Das Terpinen siedet bei 179 bis 182°, giebt mit HCl kein festes Chlorid und mit Brom kein festes Bromid, verhält sich also ebenso wie der entsprechend siedende Theil des Cardamomenöls. Es ist deshalb der Schlufs berechtigt, dafs im Cardamomenöl auch Terpinen vorhanden ist.

Fafst man die Resultate, welche die Untersuchung des Cardamomenöls geliefert hat, zusammen, so ergiebt sich Folgendes :

1) Der wässerige Vorlauf besteht neben Wasser hauptsächlich aus Essigsäure und Ameisensäure.

2) Das eigentliche Oel siedet von etwa 170 bis 220°. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{18}$, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder auch des Dipentens nahe liegt, aber ein Chlorid von etwas über 50° liegendem Schmelzpunkt liefert; ferner ein zweites Terpen, das als Terpinen erkannt wurde; endlich einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{18}O$, zwischen 205 und 220° siedend, welcher wahrscheinlich mit dem Terpeneol identisch ist, jedenfalls demselben sehr nahe steht.

3) Der verharzte Destillationsrückstand enthält eine sehr geringe Menge einer festen krystallinischen Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 60 bis 61° liegt. Die Zusammensetzung derselben ist noch aufzuklären.

Ueber niedere Oxyde des Molybdäns;

von Wilhelm Muthmann.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen den 24. November 1886.)

Eine der interessantesten Gruppen des Mendelejffschen Systems ist die Chromgruppe, welche die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran umfasst. Diese Metalle

vermögen nämlich eine aufsergewöhnlich grofse Zahl von Verbindungen zu bilden; sie treten 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und theilweise auch 8-werthig auf und bildet daher hier ein Metall fast alle Verbindungstypen, die man bei den übrigen Elementen vereinzelt findet. Die niederen Oxyde besitzen einen ausgesprochen basischen Charakter, während die höheren starke Säuren sind; die dazwischen liegenden, wie die Dioxyde des Molybdäns, Wolframs und Urans, sind ziemlich indifferente Körper und dem Blei- und Mangansuperoxyd vergleichbar. Beim Chrom ist die niederste Oxydationsstufe ein höchst energisches Reductionsmittel, während die Säure stark oxydirend wirkt; mit den Halogenen sind Verbindungen vom Typus MCl_2 , MCl_3 , MCl_4 , MCl_5 und MCl_6 bekannt.

Es ist natürlich, dafs die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Gruppe hingelenkt worden ist, und dafs man bemüht gewesen ist, die Analogien und Beziehungen unter den einzelnen Gliedern genau zu studiren. Namentlich hat sich Cl. Zimmermann in dieser Hinsicht Verdienste erworben; viele von seinen eigenen, wie von den durch ihn angeregten Arbeiten seiner Schüler betreffen Metalle dieser Gruppe. Seine Untersuchungen über das Uran und Chrom, sowie die v. d. Pfordten's über das Molybdän und Wolfram haben zu interessanten Ergebnissen geführt; die Uebereinstimmung der beiden letzteren Metalle tritt hervor in der Analogie ihrer Sulfosalze, die von Krüfs und Corleis untersucht worden sind. Ersterer hat MoS_4 dargestellt und dadurch bewiesen, dafs das Molybdän, wie das Uran, 8-werthig auftreten kann und andererseits ist es Alibegoff gelungen, durch die Darstellung des Uranmonosulfids den Beweis zu liefern, dafs dies Element sich auch hinsichtlich seiner Werthigkeit in den niedersten Verbindungen nicht von den übrigen Metallen der Gruppe unterscheidet.

Eine interessante Eigenschaft ist ebenfalls allen vier Metallen gemeinsam, nämlich die, außerordentlich leicht intermediäre Oxyde zu bilden, d. h. solche, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen zwei einfacheren Sauerstoffverbindungen stehen und die aufzufassen sind als salzartige Körper, in denen das höhere Oxyd die Rolle der Säure, das niedere die der Basis spielt. Auffallend ist bei diesen Verbindungen der Umstand, daß diejenigen, welche das Chrom bildet, keine Analogie mit denen des Urans zeigen, indem sie sich beim ersteren Element von *Sesquioxyd* und *Trioxyd*, beim letzteren vom *Dioxyd* und dem *Trioxyd* ableiten. Ein eigentliches Dioxyd, wie bei Molybdän, Wolfram und Uran, scheint bei Chrom überhaupt nicht zu existiren; das sogenannte Chromperoxyd ist seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach zweifellos als chromsaures Chromoxyd $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ aufzufassen.

Es schien nun von großem Interesse, die entsprechenden Oxyde des Molybdäns, über die sich in der Literatur sehr widersprechende Angaben finden, einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, um festzustellen, ob sie mehr denen des Chroms oder denen des Urans ähneln und sollen im Folgenden die Versuche beschrieben werden, die auf Veranlassung meines leider verstorbenen Lehrers, Herrn Dr. Cl. Zimmermann, von mir zu diesem Zweck ausgeführt wurden. Dieselben ergaben, wie ich vorausschicken will, eine vollkommene Analogie zwischen Molybdän und Uran; dagegen wurde keine Beobachtung gemacht, die auf die Existenz einer den intermediären Oxyden des Chroms analog zusammengesetzten Verbindung hingedeutet hätte. Da es nun mehr als wahrscheinlich ist, daß auch die entsprechenden Wolframverbindungen das Dioxyd als Basis enthalten, so stehen wir hier der bemerkenswerthen Erscheinung gegenüber, daß drei Glieder einer Gruppe vollkommen analoge Verbindungen

bilden, während das vierte, und zwar das Anfangsglied, eine Abweichung zeigt; und wenn wir in Betracht ziehen, daß das Chrom sich auch in manchen anderen wesentlichen Punkten von den drei anderen Metallen unterscheidet — ich erinnere nur an die Unbeständigkeit der Chromsäure, an den Umstand, daß es keine höhere Chlorverbindung als das Cr_2Cl_6 zu bilden vermag, sowie an die merkwürdige Erscheinung, daß ein Fall von Isomorphie zwischen Chromaten und Molybdaten bis jetzt nicht constatirt wurde — so kommen wir zu dem Schlusse, daß hier etwas Aehnliches vorliegt, wie beispielsweise in der Gruppe der Alkalimetalle und der Halogene. Die Glieder mit höherem Atomgewicht zeigen viele Analogien, die sich bei den Anfangsgliedern nicht wiederfinden. So unterscheiden sich Natrium und Lithium in mancher Hinsicht von Kalium, Rubidium und Cäsium; ebenso ist es mit dem Fluor im Gegensatz zu Chlor, Brom und Jod, mit Chrom im Gegensatz zu Molybdän, Wolfram und Uran.

Den Schlufs der vorliegenden Arbeit bildet die Beschreibung einiger Salze, in denen das Molybdändioxyd als Säure auftritt; sie sind von Interesse, weil analoge Verbindungen bis jetzt bei keinem Metall der Gruppe beobachtet wurden, obwohl man solche hätte erwarten sollen, da die Dioxyde der zu derselben großen Gruppe gehörigen Elemente Schwefel, Selen und Tellur sehr leicht mit Basen zu Salzen zusammentreten.

Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des Molybdäns in den im Folgenden zu beschreibenden Oxyden wurden im Wesentlichen die beiden von v. d. Pfordten ausgearbeiteten Methoden benutzt, die im Allgemeinen sehr befriedigende Resultate geben. Jedoch muß man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung durch

Reduction zu Metall grofse Sorgfalt auf das Reinigen der Platintiegel verwenden. Das Molybdän legirt sich nämlich etwas mit dem Platin und kann, wenn der Tiegel einigemal benutzt worden ist, auf *keine* Weise mehr aus demselben entfernt werden. Glüht man nun den Tiegel an der Luft, so entstehen Oxyde, die sich theilweise verflüchtigen; vollständig scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein, denn ich konnte fast jedesmal, wenn ich einen so behandelten Tiegel leer im Wasserstoffstrom glühte, eine geringe Gewichtsabnahme constatiren. Man mufs daher, wenn es auf grofse Genauigkeit ankommt, den Tiegel vor dem Wägen im Wasserstoffstrom über dem Gebläse circa 10 Minuten lang heftig glühen. Namentlich wird dies unerläfslich sein, wenn die Methode nach dem Vorschlage v. d. Pfordten's zu einer Bestimmung des Atomgewichtes vom Molybdän benutzt werden soll.

Bei der Titration mit Kaliumpermanganat mufs natürlich eine gröfsere Anzahl von Analysen gemacht und das Mittel genommen werden, da sehr leicht Abweichungen von 0,3 pC. zuviel und zuwenig vorkommen.

Wo es sich nur darum handelte, die Oxydationsstufe eines in Lösung befindlichen Oxydes festzustellen, habe ich mich einer Methode bedient, die, so viel ich weifs, bis jetzt nicht angewendet wurde und welche ich wegen der sehr genauen Resultate, die sie liefert, näher beschreiben möchte. Dieselbe beruht darauf, dafs das Verhältnifs der Sauerstoffmengen festgestellt wird, die nöthig sind, um eine bestimmte Quantität des Oxydes und die entsprechende Menge Mo_2O_3 zu Molybdänsäure zu oxydiren; aus diesem Verhältnifs läfst sich die Oxydationsstufe der Verbindung dann leicht berechnen. Es wurde in der Weise verfahren, dafs zunächst ein bestimmtes Volum der zu untersuchenden Lösung mit Kaliumpermanganatlösung titirt, dann die gleiche Anzahl Cubikcentimeter mit Zink und Salzsäure reducirt und mit

derselben Kaliumpermanganatlösung titirt wurde. Das gesuchte Sauerstoffverhältnifs ist natürlich direct durch das Verhältnifs der verbrauchten Cubikcentimeter Permanganatlösung gegeben; der Titer der letzteren braucht natürlich nicht bekannt zu sein. Die Methode ist nun deshalb so genau, weil jenes Verhältnifs bei verhältnifsmäfsig geringer Schwankung im Sauerstoffgehalt aufserordentlich stark variirt, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht.

Es beträgt dasselbe bei :

		pC. Sauerstoff
MoO_3	1 : $1\frac{1}{2}$	25,00
Mo_2O_7	1 : $2\frac{1}{2}$	28,57
Mo_2O_6	1 : 3	29,41
Mo_3O_8	1 : $4\frac{1}{2}$	30,77
Mo_5O_{14}	1 : $7\frac{1}{2}$	31,82.

Richtet man sich so ein, dafs man zur Oxydation der ursprünglichen Lösung 5 bis 10 cbcm Permanganatlösung gebraucht, so können bei der nachfolgenden Titration verhältnifsmäfsig grofse Fehler gemacht werden, ohne dafs dieselben sehr in's Gewicht fallen.

Wo es wünschenswerth erschien, den Sauerstoffgehalt eines Oxydes direct zu bestimmen, wurde in folgender Weise verfahren. Ungefähr 0,3 g der Substanz wurden in ein Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase hineingewogen, in einem von Sauerstoff vollkommen befreiten *) und mittelst Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Wasserstoffstrom zu Metall reducirt und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Diese Methode liefert bei sorgfältiger Ausführung sehr befriedigende Resultate.

---

*) Ich wendete zu diesem Zweck eine Chromochloridlösung an; siehe v. d. Pfordten, diese Annalen **228**, 113 u. 124.

I. Reduction der Molybdänsäure auf trockenem Wege.

Durch Behandeln der Molybdänsäure mit reducirenden Mitteln bei hoher Temperatur erhält man drei verschiedene Producte von constanter Zusammensetzung, je nach den Versuchsbedingungen und den angewandten reducirenden Mitteln : 1) Molybdändioxyd, wenn sauren Alkalimolybdaten Sauerstoff entzogen wird ; 2) ein intermediäres, zwischen der Säure und dem Dioxyd liegendes Product, wenn man dafür sorgt, dafs während der Reduction überschüssige Molybdänsäure in freiem Zustand vorhanden war ; demselben wurde bis jetzt die Formel Mo_3O_8 gegeben, es ist jedoch, wie aus meinen später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, Mo_5O_{12} zusammengesetzt und 3) metallisches Molybdän durch länger andauernde Einwirkung reducirender Gase auf Molybdänsäure bei sehr hoher Temperatur. Ich habe die über diesen Gegenstand bis jetzt gemachten Versuche wiederholt und möchte die Resultate im Folgenden mittheilen, da dieselben in mancher Hinsicht von den in der Literatur angegebenen abweichen.

1) Molybdändioxyd.

Die ersten, welche diesen Körper erhielten, waren Svanberg und Struve*); dieselben reducirten Kalium- oder Natriumtrimolybdat durch mehrstündiges Rothglühen im Wasserstoff und erhielten nach dem Auslaugen des nicht reducirten neutralen Molybdates aus der Schmelze ein tobakbraunes glänzendes Pulver, das sich bei der Analyse als Molybdändioxyd auswies.

Bequemer läfst sich, wie Ullik**) zuerst zeigte, die

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **44**, 257. Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil die Methode an dem Uebelstand leidet, dafs das Molybdändioxyd durch den Wasserstoff sehr leicht weiter zu Metall reducirt wird.

) Diese Annalen **144, 227.

Reduction vermitteltst Zink ausführen. Man bringt das Natriumtrimolybdat in einem Porcellantiegel zum Schmelzen, trägt $\frac{1}{3}$ des Gewichtes Zink in kleinen Stücken ein und erhitzt noch kurze Zeit; nach dem Erkalten wird durch abwechselndes wiederholtes Behandeln mit kochender concentrirter Kalilauge und Salzsäure das Zink und das Natrium-molybdat aus der Schmelze entfernt. Der Rückstand besteht aus glänzenden, dunkelviolet gefärbten Prismen, welche besonders unter dem Mikroskop einen hellvioletten Reflex zeigen *); es ist ihnen jedoch immer ein grauschwarzes, nicht krystallisirtes Pulver beigemengt, das sich im Ansehen wesentlich vom Molybdändioxyd unterscheidet. Ullik hielt dasselbe für Blei, da das von ihm benutzte Zink mit geringen Mengen dieses Metalles verunreinigt war; dies ist jedoch ein Irrthum, da ich dasselbe Product bei Anwendung von ganz reinem Zink erhielt. Es ist mir gelungen, dasselbe zu isoliren und hat die Analyse ergeben, dafs es eine Verbindung des Molybdänoxydes mit Zinkoxyd ist, die am Schlufs dieser Abhandlung näher beschrieben werden soll. Da dieser Körper äufserst feinpulverig ist, so läfst er sich durch systematisches Abschlämmen zum gröfsten Theil von den Krystallen trennen; vollständig ist dies jedoch kaum zu erreichen, da bei dem Analysen der Krystalle immer zu wenig Molybdän gefunden wurde. Dieselben wurden durch Reduction der Substanz im Wasserstoffstrom ausgeführt und ergaben folgende Resultate :

