ganz denselben Körper als „eine lichtgelbe, sehr schwer flüchtige, in Luft und Wasser unveränderliche Verbindung“, was alles sehr gut auf mein Chlorür passt. Andererseits muss das als „krystallinische, auf den Kohlenstücken aufgelagerte schwarze Kruste“ beschriebene Sublimat, wie ich schon vorher angenommen, nunmehr aber mit Sicherheit behaupten kann, das Sesquichlorür sein, welches, wie ich, bei den vielen Versuchen Chlorür darzustellen, mehrere Male wahrgenommen habe, wenn es aus obigem Gemenge bei recht starker Hitze unmittelbar entsteht, wiewohl sonst immer kupferroth, beinahe rein schwarz und deutlich krystallinisch auftritt.

Um zur Hauptsache zurückzukommen, möchte allerdings die Analyse eines Körpers, der noch nicht in unzweifelhaft reinem Zustande in Arbeit genommen ist (die fremden Einmengungen, die einmal da sind, sind auf keine Weise vollständig zu entfernen, und was ich dem Anscheine nach zuweilen wirklich rein erhielt, war immer unzureichend zur analytischen Bestimmung), wenig Zutrauen einflößen können und zur Feststellung seiner chemischen Formel von keinem erheblichen Werth zu sein scheinen. Es wird später gezeigt werden (s. die analytischen Beilagen), dass es mir wirklich gelungen ist, auch auf diesem Wege, d. h. durch die Analyse der sehr unreinen Substanz, wenigstens entscheidende Beweise für die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung zu er-

halten. Aber auch ohnedem wären gewiss Gründe genug anzunehmen, dass der fragliche Körper das dem Bromür entsprechende Chlorür sei, da alles, was dieses namentlich auszeichnet, auch bei jenem sich findet. Ebenso schwerflüchtig und in Wasser unlöslich wird es nämlich durch Alkalien, bei noch grösserer Löslichkeit, auf ganz gleiche Weise zersetzt, entweder vollständig unter Ausfällen von schwarzem Hydrat oder bei schwächerer Einwirkung nur zum Theil, indem sich in der klaren gelben Auflösung eine Sauerstoffverbindung befindet, die sich entweder allmählich von selbst schon krystallinisch oder beim Neutralisiren mit Kohlensäure, Essigsäure u. s. w. amorph abscheidet. Ebenso lässt sich, wie ich später zeigen werde, das Chlor theilweise gegen andere Salzbilder austauschen. Kurz, wenn man aus den beim Bromür angeführten Gründen die Formel des Chlorürs $= \text{Mo}_3\text{Cl}_3$ annimmt, so zeigt sich wie bei diesem das dritte Aequivalent Salzbilder beweglich, und abgeleitete Körper, wie $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\text{O} + \text{aq.}$, $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{aq.}$ u. s. w., können auch hier und noch leichter als beim Bromür gebildet werden; Substitutionsproducte des Chlorürs oder, meiner Ansicht nach, Verbindungen des selbstständigen *Radicales Chloromolybdän* Mo_3Cl_2 .

Nach einer der angegebenen Methoden dargestellt bildet das Chlorür ein ganz amorphes Pulver von mattgelber Farbe, die aber gewöhnlich wegen der fremden Einmengungen einen Stich ins Grünliche besitzt, bei den derivirten, leicht rein zu erhaltenden Verbindungen dagegen sehr rein und schön hervortritt. Bei übrigens, wie schon angeführt ist, sehr ähnlichem Verhalten zeichnet es sich vor dem Bromür besonders dadurch aus, dass es sich auch in Wasserstoffsäuren leicht und vollständig auflöst. Es wird unten angegeben werden, was sich in dieser Lösung befindet. Nicht minder in erhitzter concentrirter Schwefelsäure ist das Chlorür direct auflöslich.

Das aus der alkalischen Auflösung erhaltene sauerstoffhaltige Chlorür, d. h. das *Oxychlorür*, oder, wenn man ein zusammengesetztes Radical annimmt, das *Chloromolybdänoxyhydrat* $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + \text{aq.}$ unterscheidet sich nur durch seine lichtere Farbe, von der entsprechenden Bromverbin-

dung. Es wird jedoch schwerer als dieses *krystallisirt* erhalten, da es beim Aussetzenlassen der alkalischen Lösung an die Luft, oftmals schleimig amorph abgeschieden wird. Die Krystalle sind ganz klein, lichtgelb, von starkem Glanze, wahrscheinlich, der Bromverbindung analog, 9 Aeq. Wasser enthaltend. Besonders schön ausgebildet erhält man sie zuweilen aus ammoniakalischer Auflösung, auch ohne Mitwirkung der Luft (deren Kohlensäure in gewöhnlichen Fällen nach und nach das Alkali neutralisirt), beinahe unmittelbar nach dem Auflösen des Chlorürs, so dass man nicht einmal mit dem Filtriren von fremden Einmengen recht fertig wird. Die eigentlichen Bedingungen dieser Art von Auskrystallisiren sind mir noch zu wenig bekannt, da Erhitzen der Flüssigkeit, wobei das als Lösungsmittel wirksame Ammoniak theilweise entweicht, nicht jedesmal zum Gelingen des Versuches nöthig ist. Allerdings ist der Verdünnungsgrad von wesentlichem Einflusse.

Das *amorphe* Hydrat, wie es am Besten durch Essigsäure als lichtgelbe Flocken ausgefällt wird, enthält 3 Aeq. Wasser und entspricht also der Formel $\text{Mo}_3, \text{Cl}_2, \text{O} + 3\text{HO}$. Wie das vorige in Alkohol sowohl als in Wasser unlöslich, löst es sich dagegen sehr leicht in stärkeren Säuren, doch nur frisch ausgefällt und mit kaltem Wasser ausgesüsst. Die alleinige Anwendung von warmem Wasser vermindert schon die Löslichkeit; besonders wenn es, einmal in Salpetersäure oder Schwefelsäure gelöst, durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder gefällt ist, wobei es als dichteres, körniges Pulver von dunkler gelber Farbe auftritt, hat sich die Löslichkeit in der Säure gänzlich verloren, so dass weder concentrirte Schwefelsäure noch rauchende Salpetersäure merkbar einwirkt. Man erinnert sich dabei des ähnlichen Verhaltens mehrerer einfachen Oxyde wie $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$. Wie man bei jenen die lösliche und die unlösliche Modification zu unterscheiden pflegt, so könnte man auch, der Löslichkeit nach, verschiedene Modificationen des Chlormolybdänoxydes annehmen.

