Das Unterniobfluorid verbindet sich wie das Tantal- und Niobfluorid mit anderen Fluormetallen. Es sind nur die mit Fluorkalium und mit Fluornatrium dargestellt worden.

Das Fluorkalium verbindet sich mit dem Unterniobfluorid zu der Verbindung $2\text{KF} + \text{NbF}_3$; welche indessen gewöhnlich mit Fluorkalium gemengt erhalten wurde. Das Fluornatrium bildet die Verbindung $\text{NaF} + \text{NbF}_3$, welche indessen immer mit $\text{NaF} + \text{HF}$ gemengt oder verbunden dargestellt wurde.

Diese Verbindungen sind im Wasser löslich; die Lösungen röthen das Lakmuspapier. Schwefelsäure bringt in ihnen keinen Niederschlag hervor; erst wenn die Lösung abgedampft und die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, scheidet sich Unterniobsäure aus. Wird die Verbindung des Unterniobfluorids mit Fluorkalium im Platinlöffel geschmolzen, so bleibt sie länger im geschmolzenen Zustand unzersetzt als die analogen Tantal- und Niobverbindungen; nach langer Zeit wird sie unschmelzbar und blau. Befeuchtetes Lakmuspapier wird dann von ihr gebläut. Die Verbindung mit Fluornatrium schmilzt nicht im Platinlöffel, und wird auch nicht blau.

XX.

Ueber ein Oxysulphuretsalz von Molybdän mit Schwefelammonium.

Von

Louis Bodenstab aus Hameln.

Bei Bereitung reiner Molybdänsäure erhielt ich ein Doppelsalz von Schwefelmolybdän mit Schwefelammonium, welches Sauerstoff enthielt. Anfangs glaubte ich, es sei ein Doppelsalz eines drei- oder vierfach Schwefelmolybdäns mit Schwefelammonium, wie solche in Gmelin's Handbuche beschrieben sind. Die Farbe jedoch, noch mehr aber die Reactionen mit verschiedenen Reagentien wichen

so von jenen ab, dass ich auf Veranlassung meines verehrten Lehrers des Herrn Prof. Dr. Erdmann das Salz einer Analyse unterwarf.

Es lag eine unreine Molybdänsäure zur Reinigung vor, die mit viel Chlorammonium versetzt war. Diese wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung stark mit Ammoniak übersättigt und darauf Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Das Schwefelmolybdän sollte dann durch Salzsäure ausgefällt werden. Als die Flüssigkeit stark mit Schwefelwasserstoff übersättigt war, bildeten sich kleine Krystalle von hochrother Farbe. Die anfangs gelbe Flüssigkeit hatte nun eine dunkel rothbraune Farbe angenommen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden schnell mit Ammoniak abgewaschen, zwischen Fliesspapier und später über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Sie waren vollkommen wasserfrei und zeigten trocken die Farbe des nach dem Schmelzen zerfallenen zweifach chromsauren Kalis.

Die Krystallform genau zu bestimmen, war bei der Kleinheit der Krystalle nicht möglich, sie schienen rhombische Prismen zu sein.

In kaltem Wasser ist das Salz nur ein wenig löslich, leicht in siedendem und hat die Lösung dann eine rothbraune Farbe.

Absoluter Alkohol löst nichts davon auf, ebensowenig Wasser, welches mit Chlorammonium gesättigt ist. Wird die wässrige Lösung so lange gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelammonium mehr wahrgenommen wird, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Pulver aus, das jetzt in Wasser völlig unlöslich ist.

Gegen einige Reagentien verhält es sich wie folgt.

Mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht, färbte sich die Lösung immer dunkler. Wurden dazu einige Tropfen Salzsäure gesetzt, so entstand ein röthlicher Niederschlag, der sich bei mehr Zusatz von Salzsäure erst in einen bläulichen, nachher grauweiss werdenden verwandelte.

Mit Kali erhitzt, entwickelt sich Ammoniak.

Unterschwefligsaures Natron und Ammoniak verändert es auch in der Hitze nicht.

Wurde die wässrige Lösung mit Alkohol versetzt, so schieden sich schwarzbraune Krystalle ab. Die Flüssigkeit blieb jedoch bei mehr Zusatz von Alkohol braunroth.

Die Lösung mit Salzsäure versetzt gab einen Niederschlag von Schwefelmolybdän; es entwich aber kein Schwefelwasserstoff. Die röthlich durchs Filtrum laufende Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen braunen Niederschlag der auch im Ueberschusse des letzteren nicht löslich war, Kali verhielt sich ebenso. Phosphorsaures Natron gab damit einen kaum merklichen Niederschlag, es trat eine graue Färbung ein.

Diese Flüssigkeit enthielt also eine Oxydationsstufe des Molybdäns und zwar Molybdänoxyd wie die beiden letzten Reagentien zeigen. Beim Molybdänoxydul wird der durch kohlenaures Natron entstandene Niederschlag durch letzteres wenig oder gar nicht gelöst. Phosphorsaures Natron bewirkt dagegen einen braunen Niederschlag.