	I.		II.		berechnet für MoO_3
Mo	74,56	74,52	74,24	74,46	75,00.

Ein reineres Product erhält man, wenn man statt des Zinks Cadmium anwendet; doch ist dasselbe nicht gut krystallisirt,

---

*) Ullik hielt dies reflectirte für durchfallendes Licht; nach meinen Beobachtungen sind die Krystalle vollkommen undurchsichtig.

auch verflüchtigt sich das Cadmium zu leicht und ist deshalb nicht zu empfehlen. Magnesium wirkt ebenfalls in der Weise reducirend auf Natriumtrimolybdat ein, dafs sich Molybdändioxyd bildet; da das Magnesiumdioxyd jedoch in noch höherem Mafse als Zinkoxyd die Neigung besitzt, sich mit dem Molybdändioxyd zu verbinden, so ist auch auf diese Weise kein reines Product zu erhalten.

Am besten ist es, das Ammoniak als reducirendes Mittel zu verwenden. Man verfährt dabei am vortheilhaftesten folgendermafsen: 8 g entwässertes gewöhnliches Ammoniummolybdat, 7 g Molybdänsäure, 14 g calcinirtes Kaliumcarbonat und 7 g Borsäure werden in einem geräumigen, bedeckten Platintiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang in Flufs erhalten. Es resultirt nach dem Erkalten ein spröder Kuchen, der sich sehr leicht vom Tiegel loslöst und ganz mit schönen Molybdändioxydkrystallen durchsetzt ist. Dieselben lassen sich durch einfaches Auskochen der Schmelze mit Wasser leicht in reinem Zustand gewinnen. Sie sind von Mauro und Panebianco *) zuerst auf diese Weise erhalten und genau beschrieben worden; doch findet sich in ihrer Vorschrift ein bemerkenswerther Irrthum. Sie geben nämlich an, dafs sie das Dioxyd durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure, Natriumcarbonat und Borsäure erhalten hätten. Es ist dies an sich schon nicht wahrscheinlich, da die Verbindungen der Molybdänsäure mit den fixen Alkalien bekanntlich beliebig lange Zeit im Schmelzflufs erhalten werden können, ohne dafs die geringste Zersetzung eintritt und auch die Borsäure natürlich nicht reducirend wirkt. In der That ist es mir niemals gelungen, auf die angegebene Weise auch nur die geringste Spur Molybdändioxyd zu erhalten, trotzdem ich den Versuch genau nach der angegebenen Vorschrift mehrere-

---

*) Gazz. chim. ital. **II**, 501.

mal wiederholte. Jedenfalls haben Mauro und Panebianco das im Handel vorkommende, mit Molybdänsäure bezeichnete Product zu ihren Versuchen verwendet, das fast immer 10 bis 15 pC. Verunreinigungen, darunter oft 5 pC. Ammoniak enthält. Bestätigt wird diese Vermuthung durch eine in derselben Abhandlung befindliche Notiz, dafs durch Auflösen von Molybdänsäure in Boraxlösung ein Natriumammoniumtrimolybdat erhalten worden sei. Das Ammoniak dieser Verbindung kann nur von einer Verunreinigung der Molybdänsäure herrühren *).

2) *Molybdänsaures Molybdändioxyd*, Mo_6O_{18} .

Wenn man nach einer der oben angegebenen Methoden nicht Natriumtrimolybdat, sondern Molybdänsäure in freiem Zustande reducirt und dafür Sorge trägt, dafs dieselbe in grossem Ueberschufs vorhanden ist, so erhält man kein Dioxyd; dasselbe verbindet sich dann nämlich mit der Säure zu einem intermediären Oxyd, das von Berlin **) zuerst dargestellt wurde, dessen Zusammensetzung jedoch bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Die beste Methode, um es zu erhalten, ist die ursprünglich von Berlin angegebene: Man erhitzt ein Theil Ammonmolybdat mit 2 Th. Molybdänsäure in einem bedeckten Platintiegel einige Minuten lang über dem Gasgebläse und zieht den Inhalt des Tiegels,

---

*) Die von mir verwendete Molybdänsäure war in folgender Weise gereinigt worden: Das Ammoniummolybdat des Handels wurde zunächst durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, bis sich die Substanz auf dem Platinblech verflüchtigen liess, ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Dann wurde dem Salz durch mehrstündiges Erhitzen in einer Platinschale das Wasser und ein Theil des Ammoniaks entzogen und das Product schliesslich 4 bis 5 Stunden lang in einem schwer schmelzbaren Rohr im Sauerstoffstrom zur dunklen Rothgluth erhitzt. Man erhält so eine von jeder Verunreinigung freie Säure.

) Journ. f. prakt. Chem. **49, 447.

dessen Innenwände und Deckel mit einem violetten pulverförmigen Sublimat bedeckt sind, mit Ammoniak aus. Es resultirt ein violettes glänzendes Pulver, das mit schweren, fast kupferfarbenen Krystallblättchen untermischt ist. Berlin fand darin 69,26 pC. Molybdän, was sehr gut auf Mo_3O_8 stimmt, weshalb in den Lehrbüchern auch diese Formel für das Oxyd angegeben ist. Später wies jedoch Uhrlaub*) nach, daß das Product nicht unerhebliche Mengen von Stickstoff enthält und es war daher zu vermuthen, daß das reine Oxyd einen größeren Molybdängehalt zeigen würde, um so mehr, als man bei der von Berlin angewandten Methode zur Bestimmung des Molybdäns, Oxydation im offenen Tiegel zu Molybdänsäure, wegen der Flüchtigkeit der letzteren fast immer Verluste erleidet.