Von grösserem Interesse sind die *Haloidderivate* des Chlorürs, da sie ohne Schwierigkeit rein darzustellen

sind und übrigens viel Eigenthümliches darbietend, ein genaueres Studium zulassen und somit ein schwaches Licht über die allgemeine Natur dieser Verbindungen verbreiten müssen, als bei den bisher beschriebenen möglich gewesen ist.

Ihre vollständige Auflöslichkeit in Wasserstoffsäuren, während die correspondirenden Derivate des Bromürs beinahe ganz unlöslich sind, bietet schon den besonderen Vortheil dar, dass sie durch Behandeln des Oxychlorürs ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O}$) oder sogar des ursprünglichen Chlorürs mit der concentrirten kochenden Säure sehr leicht in Lösung gebracht und aus derselben schön krystallisirt erhalten werden können. Warum die beim Bromür angewendete Methode d. h. die alkalische Lösung mit der Säure zu übersättigen, sich nur ausnahmsweise auch hier anwenden lässt, wird sich aus der folgenden Darstellung hinreichend ergeben.

Allerdings muss es sehr auffallend erscheinen, dass selbst das anfängliche Chlorür z. B. in Bromwasserstoffsäure gelöst ein bromhaltiges Derivat liefert, da die Zersetzung nach der Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_3 + \text{HBr} = \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{HCl}$ vor sich gehen muss, und also ein Verdrängen des Chlors durch den schwächeren Salzbilder stattfindet. Man könnte versucht sein in der ursprünglichen Substanz eine beim Zersetzen des Sesquichlorürs unmittelbar entstandene sauerstoffhaltige Verbindung d. h. das wasserfreie $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O}$ anzunehmen, wobei sich die Reaction ganz einfach erklärt: $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + \text{HBr} = \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{HO}$ Aber nicht nur die nahe Beziehung zu dem leichter bestimmbaren Bromür macht die angenommene Formel sehr wahrscheinlich; auch die analytischen Data sprechen für dieselbe, sie mag dann als MoCl , Mo_3Cl_3 oder, gewiss am richtigsten, $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl}$ geschrieben werden, — wenn sie auch andererseits bei weitem nicht die Möglichkeit ausschliessen, dass sich das bewegliche Chlor theilweise durch Sauerstoff ersetzt habe, oder, mit anderen Worten, dass neben der eigentlichen Chlorverbindung des Radicales auch mehr oder minder vom sauerstoffhaltigen Körper, dessen Entstehung sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht er-

klärt, vorhanden sein könne. Dass doch in dem somit supponirten Gemenge (von $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl} + x\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{O}$) das wahre Chlorür wesentlich vorwaltet, geht aus der gefundenen Menge von Chlor mit Bestimmtheit hervor. Ausserdem zeigen auch mehrere qualitative Reactionen bewegliches Chlor an, was bei der ausschliesslichen Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{O}$ nicht möglich wäre, z. B. die Lösung der Substanz in Schwefelsäure giebt starke Fällung mit Silbersalz, während die Lösung des Oxydhydrates ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{O} + aq.$) gar nicht getrübt wird ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HO}, \text{SO}_3 = \text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{O} + \text{HCl}$). — Das ungewöhnliche Verhalten liesse sich möglicherweise dadurch erklären, dass die brom- und jodhaltige Verbindung etwas minder löslich als die Chlorverbindung sein mag; abgesehen von der Wirkung des grossen Ueberschusses der angewendeten Säure. Die nach obiger Angabe dargestellten Haloidderivate, wenigstens diejenigen von Chlor, Brom und Jod, können regelmässig in zwei Formen auftreten, die, obgleich sie sich der Zusammensetzung nach nur im Wassergehalte unterscheiden, doch sehr verschiedene Eigenschaften besitzen.

Wird z. B. die mittelst erhitzter *Bromwasserstoffsäure* erhaltene Lösung eine Zeit lang sich selbst überlassen, so scheidet sich allmählich, zuweilen schon beim Erkalten, die Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 3\text{HO}$ in glänzend röthlichgelben, dünnen Schuppen beinahe vollständig aus. Wird aber die noch warme Auflösung über dem Wasserbade zum ganz kleinen Volumen abgedampft, so bilden sich zuletzt kurze prismatische, dicke und wohl ausgebildete kleine Krystalle von der Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 6\text{HO}$. — Jene ist in Wasser ganz unlöslich, ebenso in verdünnter Chlorwasserstoffsäure; auch mit rauchender Salpetersäure lässt sie sich bis zum Kochen erhitzen ohne merkbar zersetzt zu werden (gewiss wird Bromwasserstoff abgeschieden). Diese dagegen ist in Wasser anfangs äusserst leicht löslich; nach kurzer Weile wird aber die Auflösung getrübt und bald als körniges Pulver ausgefällt. Nur wenn das Wasser stark mit der Säure versetzt ist, hält sich die Lösung klar und giebt beim Verdampfen die unveränderte Substanz wieder. Für beide, besonders jedoch für die letz-

tere, ist Alkohol das bei weitem vorzüglichste Lösungsmittel. Um gute Krystalle zu erhalten ist jedoch die Lösungsfähigkeit allzugross, da die verdampfte Flüssigkeit gewöhnlich nur eine harzähnliche, wiewohl übrigens unveränderte Masse zurücklässt. Von Wasser wird die alkoholische Flüssigkeit getrübt und zuletzt vollständig gefällt. Schliesslich kann auch Aether zum Auflösen verwendet werden.