Durch letztere Versuche war also die Gegenwart von Sauerstoff in der Verbindung dargethan; die des Ammoniaks durch Erhitzen mit Kali.

Um nun die quantitative Bestimmung dieser beiden Stoffe, so wie des Molybdäns und Schwefels zu ermitteln, verfuhr ich folgendermassen.

Den Molybdängehalt wollte ich anfangs durch gelindes Rösten der Substanz in einem bedeckten Platintiegel aus der daraus entstandenen Molybdänsäure berechnen. Die Resultate schwankten jedoch zwischen 60,04 und 62,67 p.C. Molybdänsäure. Das Mittel von vier Versuchen war 40,36 p.C. Molybdän.

Genauer liess sich das Molybdän bestimmen durch Reduction im Wasserstoffstrome zu zweifach Schwefelmolybdän. Auf diese Weise erhielt ich aus

I. 0,8635 Grm. Substanz 0,6 Grm. MoS_2 = 40,98% Mo.

II. 0,662 Grm. Substanz 0,459 Grm. MoS_2 = 41,18% Mo.

Mittel beider Versuche 41,09% Molybdän.

Um zu beweisen, dass das auf diese Weise entstandene Schwefelmolybdän wirklich MoS_2 war, wurden 0,557 Grm. desselben durch rauchende Salpetersäure gelöst und die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Sie gaben 1,6775 Grm. schwefelsauren Baryt oder 41,36% Schwefel. Für Molybdän blieben demnach 58,64%. Diese durch die betreffenden Aequivalentzahlen dividirt gaben 127 Mo. und 258 S. also gleich 1 Mo : 2 S.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz mit Kali gekocht, das Ammoniak in Salzsäure geleitet und als Chlorammonium gewogen. Der vollständigeren Zersetzung halber wurde vor dem Erhitzen etwas Salzsäure zugesetzt.

Von 1,0245 Grm. Substanz wurden auf diese Weise 0,49 Grm. Chlorammonium = 0,1648 Grm. oder 16,08% Ammonium erhalten.

Ein anderer Versuch gab von 1,345 Grm. 0,6434 Grm. Chlorammonium = 0,2166 Grm. oder 16,10% Ammonium.

Das Mittel beider Versuche ergab 16,09% Ammonium.

Der Schwefelgehalt wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt.

1,1785 Grm. gaben auf diese Weise behandelt 2,459 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher entspricht 0,3374 Grm. oder 28,65% Schwefel.

Eine zweite Bestimmung lieferte von 0,735 Grm. Substanz 1,527 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,2097 Grm. = 28,53% Schwefel. Mittel von beiden ist 28,59% Schwefel.

Der Gehalt an Sauerstoff wurde durch die Differenz berechnet und beträgt demnach 14,23%.

Aus der procentischen Zusammensetzung berechnet sich das relative Verhältniss der Bestandtheile unter einander wie folgt:

Mo. NH₄. S. O.
 1,08 : 1 : 2,17 : 2,17, wofür man wohl
 die Zahlen 1 : 1 : 2 : 2 annehmen darf.

	Gefunden.	Berechnet.
Mo	41,09	41,08
NH ₄	16,09	16,07
S	28,59	28,60
O	14,23	14,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Man kann die Verbindung ansehen als eine Molybdänsäure, deren ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ver-

treten ist, verbunden mit Schwefelammonium nach der Formel $\text{MoO}_2\text{S}, \text{NH}_4\text{S}$; oder auch als ein Zweifach-Schwefelmolybdän, verbunden mit Sauerstoff und Ammoniumoxyd: $\text{MoS}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{O}$.

Die Ausbeute an diesem Doppelsalze war zu gering, als dass ich noch andere Versuche damit hätte machen können. Verschiedene Male habe ich mich später bemüht, diese Verbindung wieder herzustellen, doch gelang es mir nie wieder. Statt dessen bekam ich immer Krystalle eines Schwefelmolybdäns mit Schwefelammonium von dunkelgrüner bis schwarzer Farbe, ohne Sauerstoffgehalt.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

XXI.

Notizen.

1) Ueber die Gänsegalle.

Von Heintz und Wislicenus.

(Aus d. Ber. d. Berl. Academ. d. Wissensch. August 1859.)

Die einzigen bisher vorhandenen Untersuchungen derselben rühren von Tiedemann und Gmelin und von Marsson her, lassen aber die chemische Zusammensetzung ihrer wichtigsten organischen Bestandtheile noch vollständig im Dunkeln.

Nach Abscheidung des in der Gallenflüssigkeit der Gänse enthaltenen Schleimes mit dem grössten Theile der Farbestoffe durch absoluten Alkohol, versetzten die Herren Heintz und Wislicenus die alkoholische Lösung mit Aether. Durch diesen werden die Gallensalze pflasterartig gefällt, während Fette, und zwar Glyceride vorwiegend flüssiger Fettsäuren, und ein weisser in Nadeln krystallisirender, völlig neutraler, der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure gleich vollkommen widerstehender Körper gelöst bleiben. Letzterer tritt nur in sehr geringer Menge auf.