Zunächst war mein Bestreben darauf gerichtet, eine stickstofffreie Verbindung zu erhalten; dies wurde erreicht durch Behandeln mit Salzsäure. Das nach dem Auslaugen mit Ammoniak zurückbleibende Product wurde fein zerrieben und wiederholt mit ganz concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis sich diese nicht im mindesten mehr gelb färbte; die Molybdänstickstoffverbindungen, deren Auftreten übrigens nicht immer beobachtet wurde, lösen sich nämlich mit dieser Farbe in der Salzsäure. Der Rückstand erwies sich als gänzlich frei von Stickstoff; es konnte nach keiner der üblichen Methoden solcher darin nachgewiesen werden; zum Ueberflufs wurden noch circa 2 g der Substanz im schwer schmelzbaren Rohr im Wasserstoffstrom geglüht und das entweichende Gas durch mit Cochenille schwach gefärbtes Wasser geleitet; es war keine Farbenveränderung wahrzunehmen, ein Zeichen daß Ammoniak, welches bei Gegenwart

---

*) Pogg. Ann. **101**, 605.

einer Molybdänstickstoffverbindung hätte entstehen müssen, sich nicht entwickelte.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns in diesem Oxyd ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe schon bei dunkler Rothgluth sich zum Theil verflüchtigt; als versucht wurde, es auf die gewöhnliche Weise durch Reduction mit Wasserstoff im Platintiegel zu bestimmen, wurden fast immer Verluste erlitten, indem ein Theil verdampfte und mit dem Wasserstoff an den Stellen, an denen derselbe aus dem Tiegel strömte, mit gelbrother Flamme zu Molybdänsäure verbrannte. Wurde dann der Versuch unterbrochen, so waren die inneren Wandungen des Tiegels mit einem aus dem unveränderten Oxyde bestehenden Sublimat bedeckt. Um ein genaues Resultat zu erhalten, darf man die Temperatur nur ganz allmählich steigern; am besten setzt man den Platintiegel, in dem die Reduction vorgenommen wird, in einen größeren mit Magnesiumoxyd gefüllten, erhitzt den Boden des letzteren dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang zur dunkelsten Rothgluth und steigert die Temperatur ganz allmählich bis zur beginnenden Weißgluth. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren folgende :

	Angewandte Substanz	Gef. Mo	pC. Mo	Mittel	Ber. für Mo_6O_{18}
1.	0,2506 g	0,1785 g	71,23	71,33 pC.	71,43 pC.
2.	0,5304 g	0,3775 g	71,17		
3.	0,2619 g	0,1875 g	71,59		

In einer zweiten und dritten, neu dargestellten Portion wurde das Molybdän durch Titiren mit Kaliumpermanganat bestimmt; es wurde zu diesem Zweck die Substanz in einem langhalsigen Kölbchen mit Königswasser oxydirt, durch längeres Kochen das freie Chlor entfernt und auf die bekannte Weise reducirt und titirt.

II. Portion.

1 cbcm KMnO_4 -Lösung entsprach 0,0008816 g O.

Angewandte Substanz	Gebrauchte cbcm KMnO_4	pC. Mo	Mittel	Berechnet für Mo_5O_{12}
0,2551 g	51,6	71,23	71,15 pC.	71,43 pC.
0,1816 g	36,6	71,07		

III. Portion.

1 cbcm KMnO_4 -Lösung entsprach 0,0008595 g O.

Angewandte Substanz	Verbrauchte cbcm KMnO_4	pC. Mo	Mittel	Berechnet für Mo_5O_{12}
0,2088 g	43,5	71,62	71,33 pC.	71,43 pC.
0,2239 g	46,1	71,36		
0,2120 g	44,0	71,36		
0,2810 g	58,0	70,96		
0,2087 g	43,5	71,67		
0,2944 g	61,3	71,58		

In beiden Portionen wurde sodann noch der Sauerstoffgehalt nach der auf Seite 113 beschriebenen Methode direct ermittelt. Es ergaben sich dabei folgende Resultate :

	Angewandte Substanz	Erhalten H_2O	pC. O	Mittel	Berechnet für Mo_5O_{12}
II.	0,2743 g	0,0880 g	28,52	28,52 pC.	28,57 pC.
III.	0,2623 g	0,0841 g	28,50		
	0,2252 g	0,0723 g	28,54		

Diese Analysen, welche zu gleicher Zeit zu dem Zweck gemacht wurden, die Anwendbarkeit der Methoden auf die zu untersuchenden Körper zu prüfen, liefern übereinstimmend das Resultat, daß dem vorliegenden Oxyd die Formel Mo_5O_{12} zukommt. Es ist dies hauptsächlich deshalb von Interesse, weil dadurch die Behauptung Blomstrand's*), daß dem Uranpfecherz die Formel U_5O_{12} zukommt, eine Stütze erhält; bekanntlich ist dies kürzlich von Rammelsberg**) wieder bestritten worden.

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 29, 191.

**) Sitzungsber. der königl. preufs. Acad. der Wissenach. 1885, 97.

Blomstrand betrachtet das genannte Mineral als ein Derivat der sechsbasischen Uransäure, UO_6H_6 , die er Orthouransäure nennt; der Wasserstoff in derselben ist durch vierwerthiges Uran ersetzt. Für das Mo_5O_{12} ist diese Constitution durch seine Entstehungsweise vollkommen erwiesen; sie dürfte am besten durch die folgende Formel veranschaulicht werden :

Was das Verhalten des Körpers gegen die Reagentien betrifft, so sei darüber Folgendes bemerkt : er wird nicht angegriffen beim Kochen mit Alkalien, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich beim Erwärmen zu einer schön grün gefärbten Flüssigkeit, die sich jedoch unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht höher oxydirt, zuerst blau und dann farblos wird. Das Gleiche beobachtet man, wenn das Mo_5O_{12} mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° erhitzt wird; nach mehrstündiger Einwirkung ist der Inhalt gewöhnlich blafsblau oder farblos und beim Oeffnen des Rohres entweichen ziemlich bedeutende Mengen von Schwefeldioxyd.

Salpetersäure oxydirt rasch zu Molybdänsäure, die sich unlöslich abscheidet; ebenso Königswasser und Chlorwasser unter gleichzeitiger Lösung. Bei mehrtägigem Stehen mit lufthaltigem Wasser findet ebenfalls eine geringe Oxydation statt, die sich durch Blaufärbung der überstehenden Flüssigkeit anzeigt.

Beim Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat findet eine starke Gas- (jedenfalls Wasserstoff-) Entwicklung statt und es entsteht Kaliummolybdat.

Nach Wöhler und Buff*) kann dasselbe Oxyd auch noch durch Elektrolyse geschmolzener Molybdänsäure erhalten werden. Ich kann dies jedoch nicht bestätigen, da meine in der Richtung angestellten Versuche vollkommen resultatlos blieben. Dieselben wurden in der von den genannten Autoren angegebenen Weise ausgeführt und mehrfach variirt und wiederholt; doch wurde niemals das Auftreten auch nur der geringsten Menge von Mo_5O_{12} beobachtet. Wahrscheinlich liegt der Angabe derselbe Irrthum zu Grunde wie den Versuchen von Mauro und Panebianco, nämlich der, daß die angewandte Molybdänsäure nicht vollständig frei von Ammoniak war und dieses beim Schmelzen die Reduction zu Mo_5O_{12} bewirkte; jedenfalls entsteht bei der Elektrolyse reiner Molybdänsäure dieser Körper nicht. Die Masse färbt sich zwar ziemlich dunkel; einigemal wurde auch das Auftreten einer geringen Menge kleiner nadelförmiger Krystalle beobachtet; von einer Untersuchung derselben mußte jedoch abgesehen werden, da es nicht gelang, sie in größerer Menge zu erhalten und außerdem beim Behandeln mit Alkalien eine langsame Lösung eintrat.

3) *Einwirkung reducirender Gase auf Molybdänsäure.*

Durch längeres Glühen der Molybdänsäure im Wasserstoff- und Ammoniakgasstrom wird dieselbe bekanntlich zu Metall reducirt; im letzteren Fall entstehen vorher stickstoffhaltige Körper, die von Uhrlaub**) und Tuttle***)

---

*) Diese Annalen **110**, 275.