Auf ähnliche Weise verhalten sich die *Jodverbindungen*. $\text{Mo}_3\text{Cl}_{12} \cdot \text{J} + 3\text{HO}$ ist schuppig krystallinisch, in Wasser unlöslich und setzt sich aus der sauren Auflösung freiwillig ab, zuweilen mit einer amorphen Fällung vermengt, wahrscheinlich von $\text{Mo}_3\text{Cl}_{12} \cdot \text{O} + 3\text{HO}$. Die 6 Aeq. Wasser enthaltende Verbindung ist nur dunkler rothgelb als die entsprechende Bromverbindung, übrigens nach der Krystallform, so wie dem Verhalten zum Wasser und Alkohol kaum verschieden. Rauchende Salpetersäure scheidet schwarzgraues Jod ab.

Die aus der mässig verdünnten *Chlorwasserstofflösung* sich abscheidende unlösliche Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_{12} \cdot \text{Cl} + 3\text{HO}$ tritt ebenfalls in dünnen Schuppen auf. $\text{Mo}_3\text{Cl}_{12} \cdot \text{Cl} + 6\text{HO}$ bildet dagegen, was sie vor den correspondirenden Brom- und Jodderivaten besonders auszeichnet, schön lichtgelbe, feine Nadeln oder, beim langsameren Verdampfen der concentrirten Auflösung dünne, langgestreckte Prismen, die zuweilen bis nahezu zolllang erhalten werden können. Ihre wässrige Lösung fällt sich oft deutlich krystallinisch, was eine recht hübsche Erscheinung giebt. Grössere Krystalle, wenigstens wenn sie eine zeitlang der trockenen Luft ausgesetzt, ihren schönen Glanz einzubüssen anfangen werden kaum vollständig gelöst, sondern sogleich, indem sie beim ersten Einwirken des Wassers stark aufschwellen, in glänzende lichtgelbe Krystallschuppen zertheilt. Alkohol (und Aether) wirkt auch hier kräftig auflösend.

Es lassen sich also um das angeführte kurz zusammenzufassen, von den Haloidderivaten des Chlorürs zwei gut charakterisirte Gruppen unterscheiden, nämlich (A = Salzbilder)

schuppig krystallinisch, in Wasser ganz unlöslich,

deutlicher, prismatisch krystallisirt, in Wasser zu sogleich sich trübender Flüssigkeit auflöslich.

Von beiden wird die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt.

Bei der Annahme eines selbstständigen Radicales braucht kaum bemerkt zu werden, was gewiss andernfalls sehr bemerkenswerth erscheinen müsste, dass die sauren Lösungen der obigen Verbindungen auch an offener Luft, ohne sich merklich zu zersetzen, wiederholt bis zur Trockniss abgedampft werden können, geschweige denn, dass sie sich in fester Form bei gewöhnlicher Temperatur, in feuchter oder trockner Luft, unverändert erhalten. In Kohlensäure erhitzt geben sie anfangs nur Wasser ab, zuletzt bei stärkerer Hitze (vielleicht nur, wenn sie zu heftig gesteigert wird, was schwer zu vermeiden ist) auch etwas Wasserstoffsäure, wogegen sich dem übrigens unveränderten Körper ein wenig von der respectiven Sauerstoffverbindung, sogar vom einfachen Molybdänoxydule einmengt z. B.:

Die Gegenwart des Oxyduls lässt sich schon durch die dunklere Farbe der rückständigen Substanz, sowie durch unvollkommene Löslichkeit in Alkalien erkennen. Beim Erhitzen an offener, feuchter Luft findet dieselbe Zersetzung, nur in grösserem Maassstabe, statt. Die nachherige Entstehung von Molybdänoxyd und Acichloriden, bromiden, so wie bei der Jodverbindung von freiem Jod muss sich von selbst ergeben.

Die zersetzende Einwirkung des Wassers auf die darin oder in Alkohol gelösten Haloidverbindungen lässt sich nicht ganz einfach erklären, da sie auf verschiedene Weise vor sich gehen kann. Halten wir das Radical Mo_3Cl_2 fest, so kann man sagen, dass seine Haloidverbindungen, je nach der Schwäche des Salzbilders, der Temperatur, der Menge des Wassers u. s. w., mehr oder minder vollständig

denselben gegen Sauerstoff austauschen. — Die Jodverbindung ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{J} + 6\text{HO}$ Chloromolybdänjodid) giebt also mit *heissem* Wasser eine ganz jodfreie Fällung von dem entsprechenden Oxyde, indem sich das Jod als Jodwasserstoff vollständig in der Lösung befindet: $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{J} + \text{HO} = \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + \text{HJ}$. — Bei der Chlorverbindung ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl} + 6\text{HO}$) kann bei gehöriger Vorsicht das Ausfällen durch Wasser ohne die geringste Aufnahme von Sauerstoff vor sich gehen, indem sich die Reaction ganz einfach darauf zu beschränken scheint, dass beim Einwirken des Wassers das darin unlösliche $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl} + 3\text{HO}$ entsteht: $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl} + 6\text{HO} = (\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl} + 3\text{HO}) + 3\text{HO}$. Dadurch erklärt sich, dass die Fällung ganz krystallinisch erscheinen kann, was aber nur eintritt, wenn bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer geringen Menge der Verbindung nicht mehr als eben die zur Zersetzung hinreichende Menge von Wasser gesetzt wird. Wenn man viel Wasser anwendet und besonders, wenn man die sich trübende Lösung erwärmt, wird die Fällung mehr oder minder wegen des dabei entstehenden $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O}$ amorph.

Bei der Bromverbindung, die im Allgemeinen zwischen den beiden anderen die Mitte hält, ist es schon schwieriger einen sauerstofffreien Niederschlag zu bekommen, indem die Brom- und Sauerstoffverbindung ziemlich regelmässig neben einander auszufallen scheinen.