**) a. a. O.

***) Diese Annalen **101**, 285.

untersucht worden sind. Bei Einwirkung des Wasserstoffs soll bei gelindem, nicht zu lange andauerndem Erhitzen Molybdändioxyd erhalten werden können; Rose hatte darauf sogar eine quantitative Bestimmungsmethode des Molybdäns begründet; doch wurde durch Rammelsberg bewiesen, daß ein Product von constanter Zusammensetzung so nicht erhalten werden kann, da die Reduction gleichmäfsig bis zum Metall fortschreitet.

Ich habe nun die Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Molybdänsäure untersucht und gefunden, daß dieses in derselben Weise wirkt wie Wasserstoff. Zuerst entstehen violett gefärbte Körper; im ersten Stadium wahrscheinlich Mo_3O_{12} , dann MoO_2 ; bei längerer Einwirkung findet Reduction zu Metall statt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß reine Molybdänsäure im schwer schmelzbaren Glasrohr im Kohlenoxydstrom geglüht wurde. Jede der angeführten Analysen entspricht einer anderen Portion; die drei ersten Producte wurden erhalten durch circa $\frac{1}{4}$ stündige Einwirkung auf 1 g Molybdänsäure; dann wurden circa 6 g im Rohr zu einer gleichmäfsigen dünnen Schicht ausgebreitet und nach 1-, $1\frac{1}{2}$ - und 3 stündiger Einwirkung eine Portion herausgenommen und analysirt, Nr. 4 bis 6 geben die erhaltenen Resultate. Nach 10 stündigem Glühen war die Masse homogen grau gefärbt und die Reduction vollendet.

	Angewandte Substanz	Erhalten Mo	pC.
1.	0,2440 g	0,1695 g	69,50
2.	0,3062 g	0,2160 g	70,06
3.	0,2576 g	0,1798 g	69,80
4.	0,1408 g	0,1027 g	72,94
5.	0,1832 g	0,1366 g	74,56
6.	0,2335 g	0,1936 g	82,914

Zum Schlufs sei noch bemerkt, daß beim Glühen im

Stickoxydgasstrom die Molybdänsäure nicht reducirt wird, sondern unveränderlich sublimirt.

II. Wasserlösliche, intermediäre Oxyde des Molybdäns.

Es finden sich in den Lehrbüchern zwei derartige Verbindungen angeführt, nämlich das blaue und das olivengrüne Oxyd. Ersteres ist ein wohl charakterisirter, ziemlich beständiger Körper, dem die Formel Mo_3O_8 zukommt; dagegen ist das letztere, wenn es überhaupt als chemische Verbindung betrachtet werden kann, so unbeständig, dafs es nicht möglich ist, eine genaue Analyse desselben auszuführen. Indessen habe ich durch Behandeln von Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure grüne Lösungen erhalten, in denen das erstere als Mo_5O_{12} enthalten zu sein scheint, wie aus meinen später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht. Beide Körper wurden einer genauen Untersuchung unterworfen und beginne ich mit einer Beschreibung der Versuche, die angestellt wurden, um die Zusammensetzung des blauen Oxyds endgültig festzustellen.

1) *Blaues Oxyd Mo_3O_8 .*

Dasselbe bildet sich fast immer zuerst beim Behandeln in Lösung befindlicher Molybdänsäure mit reducirenden Agentien. So entsteht es beim Kochen derselben mit Traubenzucker, bei der Einwirkung von Zinnchlorür, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Bei längerer Einwirkung oder beim Erwärmen findet gewöhnlich weitere Reduction statt und es resultiren grüne oder braune Lösungen. Bei der Oxydation niederer Sauerstoffverbindungen ist das blaue Oxyd immer das letzte Product vor der Molybdänsäure; so löst sich das Dioxyd in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Kochen oder Stehen an der Luft in blau und dann in farblos übergeht. Man kann schon daraus den Schluss ziehen,

dafs es das säurereichste von den molybdänsauren Molybdänoxyden ist, Berzelius *) hielt es demgemäfs auch für ein stark saures Salz und gab ihm die Formel $\text{Mo}_5\text{O}_{14} = 4\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2$. Diese wurde später von Rammelsberg **) angefochten; derselbe erklärte sich für $\text{Mo}_3\text{O}_5 = \text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2$; ausserdem finde ich noch in den Lehrbüchern Mo_8O_8 ***) und $\text{Mo}_{17}\text{O}_{48}$ †) angegeben, doch ohne Analysen, die zu diesen Annahmen berechtigen könnten.

Der Grund dieser so sehr von einander abweichenden Angaben liegt einmal in der Ungenauigkeit der bis vor Kurzem benutzten gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns; dann aber auch darin, dafs auf die Art, wie Berzelius und Rammelsberg ihr Oxyd darstellten, ein analysenreines Product nicht erhalten werden kann. Dieselben verfahren nämlich beide in der Weise, dafs sie Molybdäntetrachloridlösung, wie sie durch Auflösen von Molybdändioxydhydrat in Salzsäure und durch nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak erhalten wird, mit einer Lösung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat vermischten und den Niederschlag mit salmiakhaltigem Wasser und dann zur Entfernung des Salmiaks mit Alkohol auswuschen. Dieser Versuch wurde zu öfteren Malen wiederholt, doch konnte nie ein genügend reiner Körper erhalten werden; derselbe enthielt immer Salmiak, welcher sich auch durch fortgesetztes Waschen mit Alkohol nicht entfernen liefs, zuweilen auch mit niedergelassenes Ammoniummolybdat. Erschwert wird die Darstellung des Oxyds noch durch den Umstand, dafs sich dasselbe an der Luft verhältnifsmäfsig leicht zu Molybdänsäure oxydirt.

---

*) Lehrbuch der Chemie, 5 Aufl., 2, 353.

**) Pogg. Ann. 127, 290.

***) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. 2, II, 164.

†) Büchner, Lehrb. d. anorg. Chem. 1871, 744.

Rammelsberg giebt in seiner Abhandlung selbst an, daß auf diesem Weg das Oxyd nicht rein erhalten werden könne; seine Analysen zeigen grofse Abweichungen von über $2\frac{1}{2}$ pC. und ähnliche Differenzen ergaben auch meine Bestimmungen. Eine Modification, die darin bestand, daß statt der Molybdäntetrachloridlösung eine Rhodanmolybdänlösung angewendet wurde, führte auch zu keinem Resultat; ich hoffte, daß das in diesem Falle entstehende Rhodanammonium sich seiner leichteren Löslichkeit in Alkohol wegen besser würde auswaschen lassen, doch resultirten immer ammoniakhaltige Producte.

Es mußte also darauf verzichtet werden, den Körper in fester Form darzustellen und seine Zusammensetzung durch gewichtsanalytische Bestimmung des Molybdäns zu ermitteln; ich griff zu dem Auskunftsmittel, in einer Lösung die Oxydationsstufe nach der auf S. 112 näher beschriebenen Methode festzustellen. Zur Herstellung einer solchen Lösung wurde nicht die Methode von Berzelius benutzt, bei deren Anwendung man immer eine Verunreinigung durch Ammonmolybdat und eine Oxydation zu befürchten hat; es zeigte sich, daß sich das metallische Molybdän in einer Lösung von Molybdänsäure beim Erwärmen glatt zu dem blauen Oxyd löst und wurde dies Verhalten benutzt, um das gewünschte Product frei von störenden Verunreinigungen zu erhalten.

Da ein Zusatz von Schwefelsäure nicht schadet, so wurde zu den Versuchen die leicht rein darstellbare, von Schultz-Sellak *) entdeckte Molybdänschwefelsäure, MoO_3SO_3 , verwendet. Man erhält sie nach meinen Erfahrungen am besten, indem man in siedend heißer concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren Molybdänsäure in kleinen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 14.

Portionen einträgt, so lange noch Lösung stattfindet; nach dem Erkalten scheidet sich die Molybdänschwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen, anscheinend sechseitigen Säulen, ab, die von der überstehenden Flüssigkeit möglichst getrennt und schnell mit Alkohol und Aether gewaschen werden. Dieselben sind sehr zerfließlich an der Luft und lösen sich mit der größten Leichtigkeit in Wasser; die Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Molybdänmetall sofort intensiv blau.

1. Versuch. Ungefähr 1 g Molybdänschwefelsäure wurde in Wasser gelöst, über 2 g metallischem Molybdän in einer Platinschale auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft, nochmals mit Wasser übergossen und von neuem eingedampft. Der extractartige Rückstand wurde dann mit ausgekochtem und in einer Kohlendioxydatmosphäre abgekühltem Wasser ausgezogen, schnell filtrirt und in der angedeuteten Weise titirt.

1 cbcm Permanganatlösung entsprach ungefähr 0,0009 g Sauerstoff.

Zur Oxydation von 20 cbcm Lösung wurden gebraucht 4,9; nach der Reduction mit Zink und Salzsäure 23,8 cbcm.

Daraus berechnet sich ein Molybdängehalt von 69,04 pC.

Der Rest der Lösung wurde eine Viertelstunde mit metallischem Molybdän gekocht und dabei, um eine Oxydation zu vermeiden, Kohlendioxyd durch das Kölbchen geleitet. Die Oxydationsstufe der Verbindung war dieselbe geblieben; es wurden beim Titiren gebraucht 6,7 und 33,1 cbcm Permanganatlösung, woraus sich ein Molybdängehalt von 68,99 pC. berechnet.

Eine zweite, auf dieselbe Art wie die erste dargestellte Portion ergab dasselbe Resultat; gebraucht 6,3 und 31,5 cbcm; Molybdängehalt 68,97 pC.

Es wurden also gefunden im Mittel 69,00 pC. Mo, während

sich für Mo_3O_8 69,23 pC. berechnen; damit dürfte erwiesen sein, daß dem blauen Oxyd diese Formel zukommt.

Um zu constatiren, ob die so erhaltene Lösung sich leicht an der Luft verändert, wurde sie mit lufthaltigem Wasser verdünnt und öfter geschüttelt, nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen ergab die Analyse einen Molybdängehalt von 68,67 pC.; es hatte also in der That eine Oxydation stattgefunden. Dies erklärt auch den Umstand, daß die Analysen durchschnittlich einen Mindergehalt von 0,2 pC. Molybdän ergaben, da sich die Luft bei Herstellung der zu untersuchenden Lösungen nicht vollständig ausschließen liefs.

Von Alkalien wird der Körper in der Weise zersetzt, daß sich das entsprechende Molybdat bildet, während Dioxhydrat sich abscheidet. Mit Säuren scheint er Verbindungen einzugehen; verdampft man die nach der oben beschriebenen Methode dargestellte schwefelsäurehaltige Lösung zur Trockne, so löst sich der Rückstand vollständig in Alkohol auf, was bekanntlich das reine blaue Oxyd nicht thut; aus dieser Lösung fällt ein Gemisch von 10 Th. Aether mit 1 Th. Amylalkohol einen sehr voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich mit Aether auswaschen und im Vacuumexsiccator trocknen läßt. Es resultirt eine extractartige spröde Masse, die immer organische Substanzen (wohl Aethyl- und Amylschwefelsäure) enthält; beim Erhitzen verwandelt sie sich unter lebhafter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Molybdänsäure.

Da das blaue Oxyd so leicht aus der Molybdänsäure entsteht, so ist zu vermuthen, daß dasselbe sich unter günstigen Bedingungen auch zuweilen in der Natur bildet. In der That beschreibt Höfer *) unter dem Namen Ilsemannit ein Zersetzungsproduct des Wulfenits, das nach allen Eigenschaften aus Mo_3O_8 besteht. Die Formel dieses Minerals ist demgemäfs zu verändern; Höfer giebt Mo_5O_{14} an.

---

*) Jahresber. f. Mineral. f. 1871, 566.

Was das sogenannte olivengrüne Oxyd betrifft, so konnte ich kein Product von constanter Zusammensetzung nach den in der Literatur angegebenen Methoden erhalten. Berzelius, der einzige, der sich mit demselben beschäftigte, hat keine Analyse ausgeführt und war auch nicht sicher, ob er es mit einer chemischen Verbindung zu thun habe; er schreibt, nachdem er das blaue Oxyd betrachtet hat: „Die Molybdänsäure *scheint* sich mit dem Oxyd in einem noch größeren Verhältnisse verbinden zu können“ und spricht die Vermuthung aus, daß diesem Körper die Formel Mo_3O_8 zukomme. Dies ist keinesfalls richtig, da, wie ich oben nachgewiesen habe, das blaue Oxyd so zusammengesetzt ist.

Er erhielt nach zwei verschiedenen Methoden grün gefärbte Körper. Die erste bestand darin, daß „aus einer salzhaltigen Lösung des blauen Oxyds, welche Molybdänoxyd im Ueberschuß enthielt, dieses mit caustischem Ammoniak gefällt wurde.“ Es entstand auf diese Weise ein schmutziggrüner Niederschlag, aus dem reines Wasser das blaue Oxyd auszog, während Dioxydhydrat zurückblieb.

Bei der Wiederholung des Versuchs zeigte es sich zunächst, daß die Farbe des entstehenden Körpers eine wechselnde ist; war viel blaues Oxyd vorhanden, so wurde die Lösung und der Niederschlag schön blaugrün, während bei Vorherrschen der gelbbraunen Dioxydlösung schmutzig-olivengrüne Fällungen entstanden. Ausgekochtes Wasser löste in allen Fällen nicht mit rein blauer, sondern mit blaugrüner Farbe; zuweilen blieb etwas Molybdändioxydhydrat zurück. Die blaugüne Lösung wurde beim Schütteln an der Luft schon nach wenigen Minuten blau. Aus diesen Beobachtungen scheint mir zu folgen, daß der von Berzelius erhaltene Niederschlag nichts als ein Gemisch des blauen Oxyds mit dem gelbbraunen Molybdändioxydhydrat war; ein Product

von constanter Zusammensetzung läßt sich auf die Weise jedenfalls nicht erhalten.