Dass ich bei der Analyse von dergleichen Fällungen Resultate erhalten habe, die sich auf sehr einfache Formeln, wie z. B. $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + 6\text{HO}$, recht genau zurück führen lassen, möchte allerdings auf etwas mehr als ein blosses Gemenge hindeuten können, wenn auch unter verschiedenen Umständen verschiedene Verbindungen gebildet werden. Es ist jedoch immer schwer, bei Fällungen, wie die hier vorhandenen, die wahren Verbindungen von den bloss mechanischen Gemengen mit Bestimmtheit zu unterscheiden.

Es lassen sich indessen aus diesen verwickelten, gewiss nur scheinbar zufälligen Verhältnissen, weit entfernt, dass sie die Wahrscheinlichkeit der oft gedachten Radicalen-

hypothese beeinträchtigen, im Gegentheil eine kräftige Stütze für dieselbe hernehmen. Wie nämlich die neutralen Salze einiger einfachen Metalle wie Sn, Bi etc. wegen der Schwerlöslichkeit des basischen Salzes durch Wasser zersetzt werden, so könnte man auch hier von gefällten basischen Salzen oder Oxychloriden, -bromiden u. s. w. des zusammengesetzten Radicales reden. Was beim Zersetzen des Zinnchlorürs vor sich geht: $2\text{SnCl} + 3\text{HO} = (\text{SnCl} + \text{SnO} + 2\text{HO}) + \text{HCl}$, findet somit in dem letztberührten Falle eine einfache Wiederholung: $2\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + 7\text{HO} = (\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + 6\text{HO}) + \text{HBr}$, und die Fällung wäre demnach *basisches Chloromolybdänbromid* oder *Chloromolybdänoxybromid* zu nennen. Die variirende Zusammensetzung der ausgefällten Verbindungen kann nicht mehr befremden, als dass z. B. beim Zersetzen des salpetersauren Wismuthoxydes „ganz verschiedene Salze entstehen können, je nachdem man kaltes oder heisses Wasser zur Zerlegung anwendet, das Aussüssen kürzere oder längere Zeit fortsetzt u. s. w.“ (Otto, Lehrbuch der Chem. II. 3. 629).

Was mich aber in meiner Ansicht über die wahre Natur dieser gesammten Verbindungen besonders befestigt hat, bleibt mir noch zu besprechen übrig. Für die Annahme, dass die mit der empirischen Formel $\text{Mo}_3\text{Cl}_3, \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br}$ u. s. w. zu bezeichnenden Körper gerade aus als gewöhnliche Haloidsalze eines zusammengesetzten Radicales anzusehen seien, möchten allerdings, da sich keine entsprechenden Sauerstoffsalze mit Bestimmtheit isoliren lassen, kaum anderswoher triftigere Gründe gewonnen werden können, als wenn sich die Fähigkeit derselben, sich mit anderen einfachen Haloidverbindungen zu verbinden, darlegen liesse. Die Zweifel, welche wegen der Nichtexistenz der Sauerstoffsalze des supponirten Radicales entstehen könnten, wären somit gewissermaassen gehoben.

Dass sich wirklich das $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Cl}$ mit $\text{KCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$, das $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br}$ ebenso mit $\text{KBr}, \text{NH}_4\text{Br}$ u. s. w. vereinigt, lernte ich schon erkennen, als ich die Methode, die Haloidderivate des Molybdänbromürs darzustellen auch auf das Chlorür anzuwenden versuchte, d. h. seine alkali-

lische Lösung mit der Wasserstoffsäure übersättigte, aber, statt wie bei jenem unlösliche Fällungen, aus der zuletzt ganz klaren Auflösung beim Abdampfen die fraglichen *Doppelverbindungen* wie $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl} + \text{KCl} + 2\text{HO}$; $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + \text{NH}_4\text{Br} + 2\text{HO}$ u. s. w. in schönen Krystallen erhielt; doch nur wenn ich zur Auflösung Kali oder Ammoniak benutzte. Da sie sich sehr leicht bilden, wo immer das Chlorür bei Gegenwart von Alkali in wasserstoffsaurer Lösung sich befindet, muss es von selbst folgen, dass man sie auch, umgekehrt, gewinnen kann, wenn man die unmittelbar erhaltene saure Auflösung des Chlorürs mit dem Alkali versetzt.

Dass sich die nach obigen Formeln zusammengesetzten Doppelsalze nur von Kalium und Ammonium bilden können, lässt sich aus der im Allgemeinen sehr schwachen Verbindungsfähigkeit des Radicales schon a priori ganz ungezwungen herleiten. Wir besitzen bei mehreren einfachen Metallen Beispiele desselben Verhaltens.

Indessen ist es doch gar nicht unwahrscheinlich, dass auch Doppelsalze von anderen Metallen wie Na, Ba, Mg, Cu u. s. w. wirklich existiren, wenn sie auch nur in Auflösung sich unzersetzt erhalten. Es lässt sich nämlich bei solcher Annahme am einfachsten erklären, warum die sonst durch Wasser so leicht zersetzbaren Verbindungen vom Typus $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{A} + 6\text{HO}$, bei Gegenwart von den meisten löslichen Haloidsalzen in hinreichender Menge, fortwährend in Lösung bleiben. Auch die in den respectiven Fällen zuweilen eintretenden Umsetzungen werden somit genügend erklärt, z. B. wenn $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 6\text{HO}$ in gesättigter Chlornatriumlösung aufgelöst wird, krystallisirt beim Verdampfen ein deutliches Gemenge von $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl} + 6\text{HO}$ und $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 6\text{HO}$. Das gleichzeitige Entstehen von Chlor- und Brom-Doppelsalz kann allein erklären, warum die Austauschung der Salzbilder, wenn sie einmal wirklich eintritt, nicht vollständig vor sich gegangen ist. Es möchte der Vorgang durch die folgende Formel ausgedrückt werden können: $2(\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 6\text{HO}) + 2\text{NaCl} = 8\text{HO} + (\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl} + \text{NaCl} + 2\text{HO}) + (\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + \text{NaBr} + 2\text{HO})$. Später werden diese Doppelsalze zersetzt und die genann-

ten einfachen Verbindungen setzen sich aus der eingedampften Lösung ab.