Es will dann ferner Berzelius durch Digeriren eines Gemenges von Molybdänsäure und Molybdänmetall zuerst eine blaue, dann eine grüne Lösung erhalten haben, von der er ebenfalls vermuthet, daß sie das von ihm für Mo_3O_8 gehaltene Oxyd enthalte. Es ist nun schon oben gezeigt worden, daß durch länger fortgesetztes Behandeln von Molybdänsäure mit Metall das blaue Oxyd erhalten wird und daß sich die Zusammensetzung desselben auch beim Kochen mit metallischem Molybdän nicht verändert. Ebensowenig konnte ich eine Farbenveränderung beobachten, wenn eine Lösung des blauen Oxyds, die in 100 cbcm ungefähr $\frac{1}{2}$ g Mo_3O_8 enthielt, mehrere Tage in verschlossenem Gefäße mit Molybdän stehen gelassen wurde. Dagegen tritt Grünfärbung ein, wenn man einige Tropfen Ammoniak zusetzt, da in diesem Falle ein Theil des blauen Oxyds in Dioxydhydrat und Säure zerlegt wird.

Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf metallisches Molybdän.

Vor einigen Jahren wurde von von der Pfordten *) darauf hingewiesen, daß sich beim Erwärmen von Molybdänmetall mit concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung bildet, entgegen den Angaben früherer Autoren, welche behaupten, auf diese Weise braune Lösung erhalten zu haben. Von der Pfordten vermuthet, daß dieselbe Sesquioxyd enthalte, während ich im Handbuch von Gmelin die Notiz finde, daß bei Anwendung von wenig Schwefelsäure Dioxyd, bei einem Ueberschuß derselben aber blaues Oxyd entstehe.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 732.

Die von mir angestellten Untersuchungen über diesen Punkt lieferten folgende Resultate :

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure tritt bei circa 160° eine schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd ein; es entsteht eine grasgrün gefärbte Lösung, die bei stärkerer Concentration einen Stich ins Bräunliche zeigt und eine schön olivengrüne Farbe annimmt. Diese bleibt, so lange noch Molybdän vorhanden ist, vorausgesetzt, daß man die Temperatur nicht zu hoch steigert; ist alles Metall gelöst oder erhitzt man bis nahe zum Siedepunkt der Schwefelsäure, so wird die Lösung vorübergehend blau und dann farblos; das Endproduct der Reaction ist also Molybdänsäure.

Uebergießt man in einem Proberöhrchen eine Messerspitze Molybdän mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so findet eine lebhafte Reaction statt; unter Entwicklung von Schwefeldioxyd entsteht das blaue Oxyd, das sich jedoch sehr bald in Molybdänsäure verwandelt.

Was jene grüne Lösung betrifft, so schien es mir nach allen ihren Eigenschaften am wahrscheinlichsten, daß sie das Molybdän als Dioxyd enthält. Beim Verdünnen mit Wasser färbt es sich braun; versetzt man die braune Lösung mit concentrirter Salzsäure, so tritt die ursprünglich grüne Farbe wieder auf. Alkalien fällen daraus rostbraunes Molybdändioxydhydrat.

Die angestellten Analysen zeigten jedoch, daß niemals Dioxyd, sondern immer eine weit sauerstoffreichere Verbindung sich in der Lösung befindet. Es wurde in folgender Weise verfahren. Circa 2 g Molybdän wurden in einem Kölbchen mit 20 cem concentrirter Schwefelsäure übergossen und unter häufigem Schütteln vorsichtig mit der bewegten Flamme erwärmt; dabei muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Temperatur nie höher steigt, als nöthig ist, um die Reaction im Gange zu erhalten; wird die

Entwicklung von Schwefeldioxyd lebhafter, so muß man die Flamme für kurze Zeit entfernen. Als ungefähr die Hälfte des Molybdäns gelöst war, was nach 2 bis 3 Stunden der Fall ist, wurde die Operation unterbrochen; natürlich war während der ganzen Zeit, um eine Oxydation durch die Luft zu vermeiden, Kohlendioxyd durch das Kölbchen geleitet worden. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 150 ccm ausgekochtes, in einem Kohlendioxydstrom erkaltetes Wasser gegossen, die Mischung schnell, ebenfalls unter Abschlufs der Luft abgekühlt, dann filtrirt und die Oxydationsstufe in der Weise festgestellt, wie dies beim blauen Oxyd geschah.

Im Ganzen wurden vier Portionen dargestellt, bei deren Analyse sich folgende Resultate ergaben :

	gebraucht ccm KMnO_4 -Lösung zur Oxydation	nach der Reduction	pC. Mo
I.	4,35	11,65	71,09
II.	15,2	43,6	70,80
	15,3	43,9	
	15,3	43,4	
III.	12,7	29,9	71,87
	12,8	29,9	
	13,0	29,8	
IV.	12,3	32,0	71,22.
	12,3	32,1	
	12,2	32,0	

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 71,25 pC. und würde gut auf Mo_5O_{12} mit 71,43 pC. passen; doch befindet sich das Molybdän, wie man sieht, meist nur annähernd in dieser Oxydationsstufe in Lösung; manchmal ist circa $\frac{1}{2}$ pC. Sauerstoff zuviel oder zu wenig vorhanden. Wahrscheinlich hat man sich den Vorgang folgendermaßen zu erklären : Zunächst entsteht Dioxyd, welches sich jedoch bei einer um wenig höheren Temperatur zu Molybdänsäure oxydirt. Diese verbindet sich mit dem überschüssigen Dioxyd zu dem be-

ständigeren Mo_5O_{12} , das bei weiterer Steigerung der Temperatur, immer unter Entwicklung von schwelliger Säure, zuerst in Mo_3O_8 und dann in Molybdänsäure verwandelt wird.

Das auf trockenem Weg erhaltene Mo_5O_{12} löst sich, wie schon früher mitgetheilt wurde, ebenfalls mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung zeigt dieselben Eigenschaften, wie die mit Molybdänmetall erhaltene, doch läßt sich leider die Oxydationsstufe der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Verbindung nicht feststellen, da es unmöglich ist, eine gröfsere Portion des Mo_5O_{12} in Lösung zu bringen, ohne dafs eine Oxydation unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eintritt. In dieser Hinsicht weicht das Verhalten des Molybdäns in bemerkenswerther Weise von dem des Urans ab; bekanntlich lösen sich niedere Oxyde dieses Metalls unverändert in concentrirter Schwefelsäure und wird dies Verhalten benutzt, um die Oxydationsstufe solcher Körper durch Titiren mit Kaliumpermanganat festzustellen. Die entsprechenden Molybdänverbindungen dagegen entziehen der Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs und oxydiren sich zu Molybdänsäure; es zeigt also das Molybdändioxyd eine gröfsere Neigung, sich in das Trioxyd zu verwandeln, als das Urandioxyd.

Im Uebrigen haben jedoch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche eine gute Uebereinstimmung zwischen dem Uran und Molybdän ergeben. Zimmermann hat in seinen letzten Arbeiten nachgewiesen, dafs ein Oxyd von der Formel U_2O_6 nicht existirt; ebenso ergaben meine Untersuchungen das Resultat, dafs den bisher für Mo_3O_8 gehaltenen Körpern diese Formel nicht zukommt. Dem Uranpecherz, für das durch die von Blomstrand zusammengestellten Analysen die Formel U_3O_{12} sehr wahrscheinlich gemacht ist, entspricht das Mo_5O_{12} , während das auf künstlichem Weg so leicht zu

erhaltende Uranoxydoxydul U_3O_8 in dem blauen Molybdänoxyd sein Analogon findet.

Leider sind uns die entsprechenden Wolframverbindungen nur sehr oberflächlich bekannt und wäre eine genaue Untersuchung derselben wünschenswerth.