Andererseits folgt aber hieraus, dass die Natronlösung der ursprünglichen Substanz (des Chlorürs), ganz wie bei der entsprechenden Bromverbindung, zur Darstellung der einfachen Haloidderivate angewendet werden kann, da die mit Säure übersättigte Flüssigkeit nur diese auskrystallisiren lässt.

Die Doppelsalze krystallisiren aus ihrer sauren Auflösung sehr leicht; beim Erkalten der hinreichend concentrirten Flüssigkeit nahezu ganz vollständig, da sie in der Kälte schwer löslich sind. Die Farbe ist glänzend strohgelb (die Chlorsalze) bis zu dunkel-gelblich-roth (die Jodsalze), die Krystallform verschieden, gewöhnlich prismatisch. Von reinem Wasser werden sie im Allgemeinen zersetzt, indem sich nur das Alkalisalz auflöst, die Molybdänverbindung dagegen sich in der in Wasser unlöslichen Form $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$, vollständig abscheidet. Alkohol scheint einige, wie das $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + \text{AmBr}$ (Ammonium-Chloromolybdänbromid) ohne Veränderung zu lösen. Andere werden dagegen wie vom Wasser, aber der verschiedenen Löslichkeit zufolge auf ganz umgekehrte Weise zersetzt. Z. B. wenn man die Krystalle des $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + \text{KBr}$ mit Alkohol in geringer Menge versetzt, wird die Flüssigkeit von aufgelöstem $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$ gelb gefärbt, während das Bromkalium beim Filtriren rein weiss zurückbleibt. Bei Gegenwart von der respectiven Säure werden sie vom Wasser unverändert gelöst und können somit ohne Schwierigkeit umkrystallisirt werden.

Es braucht schliesslich wohl kaum daran erinnert zu werden, dass in den Lösungen dieser sämtlichen Derivate des Molybdänchlorürs, ganz wie bei den Bromverbindungen mit dem Brom der Fall war, durch *Silbersalz* nicht der ganze Chlorgehalt ausgefällt werden kann. Z. B. wenn es zur salpetersauren Lösung des letztgenannten Doppelsalzes gesetzt wird, lässt sich die Reaction auf folgende Weise bezeichnen:

Das $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\text{O}$ bleibt, meistens vollständig, in der Salpetersäure gelöst, wie man annehmen kann, damit ein leicht zersetzbares Salz bildend.

Die saure Auflösung einer dieser Verbindungen kann Tage lang mit *Schwefelwasserstoff* behandelt werden, ohne sich merkbar zu zersetzen. Die alkalische Lösung wird nach und nach zerstört.

Blutlaugensalz giebt keine Fällung.

Zur leichteren Uebersicht führe ich die mir bis jetzt bekannten *Derivate des Molybdänchlorürs* oder Verbindungen des *Chloromolybdäns* noch einmal an:

wozu noch gezählt werden könnten die meiner Auffassung nach als basische Salze zu bezeichnenden Verbindungen, welche beim Zerlegen durch Wasser entstehen, wie z. B.

Ich möchte hier auf die eigenthümliche Regelmässigkeit des Wassergehaltes in diesen verschiedenen Verbindungen die Aufmerksamkeit richten. Allerdings muss sich beim Ueberblicke der obigen Reihe von selbst die Bemerkung darbieten, dass die somit nie fehlenden 3 Aeq. Wasser, die sich, wenn mehrere, und dann immer in einfachen Multipeln davon (6,9), vorhanden sind, wenigstens am stärk-

sten gebunden erweisen, in den Doppelsalzen, so zu sagen, durch das Alkalisalz ergänzen. Die Zerlegung dieser Salze durch Wasser, die soeben angeführt wurde, könnte demnach gerade aus als ein Austauschen des Alkalisalzes gegen das gleichwerthige Aequivalent Wasser angesehen werden, z. B.: $(\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{KBr} + 2\text{HO}) + \text{HO} = (\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + 3\text{HO}) + \text{KBr}$. Indessen lege ich auf diese Bemerkungen keinen besonderen Werth. Es lässt sich übrigens gar nicht verneinen, dass die fortgesetzte Prüfung möglicherweise eine Correction des Wassergehaltes auf 2 Aeq. bei einigen Verbindungen nöthig machen könne. Ein plus oder minus von 1 Aeq. HO äussert oft auf die procentische Zusammensetzung geringen Einfluss.

Der vorliegende Aufsatz hat einen weit grösseren Umfang erhalten als in meinem anfänglichen Plan lag; ich konnte aber, um die darin ausgesprochenen Ansichten zu unterstützen, keinen wichtigeren Umstand ganz unberührt übergehen. Indessen will ich doch hiermit nur eine vorläufige Mittheilung geliefert haben, da mir noch vielerlei Untersuchungen übrig bleiben, z. B. betreffend das Verhalten der supponirten Radicale zu mehreren einfachen oder zusammengesetzten Salzbildern wie Fluor, Cyan, Kieselfluor, Ferrocyan u. s. w. (Die Existenz von Fluorverbindungen ist z. B. nicht zu bezweifeln); geschweige denn, dass die mir schon bekannten Verbindungen, mit O, Cl, Br, J, besonders die complicirten Zersetzungsproducte durch Wasser, eine viel vollständigere Untersuchung erlauben, vorzüglich was die analytischen Bestimmungen betrifft. Es bleibt mir doch die Hoffnung, dass, was ich schon mitgetheilt habe, wenigstens diese ungewöhnliche Art von Haloidmetallen nicht ganz im Dunkeln liegen lassen werde.

Der Kürze wegen und um den Zusammenhang nicht wiederholt zu stören, habe ich bisher keine Analysen angeführt. Dass doch den obigen Angaben die analytische Begründung nicht gänzlich abgehe, will ich beispielweise einige der schon angestellten Analysen der wichtigeren

Verbindungen mittheilen, wobei ich die Auswahl so treffen will, dass wenigstens eine jede vorzüglichere Gruppe ihren Vertreter findet.

Es wird indessen demzufolge nöthig, meine analytischen Methoden kurz auseinanderzusetzen.

Im Allgemeinen habe ich die Analysen, die sich kaum minder zeitraubend als die Darstellung des Materiales erwiesen, auf folgende Weise ausgeführt.

Um erstens die Verbindungen zu decomponiren, was zum Freimachen des Molybdäns und der grössten Quantität von Salzbilder durchaus nöthig war, wurde entweder mit einer concentrirten Lösung von Alkali längere Zeit gekocht oder mit kohlensaurem Natron-Kali so lange geschmolzen, bis die sich anfangs abscheidenden schwarzen Körner von MoO gänzlich verschwunden waren.

Die letztere Methode ist in so fern besser, weil bei klarer Schmelze die Zersetzung vollständig sein muss, während bei jener eine kleine Menge von der Verbindung sehr leicht unzersetzt in Lösung geht, was ohne gehörige Vorsicht, d. h. wenn man nicht die filtrirte alkalische Flüssigkeit wiederholt eindampft und mit Alkali kocht, einen recht erheblichen Einfluss auf die Resultate üben kann. Weil doch beim Operiren auf nassem Wege das Molybdän als unlösliches Oxydulhydrat entfernt wird (allerdings wird bei dem fortgesetzten Kochen eine kleine Menge oxydirt und als Oxyd oder Säure in Lösung geführt, wesshalb das geglühte Oxydul niemals die wahre Menge des Metalles angeben kann), wendete ich diese Art von Zersetzung an, um unmittelbar die Salzbilder zu bestimmen, was übrigens nach bekannten Methoden geschah, nämlich Chlor und Brom durch Erhitzen der gemengten Silbersalze in Chlorgas; Chlor und Jod, Brom und Jod auf gleiche Weise oder als getrenntes Palladium- und Silbersalz.

Für die Bestimmung des Molybdän wurde aus angeführten Gründen die Zersetzung auf trockenem Wege gewählt; das geschmolzene Gemenge von haloid- und molybdänsaurem neben kohlensaurem Alkali in verdünnter Salpetersäure gelöst; die klare Auflösung stark ammo-

niakalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoff übersättigt; das mit Salpetersäure gefällte MoS_3 in gewogenem Filter bei 100° getrocknet, nachher in Wasserstoff geglüht und als MoS_2 gewogen.

Bei Gegenwart von *Kalium* wurde nach der erstgenannten Methode kaustisches Natron zur Zersetzung benutzt; nach Fällen der Salzbilder und Entfernen der angewandten Metalle (Silber und Palladium) als Palladiumsalz das Kalium abgeschieden.

Ammonium habe ich bis jetzt nur qualitativ bestimmt, quantitativ berechnet.

Am schwierigsten war die genaue Bestimmung des *Wassers*, da es erst bei hoher Temperatur vollständig entweicht, und, wie schon gesagt, unter kaum vermeidlicher Zersetzung der Verbindung, indem sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens ein grösserer oder kleinerer Theil des Wassers (bei gehöriger Vorsicht doch sehr wenig) mit der Haloidverbindung zu Wasserstoffsäure und Oxyd umsetzt (z. B. $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + \text{HO} = \text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + \text{HBr}$ oder sogar $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{Br} + 3\text{HO} = 3\text{MoO} + 2\text{HCl} + \text{HBr}$). Wird also das Wasser besonders aufgefangen und als solches gewogen, wird zu wenig erhalten, wenn man nach dem Glühverluste rechnet, zu viel. Um diese Fehlerquellen zu beschwichtigen, wurde die Substanz in einer Kugelröhre über Kohlensäure bei sehr allmählich erhöhter Temperatur bis constantes Gewicht, zuletzt bei Glühhitze, erwärmt; die mit der Kohlensäure entströmenden Gase in Silberlösung geleitet; aus der entstehenden Fällung die Menge der abgeschiedenen Salzbilder bestimmt; diese Quantität, statt der entsprechenden Sauerstoffmenge, der rückständigen Substanz zugezählt und somit der wahre Wasserverlust ausgefunden. Wenn in der geringen Fällung zwei verschiedene Salzbilder vorkommen, war natürlich diese Bestimmungsweise besonders unbequem.

Wo ich in einzelnen Fällen diese Methoden abgeändert habe, will ich die näheren Details der Analyse wegen ihres eigenthümlichen theoretischen Interesses ausführlicher mittheilen.

Atomgewicht wie in meiner oben citirten Abhandlung.

Ich lasse auch hier das Bromür und die davon abgeleiteten Körper den Anfang machen:

Das ursprüngliche *Bromür* MoBr oder $\text{Mo}_3\text{Br}_2\cdot\text{Br}$.

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	36,55	36,79
Br	63,45	61,20
	<hr/> 100,00	<hr/> 98,49

aus Kalilösung freiwillig und sehr schön krystallisirt:

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 3 Analysen.
Mo	35,69	35,82
Br	41,32	41,78
O	2,06	—
H	20,93	20,85
	<hr/> 100,00

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 2 Analysen.
Mo	38,65	—
Br	44,72	43,57
Cl	9,92	8,74
H	6,71	—
	<hr/> 100,00

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	34,11	36,64
Br	59,22	58,90
H	6,67	—
	<hr/> 100,00	

Das Molybdän zeigt einen Gehalt von $\text{Mo}_3\text{Br}_2\cdot\text{O}$ an.