III. Verbindungen des Molybdändioxyds mit Basen.

Es ist oben mitgetheilt worden, dafs beim Reduciren von Natriumtrimolybdat mit Zink ein Product neben dem Molybdändioxyd entsteht, das eine salzartige Verbindung desselben mit Zinkoxyd darstellt. Um dieselbe in reinem Zustande zu gewinnen, verfährt man am besten in folgender Weise :

Circa 10 g Natriumtrimolybdat werden in einem Porcellantiegel zum Schmelzen gebracht, 3 g reines Zink in kleinen Stücken eingetragen, dann die Schmelze mit einer Schichte Zinkoxyd bedeckt und noch ungefähr eine Stunde lang bei bedecktem Tiegel mit dem gewöhnlichen Brenner erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und der Kuchen, den man nicht zerreiben darf, durch längeres abwechselndes Kochen mit concentrirter Salzsäure und Kalilauge von dem unveränderten Zink und Natriummolybdat befreit. Es resultirt dann ein Gemisch von gröfseren Molybdändioxydkryställchen mit einer sehr feinpulverigen Substanz, an der man auch unter dem Mikroskop keine Anzeichen von Krystallisation entdecken kann. Von letzterer kann man schon durch einmaliges Abschlämmen einen Theil in völlig reinem Zustande erhalten; man rührt in Wasser auf und giefst nach kurzem Stehen die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatze ab. Dieselbe enthält den gewünschten Körper suspendirt; man läfst absitzen, was gewöhnlich circa 24 Stunden dauert und trocknet das Product bei 100° .

Es stellt ein dunkelgraues Pulver mit einem deutlichen Stich ins Grünliche dar; bei der qualitativen Analyse konnte

nur Zink und Molybdän, jedoch keine Spur von Natrium nachgewiesen werden. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, ein Beweis, daß es das Molybdän nicht als Säure enthält; auch würde Zinkmolybdat eine weißse Farbe besitzen. Königswasser löst es leicht auf, Salpetersäure oxydirt unter Abscheidung von Molybdänsäure. Kochende Alkalien und Salzsäure verändern es gar nicht. Beim Erhitzen an der Luft tritt zunächst Oxydation ein, dann entweicht Molybdänsäure und es bleibt eine geschmolzene Masse, aus Zinkmolybdat bestehend, zurück.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Substanz in heißem Königswasser gelöst und das Molybdän in der bekannten Weise mit Kaliumpermanganat titrirt. Um das Zink vom Molybdän zu trennen, übersättigt man am besten die Lösung mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff ein; ersteres fällt dann vollständig als Schwefelzink aus, während das Molybdän als Ammoniumsulfomolybdat in Lösung bleibt. Man läßt 24 Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus; der Niederschlag wurde dann in Salzsäure gelöst und das Zinkoxyd in der bekannten Weise mit Quecksilberoxyd gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

	I.	II.	III.		Mittel
MoO ₃	70,72	69,85	69,64	70,06	70,06
ZnO	—	—	29,88	29,97	29,92
					99,98.

Dividirt man diese Mittelwerthe durch die respectiven Molekulargewichte von Molybdändioxyd und Zinkoxyd, so erhält man 0,548 : 0,37, was fast genau dem Verhältnisse 3 : 2 entspricht; der Körper enthält also auf 3 Mol. Molybdändioxyd 2 Mol. Zinkoxyd und hat die Formel $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

	Berechnet für $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	Gefunden
MoO ₃	70,33	70,06
ZnO	29,67	29,92.

Es leitet sich dies Salz von dem hypothetischen Hydrat des Molybdändioxyds $H_4Mo_3O_8$ ab, was insofern von Interesse ist, als der Feldspath, das häufigste Silicat, welches jedenfalls auch bei hoher Temperatur entstanden ist, als Derivat des entsprechenden Hydrats der Kieselsäure $H_4Si_3O_8$ zu betrachten ist. Bedenkt man ferner, daß das Molybdändioxyd in seiner Krystallform die größte Aehnlichkeit mit dem Rutil, Zirkon und Zinnerz zeigt, so ergibt sich eine bemerkenswerthe Analogie zwischen diesem Körper und den entsprechenden Oxyden der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

Auch mit dem Magnesiumoxyd geht das Molybdändioxyd eine Verbindung ein, die dem oben beschriebenen Zinksalz ganz analog zusammengesetzt ist und dieselben Eigenschaften besitzt.

Trägt man Magnesiummetall in kleinen Stücken in geschmolzenes Natriumtrimolybdat ein, so überzieht es sich zunächst oberflächlich mit Molybdändioxyd, ohne daß eine weitere Einwirkung stattfindet; erhitzt man jedoch den Tiegel zur Rothgluth, so tritt plötzlich eine äußerst heftige Reaction ein; der Inhalt wird gewöhnlich unter lebhaftem Funken-sprühen vollständig herausgeschleudert und verwandelt sich in eine graue, poröse Masse, in der sich Molybdändioxyd-kryställchen erkennen lassen. Dieses Product wurde zerrieben, mit dem gleichen Gewicht Natriumtrimolybdat und etwas Magnesiumoxyd vermischt und noch eine Stunde lang im bedeckten Tiegel über dem Gasgebläse erhitzt. Nach dem Ausziehen der Schmelze mit Kalilauge und Salzsäure resultirt ein graues krystallinisches Pulver, das sich vom Molybdändioxyd nur durch seine Farbe unterscheidet; während dies blauviolett ist, besitzt die Magnesiumverbindung eine reine graue Farbe.

Leider konnte sie in ganz reinem Zustande nicht gewonnen werden, da bei der hohen Temperatur, die nöthig

ist, damit sich das Molybdändioxyd vollständig mit dem Magnesiumoxyd verbindet, immer Thonerde aus dem Tiegel von ihr aufgenommen wird. Die Analyse von zwei getrennt dargestellten Portionen ergab Folgendes :

	Berechnet für $Mg_3Mo_2O_8$	Gefunden		
		I.	II.	
MoO_3	81,76	82,78	81,36	81,60
MgO	17,24	15,83	16,30	16,69
Al_2O_3	—	1,33	0,71	0,72.

Wie man sieht, enthielten die analysirten Substanzen etwas zuviel Molybdändioxyd im Verhältnifs zum Magnesiumoxyd und scheint also die Thonerde in Verbindung mit ersterem darin enthalten zu sein. Doch läßt sich aus ihnen mit Bestimmtheit der Schlufs ziehen, dafs die Verbindung die beiden Oxyde im Verhältnifs 2 : 3 enthält und dafs sie also ihrer Zusammensetzung nach der Zinkverbindung analog ist.

Synthetische Versuche mit dem Acetessigester:

von *Ludwig Knorr*.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingelaufen den 27. December 1886.)

Hierzu Tafel I (Tabelle).

III. Mittheilung :

Ueberführung des Acetessigesters in Pyrazolderivate.

Unter dem Namen Pyrazolderivate habe ich vor einiger Zeit mit den Herren Blank und Jödicke in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. einige Repräsentanten einer neuen Körperklasse beschrieben *), die sich von einer gemeinsamen Muttersubstanz dem Pyrazol ableiten. Das Pyrazol steht in derselben

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 311, 931, 2256.