Substanz, wie die zwei vorigen, beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit der Säure (HF) ausgefällt entweder

	Berechnet a.	Berechnet b.	Gefunden.
Mo	33,51	34,27	34,25
Br	38,78	39,65	38,86
J	20,51	20,96	21,51
O	0,65	0,66	—
H	6,55	4,46	—
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Die letztere Formel entspricht wohl etwas genauer der Analyse; die unter a) angeführte scheint mir aber theoretisch wahrscheinlicher, da b) eine Verbindung von wasserfreier und wasserhaltiger Substanz voraussetzt*). Bei dem hohen Mischungsgewichte des Jods ist übrigens ein kleiner Fehler bei seiner Bestimmung von grossem Einflusse. Eine Annäherung zum richtigen Ausdrucke der Zusammensetzung scheint jedenfalls gefunden zu sein; was bei dergleichen Verbindungen (wovon auf der Bromseite diese als Beispiel dienen sollte), allerdings befriedigen muss.

Wegen der vielbesprochenen Schwierigkeit, das *Chlorür* rein zu erhalten und demzufolge auch scharf zu bestimmen, will ich seine Analyse vollständiger mittheilen.

Es war meine Aufgabe, theils den ganzen Chlorgehalt theils die wirkliche Gegenwart von beweglichem Chlor nachzuweisen.

Anal. 1. 0,240 Grm. von schwereren Einmengungen durch sorgfältiges Schlämmen befreites Präparat von schmutzig grüngelber Farbe wurde in höchst verdünnter Kalilauge gelöst (stärkere Lauge tropfenweise zum Wasser gesetzt, bis vollständige Lösung erfolgte); der graue, körnige Rückstand (dessen Aussehen also keineswegs durch Zersetzung von Sesquichlorür, welche viel schwieriger eintritt, entstandenes Oxydhydrat verrieth), auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet; seine gefundene Menge 0,020 Grm. abgerechnet; reines Präparat also 0,220. Die schön gelbe Flüssigkeit mit mehr Alkali eingedampft, die schwarze Fällung abfiltrirt und die farblose Lösung wieder mit Al-

*) $2(\text{Mo}_3\text{Br}_2\text{J} + 3\text{HO}) + \text{Mo}_3\text{Br}_2\text{O}$, wenn nämlich die Zahl 3 beim Wasser wirklich constant auftritt.

kali gekocht, bis sich keine schwärzlichen Flocken weiter abschieden, dann mit Salpetersäure sauer gemacht; schliesslich 0,356 AgCl, enthaltend 0,088 Cl, ausgefällt:

	Mo ₃ Cl ₃ Ber.	Gefunden.	Mo ₃ Cl ₂ .O Ber.
Mo	56,47	—	63,65
Cl	43,53	40,12	32,67
	<u>100,00</u>		O <u>3,68</u>
			100,00

Anal. 2. 0,305 Grm. lieferten bei gleicher Behandlung 0,025 rückständige Substanz, also 0,280 reines Präparat. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure in grossem Ueberschusse versetzt, die geringe Fällung (von Mo₃Cl₂.O + 3H₂O) abfiltrirt und die klare gelbe, saure Lösung mit Silbersalz gefällt und schnell filtrirt; das Chlorsilber, wiederholt in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure gefällt, = 0,148 Grm. enthaltend 0,0366 Cl.

	Berechnet.	Gefunden.
Mo ₃ Cl ₂	85,49	—
Bewegl. Cl	14,51	13,07
	<u>100,00</u>	

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass der untersuchte Körper jedenfalls den wahren Charakter des *Chloromolybdänchlorides* besitzt, also Mo₃Cl₃ wirklich enthält und sogar in vorwaltender Menge. Die fehlenden 3½ p.C. Chlor zeigen doch die Gegenwart von Mo₃Cl₂.O unzweideutig an. Der richtigste Ausdruck für die Zusammensetzung der vorliegenden Substanz wäre demnach:

Das letzte Glied muss natürlicherweise als ganz zufällig angesehen werden. Ist beim Glühen des Sesquichlorürs jede Spur von Feuchtigkeit entfernt, muss es auch ohne Zweifel gänzlich ausbleiben.

Mo ₃ Cl ₂ .Cl + 6HO		
(lange Krystallnadeln.)		
	Berechnet.	Gefunden.
Mo	46,28	44,73
Cl	35,63	—
H	18,09	18,17
	<u>100,00</u>

(Krystallschuppen, aus der Lösung des Chlorürs erhalten.)

	Berechnet.	Gef. Mittel aus 4 Anal.
Mo	43,72	43,70
Cl	22,44	22,43
Br	25,30	24,86
H	8,54	8,50
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,49

(ebenso aus der Lösung des Chlorürs erhalten, in Wasser äusserst leicht löslich, kurze Prismen.)

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	40,28	40,10
Cl	20,67	—
Br	23,32	—
H	15,73	—
	<hr/> 100,00

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	43,73	—
Cl	44,89	44,37
NH ₄	5,69	—
H	5,69	—
	<hr/> 100,00

(dreimal umkrystallisirt.)

	Berechnet.	Gefunden
Mo	32,43	—
Cl	16,64	16,59
Br	37,53	36,95
K	9,18	8,70
H	4,22	—
	<hr/> 100,00

aus der weingeistigen Lösung des $\text{Mo}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Br} + 3\text{HO}$ mit Wasser gefällt, mit weingeistigem Wasser ausgesüsst:

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	49,33	50,06
Cl	25,35	25,95
Br	14,27	14,27
O	1,42	—
H	9,36	—
	<hr/> 100,00	

Schliesslich will ich bei der Analyse einer der jodhaltigen Chlorverbindungen etwas länger verweilen, um damit zum Schluss ein recht sprechendes Beispiel von den eigenthümlichen Reactionen und im Allgemeinen ungewöhnlichen Eigenschaften dieser gesammten Körper zu liefern.

Die Verbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{J} + 6\text{HO}$ war aus der stark eingedampften jodwasserstoffsäuren Lösung des Chlorürs erhalten und bildete kleine, rothgelbe, gut ausgebildete, kurz prismatische Krystalle, seit Monaten ohne den Glanz zu verlieren aufbewahrt; bei Zusatz von Wasser in lichtgelbes Pulver zergehend.

0,246 Grm. wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Salpetersäure übersättigt und von der geringen Fällung (von $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + 3\text{HO}$) geklärt (bei einem anderen Versuche hielt sich die Lösung ganz klar. Wenn nicht die Säure schnell genug vorwaltet, tritt die Fällung ein und lässt sich nachher kaum auflösen). Die saure Flüssigkeit gab mit Silbersalz 0,168 Grm. in gewogenem Filter bei 100° getrocknete Substanz.

Um den wahren Jodgehalt in dieser Fällung zu bestimmen, da sie, als AgJ berechnet, ein zu hohes Resultat (36,89 p.C. J) ergab, wurde sie sammt dem verbrannten Filter mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen; die vom Silber abfiltrirte Lösung, nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure, mit salpetersaurem Palladium versetzt; PdJ , bei 80° getrocknet, = 0,1125, enthält 0,0792 Grm. = 32,21 p.C. J. Nach Entfernen von Palladium durch Schwefelwasserstoff, dann von diesem durch schwefelsaures Eisenoxyd und schliesslich vom gefällten Schwefel, gab Silbersalz ferner eine Fällung von 0,015 AgCl , enth. 0,0037 Grm. = 1,51 p.C. Cl.

Die anfängliche Silberfällung enthielt also neben AgJ auch eine geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz; ohne Zweifel $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\cdot\text{O} + 3\text{HO}$, dessen beginnendes Herausfallen aus der sauren Flüssigkeit, während dem ziemliche Zeit brauchenden Filtriren kaum zu verhindern ist. Die nach der letzten Chlorsilberfällung von Silber befreite Flüssigkeit nebst dem Schwefelpalladium gab auch wirklich etwas Molybdän zu erkennen.

Die vom Jodsilber filtrirte, noch stark gelbe, viel überschüssiges Silber enthaltende saure Flüssigkeit wurde über dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, bis die Flüssigkeit, was schon nach kurzer Zeit geschah, ganz farblos erschien und die hochgelbe, körnige Fällung von $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\cdot\text{O} + 3\text{HO}$ *) ohne *merkbare* Einmischung von Chlorsilber sich vollständig abgesetzt hatte; die Fällung darnach aufs Filter genommen, ausgesüsst, getrocknet und mit kohlensaurem Natron geschmolzen; die von dem geringen rückständigen Silber filtrirte Lösung sauer gemacht und mit Silbersalz versetzt; AgCl mehreremale in Ammoniak gelöst, = 0,156 Grm., enthaltend 0,0385 Grm. = 15,68 p.C. Cl.

Bei der fortgesetzten Erhitzung mit zuletzt stark concentrirter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbersalz war also (wenigstens dem Anscheine nach) nur ein geringerer Theil (durch Wägen des Silbers wäre die Menge leicht zu bestimmen) von $\text{Mo}_3\text{Cl}_2\cdot\text{O}$ zersetzt. Die Flüssigkeit gab nachher starke Fällung mit HCl , so dass Silber genug vorhanden war.

Die gesammte Quantität gefundenes Chlor war also 17,19 (15,68 + 1,51) p.C. Es lässt sich aber mit aller Wahrscheinlichkeit sehr leicht berechnen, dass zu wenig gefunden ist:

0,0792 Grm. J (aus PdJ gefunden) geben 0,147 AgJ , 0,0037 Cl ebenso 0,013 ($\text{Mo}_3\text{Cl}_2\cdot\text{O} + 3\text{HO}$), also $\text{AgJ} + (\text{Mo}_3\text{Cl}_2\cdot\text{O} + 3\text{HO}) = 0,160$. Das anfänglich gefundene Gemenge war aber 0,168; 0,008 Grm. sind also verloren

*) Die wahre Natur dieser bei Gegenwart von Silbersalz ausgefallten Substanz ist doch immer noch zweifelhaft.

gegangen. Berechnet man darin aus dem der Formel nach fehlenden 0,0007 Grm. J, 0,0012 Grm. AgJ, bleibt für $\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{O} + 3\text{HO}$ 0,0068 Grm. zurück. Diess enthält aber 0,0019 Grm. d. h. 0,77 p.C. Cl, was die Summe zu 17,96 p.C. ergänzt. Also

$$\text{Mo}_3\text{Cl}_2.\text{J} + 6\text{HO}.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	35,44	—
Cl	18,18	17,19 (17,96)
J	32,53	32,21
H	13,85	—
	<u>100,00</u>	

Dass ich von dieser Analyse so weitläufige Rechenschaft gegeben habe, möchte in der Wichtigkeit der daraus hervorgehenden Thatsachen seine volle Entschuldigung finden.

Die aus dem Molybdänchlorür und bromür sowie aus den gesammten abgeleiteten Körpern beim vollständigen Zersetzen mittelst kaustischem Alkali entstehende schwarze Substanz habe ich im Vorigen als einfaches Molybdänoxydulhydrat ($\text{MoO}_2.\text{HO}$) angenommen. Es bleibt aber die Möglichkeit, dass die zusammengesetzte Atomgruppe, im Hauptsächlichsten unzerstört, ihren früheren Charakter noch behalte, d. h. dass die Substanz der Formel $\text{Mo}_3\text{O}_2.\text{O} + 3\text{HO}$ rationell entspreche. Für jetzt muss ich diese interessante Frage ganz unentschieden lassen, da mir noch die gründlichere Untersuchung fehlt. Ebenso muss ich vom Vorgange beim fortgesetzten Einwirken des Silbersalzes (z. B. auf $\text{Mn}_3\text{Cl}_2.\text{O}$) bis auf Weiteres die Erklärung aussetzen. Allerdings ist er bei weitem complicirter als im Voraus anzunehmen wäre.